

ИОНООБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО СИЛИКАГЕЛЯ ПО ИОНАМ Na и K

К. С. АБАДЖЯН, Ш. С. ХАЧКАВАНКЦЯН, Н. Р. ВАСИЛЯН и А. Е. ШАМАМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Изучен ионообмен катионов Na и K в щелочной среде на аморфном силикагеле, имеющем удельную поверхность 428 м²/г по криптону.

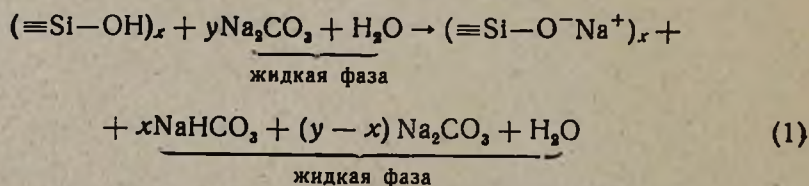
Показано, что в результате замещения водородов гидроксильных групп силикагеля катионами Na и K из раствора Na₂CO₃ или K₂CO₃ изменяются молярные соотношения $\frac{CO_2}{R_2O}$.

Установлено, что ионообменная емкость силикагеля, осажденного из раствора девятиводного метасиликата натрия путем карбонизации углекислым газом, по ионам Na составляет 0,63 мг-экв Na/г SiO₂.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Для определения ионообменной емкости силикагеля по катионам Na и K получен силикагель по способу [1], имеющий удельную поверхность по криптону 428 м²/г [2].

Свежеприготовленный силикагель с влажностью 32,4% и чистотой по иону Na 7·10⁻⁴% в количестве 20 г перемешивался с растворами Na₂CO₃ и K₂CO₃ разной концентрации при соотношении Ж/Т=3. Суспензия взбалтывалась в герметично закрытом полиэтиленовом сосуде в термостате при 50° в течение 8—10 мин. (достаточная продолжительность для достижения равновесия по реакции (1)).



После опыта суспензия фильтровалась. В фильтрате определялись Na₂O (или K₂O при добавлении K₂CO₃) и молярные соотношения $\frac{CO_2}{R_2O}$.

Обозначая молярное соотношение $\frac{CO_2}{R_2O}$ в жидкой фазе суспензии в начальный момент реакции — K₀, а после равновесия — K (независимо от объема жидкости), получим

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}} = K_0 = 1$$

поскольку

$$\text{CO}_2 = \text{R}_2\text{O} = y \quad \text{и} \quad K = \frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}'}$$

Принимая, что в ионообменном осадке ($\equiv \text{Si}-\text{ONa}$) физическая адсорбция CO_2 (в слабом растворе R_2CO_3) равна нулю, т. е.

$$\text{CO}_2' = \text{CO}_2 = y \quad \text{и} \quad \text{R}_2\text{O}' = y - \frac{x}{2}$$

получим

$$K = \frac{y}{y - \frac{x}{2}} \quad (2)$$

где K — мольное соотношение $\frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате; x — количество R_2HCO_3 , образующегося в суспензии после равновесия, z -эка (x эквивалентно ионообменному количеству Na и K); y — количество R_2CO_3 , добавляемого в суспензию, моли.

По формуле (2) при $y = x$, $K = 2$, т. е. при добавлении количеств Na или K , эквивалентных гидроксильным группам силикагеля, мольное соотношение $\frac{\text{CO}_2'}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате должно равняться 2 (и при $y < x$), при остальных же условиях, т. е. $y > x$, K принимает значение

$$1 < K < 2.$$

Для определения величины x , преобразуя формулу (2), получаем

$$y = \frac{x \cdot K}{2(K - 1)} \quad (2)$$

Согласно уравнению (3), зависимость y от $\frac{K}{2(K-1)}$ должна иметь вид прямой линии с наклоном x , т. к. ионообменная емкость — постоянная величина.

В табл. 1 приведены результаты опытов ионообмена Na и K на силикагеле.

Как видно из табл. 1, при добавлении к силикагелю (13,5 г) Na_2CO_3 (K_2CO_3) до $8,84 \cdot 10^{-3}$ молей K остается постоянным и соотношение $\frac{K}{2(K-1)}$ равно 1.

При добавлении Na_2CO_3 (K_2CO_3) в количестве больше гидроксильных групп силикагеля опытные данные не совмещаются с прямой

линией ($\lg \alpha = x$ рис. 1), что указывает на наличие адсорбции Na_2CO_3 (K_2CO_3) на осадке ($\equiv \text{Si}-\text{ONa}$)_x.

Таблица 1

Концентрация Na_2CO_3 (K_2CO_3) в суспензии, моль/л	Количество Na_2O (K_2O) в суспензии $y \cdot 10^3$, моли	Мольные соотношения $\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}}$ в фильтрате		Значения $\frac{K}{2(K-1)}$ для фильтрата	
		$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
0,36	12,24	1,81	1,81	1,12	1,12
0,34	11,56	1,87	1,91	1,075	1,05
0,32	10,88	1,90	1,92	1,05	1,04
0,30	10,20	1,91	1,93	1,05	1,04
0,28	9,52	1,93	1,95	1,04	1,02
0,26	8,84	2,00	2,00	1,00	1,00
0,24	8,16	2,00	2,00	1,00	1,00
0,20	6,80	2,00	2,60	1,00	1,00

Если принять в качестве эквивалентного количества к гидроксильным группам силикагеля предельное значение $x = 8,84 \cdot 10^{-3}$ г-экв (при $\frac{K}{2(K-1)} = 1$), то ионообменная емкость силикагеля (X_m) по Na или K будет определяться по формуле (4)

$$X_m = \frac{X}{m} \quad (4)$$

где X_m — ионообменная емкость силикагеля, г-экв Na^+ или $\text{K}^+ / 2 \cdot \text{SiO}_2$,
 m — вес сухого кремнезема, г.

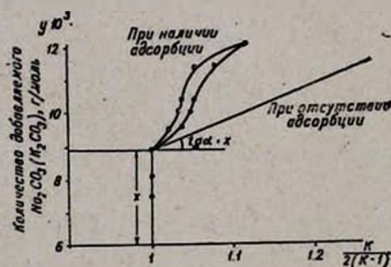
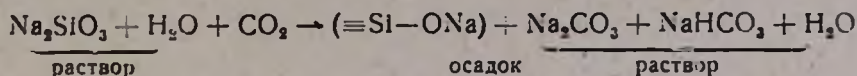


Рис. 1. Зависимость количества добавляемого Na_2CO_3 и K_2CO_3 от $\frac{K}{2(K-1)}$

○ — ионообмен K^+ на силикагеле, ● — ионообмен Na^+ на силикагеле.

Подставляя значения $X = 8,84 \cdot 10^{-3}$ г-экв и $m = 13,5$ г в формулу (4), получаем ионообменную емкость силикагеля по Na и K, равную $0,65 \cdot 10^{-3}$ г-экв Na или $\text{K} / 2 \cdot \text{SiO}_2$.

Для определения ионообменной емкости силикагеля, образующегося при карбонизации раствора девятиводного метасиликата натрия [3] по реакции



свежеполученный осадок, полученный на Опытном заводе ИОНХ, подвергался взмучиванию водой при соотношении $V/J = 2,2$ и 50° .

При концентрации раствора девятиводного метасиликата натрия 2,1 г-моль/л, температуре $55-60^\circ$ и степени карбонизации 110—115% осаждается гелеобразный продукт—полимер ортокремниевой кислоты, водороды гидроксильных групп которого замещаются ионами Na в процессе осаждения по реакции (1). Полимер натриевого силикагеля отделяется от раствора Na_2CO_3 фильтрацией. Получается влажный осадок, в маточнике которого содержится Na_2CO_3 .

В табл. 2 приведены результаты опытов.

Таблица 2

Число последовательных промывок	Состав осадка, %		Влага, %	Концентрация соды в маточнике, %		Состав осадка в пересчете на сухое вещество, %	
	Na_2CO_3	Na^+		опытная	расчетная	Na_2CO_3	Na^+
исх.	11,20	0,810	45,5	19,75	19,75	20,50	1,48
1	5,75	0,825	44,5	11,42	6,16	10,70	1,47
2	3,42	0,830	44,0	7,21	1,93	6,10	1,47
3	3,07	0,855	42,0	6,80	0,61	5,30	1,49
4	2,95	0,835	40,5	6,80	0,19	4,95	1,42
5	2,82	0,840	41,0	6,45	0,06	4,79	1,43
6	2,70	0,860	41,5	6,10	0,019	4,61	1,46

Состав влажного осадка определяется ацидиметрическим способом [4].

В табл. 2 не приведено стопроцентное содержание SiO_2 в осадке ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}^+ + \text{влага}$).

Для определения Na^+ и Na_2CO_3 во влажном осадке навеска в количестве 1,5—2,5 г перемешивалась с 50 мл дистиллированной воды. Суспензия нагревалась до 80° , а после отстаивания титровалась 0,1 н соляной кислотой в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого.

Как видно из табл. 2, концентрация соды в маточнике осадка не соответствует расчетной концентрации соды при последовательной промывке, что указывает на наличие адсорбции Na_2CO_3 на поверхности осадка ($\equiv\text{Si}-\text{ONa}$) [5].

Ионообменная емкость силикагеля по Na^+ постоянная (рис. 2) и составляет $\sim 1,45\%$, что эквивалентно $0,63 \cdot 10^{-3}$ г-экв $\text{Na}/\text{г} \cdot \text{SiO}_2$.

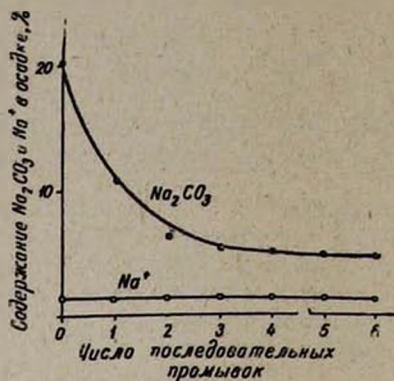


Рис. 2. Зависимость содержания Na_2CO_3 и Na^+ в осадке от числа последовательных промывок.

Уменьшение концентрации соды при последовательной промывке рассчитывается по формуле [6]

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + d} \quad (6)$$

где C_0 — концентрация соды в маточнике на предыдущей стадии, %; C_1 — концентрация соды в маточнике после фильтрации, %; d — отношение количества воды, подаваемой на взмучивание, к количеству воды в осадке, $d = 2,2$.

ՍԻՆՏԵՏԻԿ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՍՏ Na , K ԻՈՆՆԵՐԻ

Կ. Ս. ԱՔԱԶՅԱՆ, Շ. Ս. ԿԱԶԿԱՎԱՆԹՅԱՆ, Ն. Բ. ՎԱՍԻԼՅԱՆ և Ա. Ե. ՇԱՄԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիմնային միջավայրում ամորֆ սիլիկահողի (տեսակարար մակերեսը 428 մ²/գ ըստ կրիպտոնի) իոնափոխանակման ունակությունը ըստ Na և K կատիոնների:

Ցույց է տրված, որ սիլիկահողի հիդրօքսիլ խմբերի ջրածնի տեղակալումը Na , K կատիոններով Na_2CO_3 , կամ K_2CO_3 աղերի լուծույթներից բերում է $\frac{\text{CO}_2}{\text{R}_2\text{O}}$ մոլյար հարաբերության փոփոխության:

Ցույց է տրված նաև, որ իննը բյուրեղաչուր պարունակող նատրիումի մեթասիլիկատի լուծույթի կարգոնիզացումից ստացված սիլիկահողի իոնափոխանակման ունակությունը ըստ Na իոնի կազմում է $0,63 \frac{\text{մգ/իոն Na}}{\text{գ} \cdot \text{SiO}_2}$:

ION EXCHANGE CAPACITY OF SYNTHETIC SILICA GEL
ACCORDING TO SODIUM AND POTASSIUM IONSK. S. ABAJIAN, Sh. S. KHACHKAVANKTSIAN, N. R. VASSILIAN
and A. Ye. SHAMAMIAN

The ion exchange capacities of sodium and potassium cations in an alkaline medium on amorphous silica gel with a specific surface of $428 \text{ m}^2/\text{g}$. with respect to krypton have been studied. It has been shown that hydrogen substitution of hydroxyl groups in silica gel by sodium and potassium cations from sodium and potassium carbonates brings to a change in the $\text{CO}_2/\text{R}_2\text{O}$ molar ratio. The ion exchange capacity of silica gel obtained by carbonization from sodium metasilicate solutions containing nine molecular of water by sodium ions was found to be $0.630 \text{ mg Na}^+/\text{g} \cdot \text{SiO}_2$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаелян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 1069 (1971).
2. Э. Б. Оганесян, К. С. Абаджян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Ш. С. Хачкаванкцян, Арм. хим. ж., 29, 1019 (1976).
3. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, А. М. Оганян, Ш. С. Хачкаванкцян, Авт. свид. № 381603, 1973.
4. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, Л., 1955.
5. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
6. В. А. Жужиков, Фильтрование, Изд. «Химия», М., 1971.