

УДК 541.183.661

## **ОПИСАНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ НА МОРДЕНИТЕ**

**Е.М. Кузнецова, А.В. Синев, А.Л. Красовский**

*(кафедра физической химии)*

**На основе модели сильного электролита предложен метод описания ионообменных свойств морденита. Рассчитанные величины констант обмена щелочных элементов и аммония в разбавленных водных растворах при 25° в большинстве случаев находятся в удовлетворительном согласии с опытными характеристиками, взятыми из литературы.**

Обмен ионов на цеолитах обнаружен около ста лет назад. Однако до сих пор нет фундаментальной базы теоретического описания этого явления. Исследования электропроводности [1] и ряда других свойств [2] цео-

литов позволяют рассматривать их как концентрированные растворы сильных электролитов. В [3–7] на основе модели сильного электролита было предложено описание ионного обмена на катионитах типа Дауэкс-50.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки морденита [1, с. 157]

Параметр	Значение
Состав	Na <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> ] · 24H <sub>2</sub> O
Объем ячейки V <sub>яч</sub>	2794 Å <sup>3</sup>
Доля свободного объема Ψ	0.28

## Параметры ионообменной системы

*Ёмкость обменника.* На первый взгляд, можно теоретически рассчитать этот параметр при известном молекулярном составе элементарной ячейки, объеме этой ячейки V<sub>яч</sub>, доле свободного объема по формуле

$$E = B_{\text{яч}} \cdot 10^3 / V_{\text{яч}} \cdot 0.6022 \quad \text{экв/дм}^3,$$

где B<sub>яч</sub> – число ионов натрия в элементарной ячейке, V<sub>яч</sub> в Å<sup>3</sup>, 10<sup>3</sup>/0.6022 – коэффициент перехода к размерности экв/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

К сожалению, такой подход к оценке E не является правильным из-за разного энергетического состояния ионов натрия, входящих в элементарную ячейку: они могут быть локализованными или свободными.

Спектры ПМР и ЯМР, например цеолитов NaX, были интерпретированы с позиций теории растворов в предположении, что нелокализованные ионы натрия играют роль катионов, а кристаллическая решетка – роль анионов [1, с. 423]. Следовательно, для описания ионного обмена необходима характеристика E<sup>i</sup>, соответствующая концентрации “свободных ионов”.

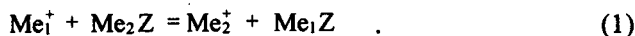
В гидратированном кристалле морденита определены места локализации [1, с. 133] четырех ионов

Таблица 2

Величины параметров обменных форм, использованные в расчетах настоящей работы

Параметр	Величина параметра для обменной формы				
	NaZ	KZ	RbZ	CsZ	NH <sub>4</sub> Z
r <sub>0</sub> , Å	4.68	5.03	5.17	5.37	5.07
d <sub>0</sub> , Å	5.7683	5.0236	4.8994	4.8142	5.29
Φ, Å <sup>3</sup>	5.31	6.23	6.88	8.24	6.90

Цель данной работы состояла в анализе возможности использования этой модели для описания ионообменных свойств цеолитов. Был рассмотрен случай симметричного обмена из бинарной смеси 1,1-электролитов



Для описания констант равновесия ионного обмена K<sub>c</sub> в разбавленных водных растворах при 25° в соответствии с уравнением (1) и выше упомянутыми работами использовалась формула

$$\ln K_c = \frac{0.74968 E \cdot l}{\epsilon} \left[ (d_{02}^2 - d_{01}^2) - \left( 1 + \frac{\Phi}{2 d^3} \right) - \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{d} \right] + \frac{0.07976^{4/31}}{\epsilon} (\Phi_2 - \Phi_1), \quad (2)$$

где E – ёмкость обменника, экв/дм<sup>3</sup>, ε – диэлектрическая проницаемость в фазе обменника, d<sub>0</sub> – эффективное расстояние наибольшего сближения катиона и аниона в обменнике Å, Φ – сумма поляризуемостей этих ионов Å<sup>3</sup>, остальные обозначения можно представить следующими соотношениями:

$$d^2 = d_{01}^2 \cdot y_1 + d_{02}^2 \cdot y_2, \quad \Phi = \Phi_1 \cdot y_1 + \Phi_2 \cdot y_2,$$

$$l = \frac{\left( \frac{r_{01}}{r_{02}} \right)^3}{\left[ x_2 + x_1 \left( \frac{r_{01}}{r_{02}} \right)^3 \right]^2} \quad (3)$$

причем x<sub>i</sub> – мольная доля, y<sub>i</sub> – мольнообъемная доля обменивающегося иона, определяемая равенством

$$y_2 = x_2 / [x_2 + x_1 \cdot (r_{01}/r_{02})^3],$$

где r<sub>0i</sub> – сумма кристаллохимических радиусов катиона Me<sub>i</sub><sup>+</sup> и аниона Z<sup>-</sup>. Уравнение (2) отличается от выражения, приведенного в работе [3]. Оно так же как и формулы публикаций [4 – 7], получено при более общем решении задачи, пригодном для многокомпонентной смеси разнозарядных ионов. Эффективность использования уравнения (2) для описания ионного обмена на цеолитах была проверена на примере морденита.

Таблица 3

Сравнение рассчитанных констант  $K_c$  ( $x = 0,5$ ), а также опытных  $K_a$  и  $K_c$  ( $x = 0,5$ ) величин констант ионного обмена в разбавленных водных растворах при 25° для разных систем

Система обмена	Cs <sup>+</sup> +NaZ	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NaZ	K <sup>+</sup> +NaZ	Cs <sup>+</sup> +KZ	Rb <sup>+</sup> +NH <sub>4</sub> Z	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +KZ	Cs <sup>+</sup> +NH <sub>4</sub> Z	Rb <sup>+</sup> +KZ
$K_c$ (расч)	23.4	5.4	13.1	2.0	3.7	0.4	4.8	1.5
$K_a$ (опыт) [12]	27.2	4.6	7.3	3.7	-	0.63	6.0	-
$K_c$ (опыт) [11]	-	5.9	-	-	3.7	0.78	13.5	2.1

Таблица 4

Сравнение рассчитанных величин  $K_c$  с их опытными характеристиками, взятыми из [11], для разного ионного состава в мордените при обмене в разбавленных водных растворах при 25

Na <sup>+</sup> + NH <sub>4</sub> Z								
xNa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Расчет	0.24	0.23	0.22	0.20	0.18	0.17	0.14	0.14
Опыт	0.35	0.29	0.24	0.20	0.17	0.15	0.15	0.17
Rb <sup>+</sup> +NH <sub>4</sub> Z								
xRb	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Расчет	3.9	3.8	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	3.5
Опыт	4.9	4.7	4.4	4.1	3.7	3.5	3.2	2.7

натрия из восьми. Если предположить, что из четырех оставшихся три являются “свободными”, то

$$E^i = 3 \cdot 10^3 / 2794 \cdot 0.28 \cdot 0.6022 = 6.368 \text{ экв/дм}^3.$$

Эту величину мы использовали при расчетах  $K_c$  по формуле (2).

Величины  $\Phi$ ,  $r_0$ ,  $d_0$ ,  $\epsilon$ . Значения поляризуемостей были те же, что и в работе [3]. Для аниона  $Z^-$  использовали величину  $4.9 \text{ \AA}^3$  аналогично характеристике  $\text{SiO}_3^{2-}$  [8]. Ошибка оценки, допускаемая при этом, сказывается лишь на множителе  $1 + \Phi/2d^3$ , мало отличающемся от единицы. Основной вклад поляризационного эффекта в величину  $\ln K_c$  определяет разность  $\Phi_2 - \Phi_1$ , равная разности поляризуемости катионов.

Выбор параметров  $\epsilon = 15$  и  $r_{oz} = 3.70 \text{ \AA}$  осуществлен произвольно, хотя выбранная величина диэлектрической проницаемости неплохо согласуется со значением, полученным при расчете ее по линейной формуле смешения Зильберштейна [9]

$$\epsilon = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \psi + \epsilon_{\text{нц}} \cdot (1 - \psi),$$

где  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 31$  – диэлектрическая проницаемость неассоциированной “идеальной воды”, а диэлектрическая проницаемость негидратированного цеолита  $\epsilon_{\text{нц}} = 7.8$  [10]. Значения параметров  $d_{oi}$  для обменных форм NaZ, KZ, RbZ, CsZ рассчитаны в согласии с работой [3], а для NH<sub>4</sub>Z взяты по аналогии с [6]. Величины параметров, использованные в расчетах настоящей работы, приведены в табл. 2.

Для проверки эффективности предлагаемого метода описания констант равновесия ионного обмена были взяты опытные данные публикаций [11, 12]. При линейной или близкой к ней зависимости  $\ln K_c$  от ионного состава величина  $K_a$  определяется равенством

$$\ln K_a = \ln \int_0^1 K_c dx$$

и обычно близка к значению  $K_c$  при  $x = 0.5$ .

В табл. 3 приведены результаты расчета  $K_c$  при  $x = 0.5$  для разных обменных систем, где они сравниваются с опытными значениями из работ [11, 12].

Из рассмотрения были исключены системы с участием иона  $\text{Li}^+$ , так как обработка экспериментальных данных в этом случае требует нормировки, подход к которой не всегда однозначен у разных экспериментаторов. Как видно из табл. 3, наблюдается вполне удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. В табл. 4 приведены результаты расчета  $K_c$  в зависимости от ионного состава в системе  $\text{Na}^+ + \text{NH}_4\text{Z}$  и  $\text{Rb}^+ + \text{NH}_4\text{Z}$ . Эти системы были выбраны из-за отсутствия инверсионных эффектов на изотермах обмена. Инверсию обычно связывают с образованием двух твердых фаз, описание которых не предусмотрено анализируемой моделью.

Были рассчитаны также величины  $K_c$  для условий обмена в работе [13]. Для ионной доли натрия равной 0.9 были получены следующие результаты:

при обмене  $\text{Cs}^+ + \text{NaZ}^-$

$$K_{\text{расчет}} = 85, \quad K_{\text{опыт}} = 81,$$

при обмене  $\text{K}^+ + \text{NaZ}^-$

$$K_{\text{расчет}} = 21, \quad K_{\text{опыт}} = 13.$$

Как видно из приведенного выше сравнения, предлагаемый метод вполне удовлетворительно описывает

зависимость изменения  $K_c$  от ионного состава в системах, не осложненных другими процессами.

В целом можно сделать заключение о возможности использования модели сильного электролита для описания обмена ионов на цеолитах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976. С. 412.
2. Barrer R.M., Bratt G.C. // J.Phys.Chem.Solids. 1959. 12. P. 130.
3. Кузнецова Е.М. // ЖФХ. 1992. 66. С. 2688.
4. Кузнецова Е.М. // ЖФХ. 1994. 68. С. 1278.
5. Кузнецова Е.М. // ЖФХ. 1994. 68. С. 1283.
6. Кузнецова Е.М. // ЖФХ. 1995. 69. С. 1784.
7. Кузнецова Е.М. // ЖФХ. 1995. 69. С. 1779.
8. Справочник химика. Л., 1971. 1. С. 385.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М., 1967. С. 123.
10. Шаронов М.Н., Зайкин И.Д. // Кинетика и катализ. 1961. 2. С. 581.
11. Толмачев А. М., Никашина В. А., Челищев. Н. Ф. Ионный обмен М., 1981. С. 45.
12. Barrer R.M., Klinowski J. // J. Chem. Soc. Far. Trans 1. 1974. 12. P. 2362.
13. Wolf F., Fuertig H., Knoll H. // Chem. Tech. (Leipzig). 1971. 23. P. 273.

Поступила в редакцию 02 07.96