УДК 546.65

А.А.ЧИСТЯКОВ
Металлургический факультет,
группа ЭП-01, ассистент профессора

ИЗОТЕРМА ОБМЕНА КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ И НАТРИЯ НА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Получены изотермы ионного обмена катионов металлов (Sr^{2+}, Ni^{2+}) и Na^+ на железомарганцевых конкрециях. Ионный обмен описывается уравнением, аналогичным изотерме Лэнгмюра. Вычислены значения предельной сорбции и кажущейся константы ионного обмена. Определены эффективные радиусы сорбированных катионов стронция и никеля.

The isotherms of ion exchange of cations of metals (Sr^{2+}, Ni^{2+}) and Na^+ on ferro-manganese nodules are received. The ion exchange is featured by the equation similar to the isotherm Langmuir. The values of limiting sorption and apparent temperature-independent constant of ion exchange scaled. The effective radiuses of sorbed cations of strontium and nickel are defined.

В данной работе изучена изотерма обмена ионов натрия и катионов металлов (стронций, никель) на поверхности железомарганцевых конкреций (ЖМК). Природные образцы железомарганцевых конкреций содержат различные обменные катионы, поэтому ЖМК перед опытами были переведены в натриевую форму, так как ионы натрия вытесняются любыми катионами [5].

Термодинамические характеристики процесса сорбции катионов металлов на ЖМК из модельных растворов солей определяли в статических условиях. Раствор соли металла перемешивали с навеской ЖМК магнитной мешалкой при скорости перемешивания 400 об/мин$^{-1}$ до равновесного состояния. Время установления равновесия, отвечающего постоянству концентрации раствора, составляло 5-6 ч; в опытах время контакта фаз устанавливали не менее 10 ч.

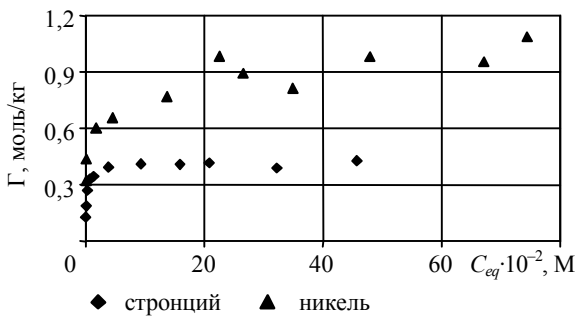


Рис.1. Изотерма сорбции катионов металлов на поверхности ЖМК

После опыта в отделенном через фильтр «синяя лента» растворе измеряли равновесные концентрации ионов натрия с помощью ионоселективного электрода и иономера марки «Анион» и катионов никеля фотометрическим методом [3].

На рис.1 приведена изотерма (описываются уравнениями Фрейндлиха) сорбции катионов стронция и никеля на поверхности ЖМК. Данные для их построения приведены в таблице. Измерения равновесной концентрации ионов натрия с помощью ионоселективного электрода подтвердили эквивалентность обмена катионов натрия на катионы металлов.

Термодинамическое описание обмена ионов никеля и натрия было проведено при допущении идеальности твердой фазы, т.е. без учета коэффициентов активности ионов в сорбированном состоянии. Использовали метод линеаризации аналога уравнения Лэнгмюра, предложенный нами в работе [2]. Уравнение закона действующих масс для реакции ионного обмена

$$2Na^+_{тв} + Me^{2+}_{aq} \leftrightarrow 2Na^+_{aq} + Me^{2+}_{тв}$$

Результаты опытов* по изучению ионного обмена Na^+ на Me^{2+}

Исходные концентрации ионов металла C_0, М		Равновесные концентрации ионов металла $C_{eq}\cdot10^{-2}$, М		Сорбции катионов металлов Г, моль/кг		Коэффициент активности однозарядных катионов γ_+	
Sr^{2+}	Ni^{2+}	Sr^{2+}	Ni^{2+}	Sr^{2+}	Ni^{2+}	Sr^{2+}	Ni^{2+}
0,013	0,033	0,011	0,06	0,129	0,324	0,855	0,799
0,02	0,045	0,126	0,13	0,187	0,438	0,828	0,778
0,03	0,078	0,29	1,75	0,271	0,602	0,802	0,738
0,04	0,111	0,7	4,53	0,329	0,657	0,781	0,714
0,048	0,214	1,3	13,7	0,346	0,77	0,767	0,69
0,076	0,32	3,8	22,5	0,395	0,984	0,734	0,696
0,134	0,354	9,3	26,5	0,411	0,894	0,701	0,702
0,2	0,43	15,9	34,9	0,409	0,814	0,69	0,719
0,25	0,577	20,8	47,9	0,417	0,982	0,691	0,76
0,361	0,766	32,2	67,1	0,39	0,956	0,706	0,832
0,5	0,852	45,7	74,4	0,429	1,09	0,741	0,868

* Рассчитываются по уравнению Дэвис [1].

имеет вид

$$K = \frac{\Gamma_{Me^{2+}} a^2_{Na^+}}{\Gamma^2_{Na^+} a_{Me^{2+}}}, \qquad (1)$$

где K – кажущаяся константа обмена, $\Gamma_{Me^{2+}}$ и Γ_{Na^+} – величины сорбции ионов, моль·кг$^{-1}$, a_{Na^+} и $a_{Me^{2+}}$ – активности ионов в растворе, моль·кг$^{-1}$. Значение предельной сорбции ионов $\Gamma_\infty = \Gamma_{Na^+} + 2\Gamma_{Me^{2+}}$.

Уравнение (1) может быть приведено к виду

$$K = \frac{\Gamma_{Me^{2+}}[Na^+]^2\gamma_+^2}{\Gamma^2_{Na^+}[Me^{2+}]\gamma_{2+}} = \frac{\Gamma_{Me^{2+}} C^2_{Na^+}}{(\Gamma_\infty - 2\Gamma_{Me^{2+}})^2 C_{eq}\gamma_+^2}, \qquad (2)$$

так как в приближении Дебая и Хюккеля, а также Дэвис $\gamma_{z^+} = \gamma_+^{z^2}$, где z – заряд катиона.

Уравнение (2) преобразовали в формулу (4), аналогичную уравнению изотермы Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K\alpha}{1 + K\alpha}; \qquad (3)$$

$$\sqrt{\Gamma_{Me^{2+}}} = \Gamma_\infty \frac{\sqrt{KC_{eq}}\gamma_+}{C_{Na^+} + 2\gamma_+\sqrt{\Gamma_{Me^{2+}} KC_{eq}}}. \qquad (4)$$

Линейная форма уравнения имеет вид

$$\frac{1}{\Gamma_{Me^{2+}}} = \frac{2}{\Gamma_\infty} + \frac{C_{Na^+}}{\gamma_+\Gamma_\infty\sqrt{K\Gamma_{Me^{2+}} C_{eq}}}, \qquad (5)$$

аналогичный линейному уравнению Лэнгмюра: $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty Ka}$.

Линейная изотерма ионного обмена представлена на рис.2. Зависимость обратной величины сорбции ионов никеля $\frac{1}{\Gamma_{Me^{2+}}}$ от аргумента $f(c) = \frac{C_{Na^+}}{\gamma_+\sqrt{\Gamma_{Me^{2+}} C_{eq}}}$ аппроксимируется линейным уравнением с достоверностью $R^2 > 0{,}95$: для стронция $\frac{1}{\Gamma_{Sr^{2+}}} = 0{,}72f(c) + 2{,}06$; для никеля $\frac{1}{\Gamma_{Ni^{2+}}} = 0{,}34f(c) + 0{,}97$.

Отсюда вычислены значения предельной сорбции ионов для стронция $\Gamma_\infty = 0{,}97$ экв·кг$^{-1}$, для никеля $\Gamma_\infty = 2{,}062$ экв·кг$^{-1}$, кажущиеся константы ионного обмена $K_{Na^+}/Sr^{2+} = 2{,}05$; $K_{Na^+}/Ni^{2+} = 2{,}04$ и энергия Гиббса обмена ионов металлов на катионы натрия на поверхности ЖМК для стронция $\Delta G^0_{298} = -1{,}78$ кДж·моль$^{-1}$; для никеля $\Delta G^0_{298} = -1{,}77$ кДж·моль$^{-1}$.

По удельной поверхности ЖМК $S_{уд} = 41{,}81$ м$^2 \cdot$г$^{-1}$ [4] и предельной сорбции катионов металлов оценили посадочную площадку ионов Sr^{2+}и Ni^{2+} и вычислили радиусы сорбированных катионов для стронция 213 пм, для никеля 146 пм. Полученные значения радиусов меньше радиусов по Стоксу, но больше кристаллографических, что свидетельствует о сорбции катионов металлов в частично дегидратированном состоянии в слое Штерна на поверхности ЖМК.

Выводы

1. Изотерма ионного обмена катионов Na^+и Me^{2+}на ЖМК описывается зависимостью, аналогичной уравнению Лэнгмюра, и может быть представлена в линейном виде.

2. Определены основные термодинамические параметры сорбции. Оценена посадочная площадка катионов стронция и никеля.

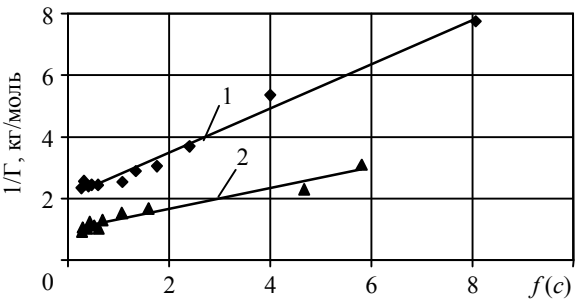


Рис.2. Линейная форма изотермы ионного обмена катионов Na^+ и Me^{2+}
1 – стронций; 2 – никель

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.

2. Изотерма обмена ионов стронция и железа (3^+) на глине / Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова, О.В.Черемисина, М.В.Иванов // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. № 4.

3. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971.

4. Сорбция железа (2^+) железомарганцевыми конкрециями / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.И.Иванов, А.А.Чистяков // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78.

5. *Челищев Н.Ф.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992.

Научный руководитель д.х.н. проф. *Д.Э.Чиркст*