

УДК 544.723:544.332

Мільович С.С., ст.викл.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Югас Г.А., магістр

ТЕПЛОВІ ЕФЕКТИ ПРИ ІОНООБМІННІЙ СОРБЦІЇ ІОНІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Серйозною проблемою на сьогоднішній день є забруднення питної води та гідросфери в цілому, а отже і пошук високоефективних методів очищення цих життєво важливих об'єктів.

Провідну роль серед забруднювальних речовин неорганічної природи відіграють важкі метали [1, 2]. Тому очистка вод від важких металів залишається актуальною.

Рациональний підбір або спеціальне модифікування природних мінералів з метою їх ефективного застосування як сорбентів, фільтрувальних та іонообмінних матеріалів ґрунтується на понятті про ліофільність дисперсних матеріалів, запропонованому українськими вченими. Кристалохімічний принцип вибірковості природних цеолітів до катіонів крупних розмірів був обґрунтований Ю.І. Тарасевичем і його школою. Цеолітова складова природних мінералів забезпечує більш крупнопористу структуру порівняно з активованим вугіллям. Присутність цеолітових складових сприяє розрихленню структурного каркаса і утворенню транспортних пор, що призводить до значного посилення сорбційної активності матеріалу [3, 4]. Найпоширенішим представником цеолітів є клиноптилоліт, дослідженню якого присвячено багато наукових робіт. В той же час, робіт по дослідженню енергетики процесів сорбції недостатньо і цей аспект сорбції іонів важких металів мало досліджений.

Метою роботи було дослідження сорбції важких металів, а саме іонів Купруму, Кадмію, Плюмбуму та Ніколу на натрієвій формі клиноптилоліту Сокирницького родовища та дослідження теплових ефектів, що супроводжують даний процес.

Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має

однотонне голубе забарвлення і містить біля 80% клиноптилоліту. При одержанні вихідного матеріалу для досліджень клиноптилоліт подрібнювали, відсіювали, відмивали дистильованою водою від пилу та сушили.

Для одержання модифікованих форм природний клиноптилоліт обробляли 1 моль/л розчином NaCl [5] на водяній бані при 90°C, протягом 8 годин. Після чого відмивали бідистильованою водою від іонів Cl⁻, відсутність яких контролювали за допомогою розчину AgNO₃.

Концентрацію іонів металів визначали комплексонометрично [3].

Для дослідження сорбції використовували розчин нітратів відповідних металів, вихідна концентрація розчинів складала 0,1 моль/л. Сорбцію досліджували у статичних умовах. Для цього сорбент масою 10 г заливали 300 мл вихідного розчину і витримували 24 години, після чого визначали залишкову концентрацію металів.

Теплові ефекти досліджували калориметричним методом, при цьому час сорбції складав 5 хв.

Теплоємність калориметра розраховували за формулою:

$$C_k = \frac{Q_{теор.} - Q_{експ.}}{\Delta T_{нагр.}}$$

Теоретичну кількість теплоти знаходили, виходячи з закону Джоуля – Ленца.

$$Q_{теор.} = I \cdot U \cdot t \cdot 0,24 \text{ (кал.)}$$

Експериментальну кількість теплоти розраховували, вимірявши різницю температур при нагріванні:

$$Q_{екс.} = cm \cdot \Delta t$$

Теплоємність калориметричної системи визначали як суму теплоємностей калориметра та калориметричної рідини:

$$C_{сист.} = C_{рід.} + C_k$$

Тепловий ефект процесу взаємодії клиноптилоліту з розчином солі важкого металу розраховували:

$$Q_{\text{проц.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{проц.}}$$

Одержані результати та їх обговорення

При контакті клиноптилоліту з водою виділяється тепло за рахунок гідратації каркасу (та інших процесів). Для розрахунку кількості тепла, що виділяється при контакті клиноптилоліту з водою, 10 г клиноптилоліту поміщали у 300 мл бідистильованої води і

досліджували зміну температури. З одержаних даних розраховували кількість теплоти, яка виділяється (поглинається) при взаємодії клиноптилоліту з водою:

$$Q_{\text{вз.з вод.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{вз.з вод.}}$$

Дані попередніх досліджень калориметричної системи при взаємодії клиноптилоліту з водою представлені у табл. 1, а результати дослідження теплових ефектів при сорбції іонів досліджуваних металів при взаємодії їх водних розчинів з клиноптилолітом у табл. 2.

Таблиця 1. Характеристики калориметричної системи (кал)

$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{експ}}$	$C_{\text{сист}}$	$C_{\text{к}}$	$Q_{\text{вз.з вод}}$
259,92	219,93	354,55	54,55	18,8

Таблиця 2. Теплові ефекти процесів взаємодії клиноптилоліту з розчинами (кал)

Іон	$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{експ}}$	$C_{\text{сист}}$	$C_{\text{к}}$	$Q_{\text{проц}}$
Cu^{2+}	259,92	193,23	403,54	103,54	27,68
Ni^{2+}	259,92	210,45	370,50	70,50	25,19
	259,92	202,17	385,69	85,69	21,48
Cd^{2+}	259,92	232,2	335,80	35,80	27,17

Як видно з табл. 2 теплові ефекти процесу взаємодії клиноптилоліту з розчинами металів знаходяться у межах від 21 до 28 кал. Більш інформативними є величина теплового ефекту віднесена до 1 моля адсорбованого іону. Її можна розрахувати:

$$Q_{\text{мол}} = (Q_{\text{проц}} - Q_{\text{вз.з вод.}}) / a,$$

де a – кількість молів сорбованого іона.

Результати дослідження величин сорбції та розрахунків $Q_{\text{мол}}$ при контакті клиноптилоліту з розчинами металів приведені у табл. 3.

Сумарний тепловий ефект у всіх випадках додатний (екзотермічний процес). Теплові ефекти у перерахунку на моль сорбованого іону ($Q_{\text{мол}}$) для іонів Ніколу та Кадмію є значно вищими за теплові ефекти для іонів Купруму та Плюмбуму.

Але, оскільки, сорбція іонів проходить по іонообмінному механізму, то тепловий ефект процесу, віднесений до моля сорбованого іону, ($Q_{\text{мол}}$) можна представити як сукупність теплових ефектів чотирьох процесів.

Таблиця 3. Величини сорбції та молярних теплових ефектів

Іон	A ммоль/г	$Q_{\text{проц.}}$ кал	$Q_{\text{проц}} - Q_{\text{вз.з вод.}}$ кал (Дж)	$Q_{\text{мол.}}$ кДж/моль
Cu^{2+}	0,045	27,68	2,68 (11,26)	25,01
Ni^{2+}	0,053	25,19	8,88 (37,30)	69,86
Pb^{2+}	0,117	21,48	6,39 (26,84)	22,94
Cd^{2+}	0,050	27,17	8,73 (36,67)	73,33

1. Тепловий ефект дегідратації сорбованого іону ($Q_{\text{дегідр}}$).

2. Тепловий ефект гідратації іону що виділився в розчин внаслідок іонного обміну ($Q_{\text{гідр}}$).

3. Тепловий ефект відриву обмінного іону від каркасу клиноптилоліту $Q_{\text{відр}}$.

4. Тепловий ефект взаємодії сорбованого іону з каркасом клиноптилоліту $Q_{\text{карк}}$.

Тоді $Q_{\text{мол}}$ можна представити як алгебраїчну суму зазначених теплових ефектів.

$$Q_{\text{мол}} = Q_{\text{дегідр}} + Q_{\text{гідр}} + Q_{\text{відр}} + Q_{\text{карк}}$$

Останні два теплові ефекти відповідають тепловому ефекту іонного обміну.

$$Q_{\text{i.o.}} = Q_{\text{відр}} + Q_{\text{карк}}$$

Припустивши, що при сорбції металів у розчин виділяються тільки обмінні іони Натрію, можна розрахувати $Q_{\text{i.o.}}$

$$Q_{\text{i.o.}} = Q_{\text{мол}} - Q_{\text{дегідр}} + Q_{\text{гідр}}$$

Теплоти гідратації, використані для розрахунків взяті з довідника [6].

Розраховані теплові ефекти іонного обміну представлені у табл. 4. При розрахунках припускали, що проходить повна гідратація обмінного іону та повна дегідратація сорбованого іону. Оскільки, аналізуючи розміри гідратованих іонів та вхідних вікон клиноптилоліту можна прийти до висновку, що навіть у вікна з максимальним розміром 0,705x0,425нм [7], геометрично можуть проникнути тільки гідратовані двома молекулами води, гідратовані трьома і більше молекулами води мають розміри більші за розміри вхідних вікон [8].

Таблиця 4. Теплові ефекти іонного обміну іонів металів в ідеальних умовах (обмінний іон Na^+)

Іон	A, ммоль/г (час конт. 5хв)	A, ммоль/г (час конт. 24год)	$Q_{\text{i.o.}}$, кДж/моль
Cu^{2+}	0,045	0,455	-1208,99
Ni^{2+}	0,076	0,624	-1223,14
Pb^{2+}	0,117	0,822	-647,06
Cd^{2+}	0,050	0,303	-918,67

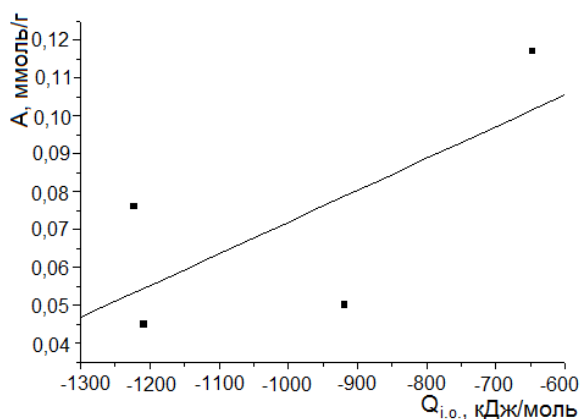


Рис. 1. Залежність величини сорбції від теплового ефекту іонного обміну (час контакту 5хв).

Найбільша сорбція як за 5 хвилин так і за 24 години контакту спостерігається для іонів Плюмбуму. Найменше за 24 години контакту сорбується іонів Кадмію, а за 5 хвилин – іонів Купруму.

Як видно з табл. 4, значення теплових ефектів іонного обміну для всіх досліджуваних металів є від'ємними, разом з тим для сумарного теплового ефекту

тепловий ефект іонного обміну не є визначальним, оскільки його величина є у 2-3 рази меншою за теплоти гідратації та дегідратації більшості іонів, а сумарний тепловий ефект процесу визначається складом рідкої фази.

Провівши регресійний аналіз, виявилось, що між величиною сорбції та тепловим ефектом іонного обміну існує прямолінійна залежність (рис 1.). дана залежність описується коефіцієнтом кореляції $R=0,7$.

Висновки

1. Досліджено сорбцію іонів Ніколу, Плюмбуму, Кадмію та Купруму у статичних умовах на натрієвій формі клиноптилоліту.

2. Досліджено теплові ефекти процесів, що відбуваються при контактуванні клиноптилоліту з розчинами солей важких металів.

3. Розраховано теплові ефекти іонного обміну, які коливаються у межах від -1223 кДж/моль для Ніколу та до -647 кДж/моль для Плюмбуму.

4. Доведено, що теплові ефекти іонного обміну не є визначальними у сумарному тепловому ефекті процесу.

5. Показано, що максимальною сорбційною здатністю натрієва форма клиноптилоліту володіє по відношенню до іонів Плюмбуму.

Список використаних джерел

1. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. М.: МЕДпресс-информ, 2009. С. 400.
2. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія: підручник. Вінниця: Нова книга, 2016. С. 672.
3. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987, С. 176.
4. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж., Киров Г.Н., Минчев Х.И., Полякова И.Г., Бадеха

Л.И. Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений. *Химия и технология воды*. 1991, 13(4). 132–140.

5. Мільович С.С., Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2010, 23, 69-72.

6. Зайцев И. Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. М.: Химия, 1988. С. 372.

7. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.

8. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Крысенко Д.А. Равновесия и теплоты обмена ионов щелочно-земельных металлов на Na-форме морденита. *Журнал физической химии*. 2010, 84(5), 978–984.

Стаття надійшла до редакції: 20.11.2018.

THERMAL EFFECTS UPON SORPTION OF SOME METAL IONS ON CLINOPTIOLITE

Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Yugas G.A.

The adsorption of lead, cadmium, nickel and copper ions and thermal effects that is accompanying these processes were investigated. Thermal effects and adsorption have been explored in static conditions on the rock of clinoptilolite of the Sokyrnytsa deposit (Ukraine). Thermal effects were measured by calorimetric method. Clinoptilolite was previously transferred to sodium form, treated with 1M sodium chloride solution, for 8 hours at a temperature of 90 degrees Celsius.

To study the sorption, a solution of nitrates of the corresponding metals was used, and the initial concentration of solutions was 0.1 mol/l. Mass ratio between clinoptilolite: and solution was 1:30. The maximum sorption capacity of the sodium form of clinoptilolite was observed for the lead ions.

Thermal effects accompanying the process of interaction of metal salts solutions with clinoptilolite, take values from 25 (for copper ions) to 70 (for cadmium ions) kJ / mol of sorbent ion.

The thermal effects of ion exchange were calculated. The calculation of the thermal effect of ion exchange was carried out on the grounds that the thermal effect of the interaction of clinoptilolite with a solution of metal salt is an algebraic sum of heat effects: dehydration of the adsorbed ion, hydration of the desorbed ion (in this case, the Na⁺ ion), heat ion exchange effect. In the calculations, it was considered that the ion that is completely absorbed is dehydrated, and the exchange ion undergoes complete hydration after ion exchange. The calculated thermal effects have a negative value for all metals (endothermic process). The calculated heat ion exchange effects range from -1223 kJ/mol for nickel and -647 kJ/mol for lead.

It was proven that thermal effects of ion exchange are not determinants in the total thermal effect of the process. Since its value is much less than the thermal effect of hydration of most ions.

Correlation between the magnitude of the sorption and the thermal effect of the ion exchange have been established. This dependence is described with the coefficient of correlation R = 0.7.

Keywords: sorption, Pb(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), clinoptilolite, thermal effects.