

УДК 544.726:544.332

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЕФЕКТІВ ПРИ СОРБЦІЇ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ

Мільович С.С., Гомонай В.І., Стадник М.В.

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

З розвитком промислового виробництва збільшується навантаження на об'єкти навколишнього середовища. Серед забруднювальних речовин, що негативно впливають на теплокровних, не останнє місце займають важкі метали.

Купрум та Нікол – хімічні елементи, які широко застосовуються у народному господарстві. Вони відносяться до групи високотоксичних металів, які можуть викликати гостре отруєння теплокровних організмів [1, 2].

Існує багато способів очистки вод від іонів важких металів, серед них і сорбція та іонний обмін. Для очистки води все ширшого застосування набувають цеоліти, зокрема клиноптилоліт. Робіт присвячених сорбції на клиноптилоліті та інших цеолітах є багато [3-5]. В той же час, робіт по дослідженню енергетики процесів сорбції недостатньо і цей аспект сорбції іонів важких металів мало досліджений. Враховуючи, що всі процеси підкоряються законам термодинаміки, дослідження теплових ефектів, зміни енергії Гіббса, ентропії і т.д. є актуальним питанням.

Метою даної роботи було дослідження теплових ефектів що супроводжують процес контакту клиноптилоліту з розчинами, що містять іони важких металів на прикладі Купруму та Ніколу.

Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має однотонне голубе забарвлення і містить до 80% клиноптилоліту.

Сорбцію іонів важких металів досліджували у статичних умовах, час контакту складав 5 хвилин. Одночасно

досліджували теплові ефекти калориметричним методом.

Для дослідження теплового ефекту при сорбції іонів досліджуваних металів у розчин з відомою концентрацією вносять 10 г клиноптилоліту, який має температуру калориметричної установки, перемішуючи розчин знімають покази термометра протягом 5 хв (головний період), після чого розчин декантують і визначають вміст іону металу у декантаті.

Вміст металів у розчині до та після сорбції визначали комплексометрично згідно [6].

Теплоємність калориметричної установки визначали за формулою:

$$C_K = \frac{Q_{теор.} - Q_{екс.}}{\Delta T_{нагр.}}, \text{ де}$$

$$Q_{екс.} = cm\Delta t,$$

а $Q_{теор.}$ можна розрахувати, виходячи з закону Джоуля – Ленца:

$$Q_{теор.} = IUt.$$

Загальна теплоємність системи дорівнює:

$$C_{сист.} = C_{рід.} + C_K.,$$

де $C_{рід.}$ – теплоємність рідини (вмісту) калориметра.

Тепловий ефект процесу взаємодії клиноптилоліту з розчином солі важкого металу.

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

де $\Delta t_{проц.}$ – зміна температури що супроводжує процес.

Але 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 200мл бідистильованої води і досліджували зміну температури. З одержаних даних розраховували:

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

Одержані результати та їх обговорення

Дані попередніх досліджень калориметричної системи представлені у таблиці 1.

Залежність величини сорбції іонів ніколу та купруму від вихідної концентрації розчину представлені на рис. 1 та 2.

Таблиця 1. Характеристики калориметричної системи.

$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{експ}}$	$C_{\text{сист}}$	$C_{\text{к}}$	$Q_{\text{вз.з вод}}$
327,6	104,0	630,0	430,0	131,7

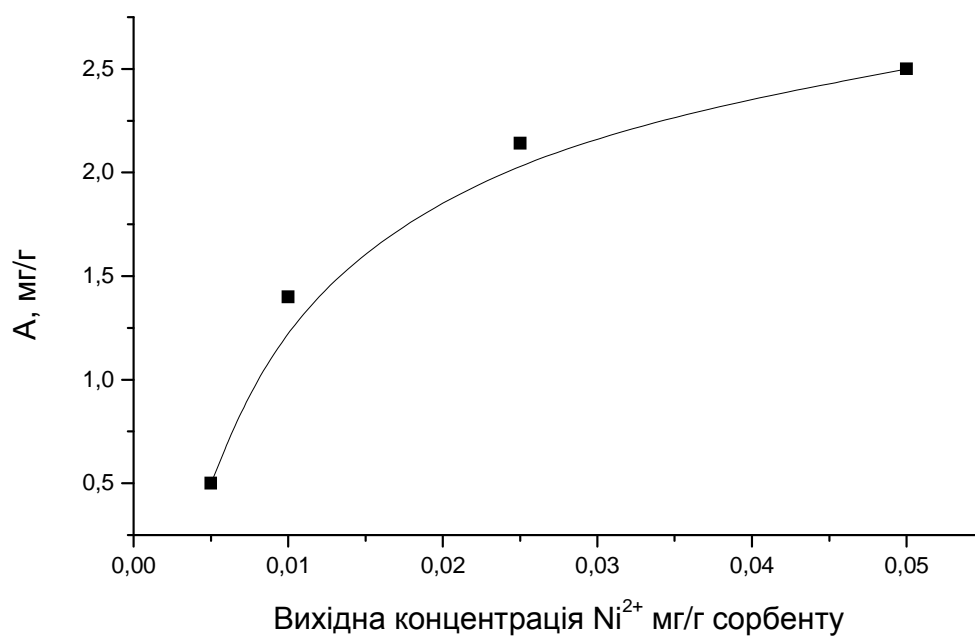


Рис. 2. Ізотерма сорбції іонів Ni²⁺.

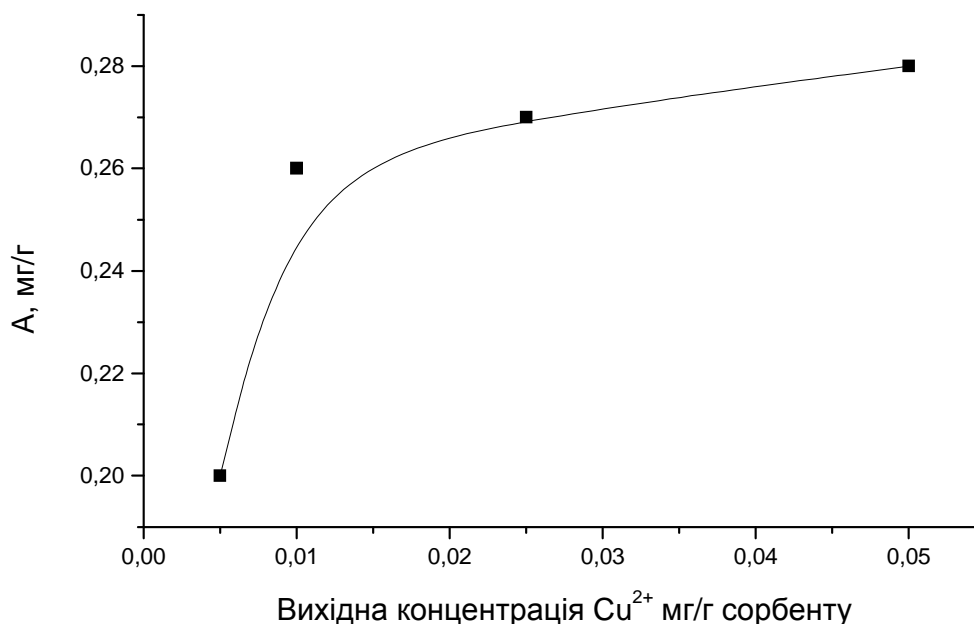


Рис. 3. Ізотерма сорбції іонів Cu^{2+} .

Як видно з рисунків прямолінійна залежність величини сорбції від концентрації для іонів ніколу спостерігається до концентрації 0,025 моль/л, в той час як для іонів купруму, тільки до 0,01 моль/л, а ізотерма сорбції для купруму має більш виражене насичення. Слід також відмітити значно вищу сорбцію іонів ніколу в порівнянні з іонами купруму при аналогічних вихідних концентраціях сорбату. Так при початковій концентрації 0,05 моль/л

величина сорбції іонів ніколу складає 2,49 мг/г, а купруму тільки 0,28 мг/г, що можна пояснити здатністю ніколу сорбуватися переважно на зовнішній поверхні клиноптилоліту [7], цим можна пояснити також менший сумарний тепловий ефект при сорбції іонів ніколу.

Результати дослідження теплових ефектів при контакті клиноптилоліту з розчинами металів приведені у таблицях 2, 3.

Таблиця 2. Теплові ефекти при контакті клиноптилоліту з розчином NiSO_4 .

Початкова концентрація Ni^{2+} , моль/л	A ммоль/г*100	$Q_{\text{проц.}}$, Кал	$Q_{\text{проц.}} - Q_{\text{вз.з вод.}}$ кал	$Q_{\text{мол.}}$, ккал/моль
0,005	0,85	-63,0	-194,7	-2297,1
0,01	2,37	-50,4	-182,1	-767,3
0,025	3,63	-71,8	-203,5	-561,0
0,05	4,24	-48,5	-180,2	-425,2

Таблиця 3. Теплові ефекти при контакті клиноптилоліту з розчином CuSO_4 .

Початкова концентрація Ni^{2+} , моль/л	A ммоль/г*100	$Q_{\text{проц.}}$, кал	$Q_{\text{проц.}} - Q_{\text{вз.з вод.}}$, кал	$Q_{\text{мол.}}$, ккал/моль
0,005	0,31	-170,7	-302,4	-9601,2
0,01	0,41	-151,2	-282,9	-6908,6
0,025	0,43	-69,3	-201,0	-4726,5
0,05	0,44	-63,6	-195,3	-4429,1

Як видно з таблиць сумарний тепловий ефект у всіх випадках від'ємний (ендотермічний процес). Теплові ефекти у перерахунку на моль сорбованого іону ($Q_{\text{мол.}}$) для іонів купруму є значно вищими за теплові ефекти для ніколу, тобто спостерігається обернено пропорційна залежність $Q_{\text{мол.}}$ та величини сорбції іону.

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.

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 до каркасу 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 обох металів у розчин виділяються однакові обмінні іони, можна розрахувати $Q_{\text{i.o.}}$.

Оскільки з природного необробленого клиноптилоліту згідно літературних даних виділяється найбільше іонів кальцію, то якщо припустити що обмінними іонами є тільки іони кальцію, можемо розрахувати тепловий ефект іонного обміну (табл. 4).

Таблиця 4. Теплові ефекти іонного обміну іонів металів в ідеальних умовах (обмінний іон Ca^{2+}).

Початкова концентрація Me^{2+} , моль/л	$Q_{\text{i.o.}}(\text{Ni}^{2+})$, ккал/моль	$Q_{\text{i.o.}}(\text{Cu}^{2+})$, ккал/моль
0,005	-113,3	-127,6
0,01	-111,8	-124,9
0,025	-111,6	-122,7
0,05	-111,4	-122,4

Дані таблиці 5 розраховані для ідеальних умов, тобто повної дегідратації іонів важкого металу та повної гідратації обмінного іону, що в реальних умовах неможливо. Аналізуючи розміри гідратованих іонів та вхідних вікон клиноптилоліту можна прийти до висновку, що навіть у вікна з максимальним розміром 0,705x0,425нм [8], геометрично можуть проникнути тільки гідратовані двома

молекулами води, гідратовані трьома і більше молекулами води мають розміри більші за розміри вхідних вікон [7]. Довідникові дані свідчать, що тепловий ефект гідратації двома молекулами води (для перехідних металів) складає близько 30 % теплового ефекту гідратації. Тоді теплові ефекти іонного обміну приймуть наступні значення (табл. 5).

Таблиця 5. Теплові ефекти іонного обміну іонів металів у реальних умовах (обмінний іон Ca^{2+})

Початкова концентрація Ni^{2+} , моль/л	$Q_{i.o.}(\text{Ni}^{2+})$, ккал/моль	$Q_{i.o.}(\text{Cu}^{2+})$, ккал/моль
0,005	-35,6	-42,9
0,01	-34,1	-40,2
0,025	-33,9	-38,0
0,05	-33,7	-37,7

Як видно з таблиць, значення теплових ефектів іонного обміну для купруму є вищими ніж для ніколу. В обох випадках процеси є ендотермічними, а значення зменшуються при підвищенні початкової концентрації розчину. Разом з тим для сумарного теплового ефекту, що супроводжує іонний обмін на клиноптилоліті (з водних розчинів), тепловий ефект іонного обміну не є визначальним, оскільки його величина є значно меншою за теплоти гідратації та дегідратації більшості іонів. Тобто визначальним у тепловому ефекті, що супроводжує процес іонного обміну на клиноптилоліті, є рідка фаза, і ендотермічний ефект процесу обумовлений заміною у розчині сильно гідратованих іонів купруму та ніколу на слабо гідратовані обмінні іони.

Оскільки у досліджуваних іонів майже однакові радіуси [9] і вони втричі менші (у не гідратованому стані) за розмір вхідних вікон клиноптилоліту, то геометричних перепон для протікання іонообмінної сорбції немає. Тому протікання іонного обміну буде

залежати тільки від хімічних факторів, а отже можна стверджувати про більшу селективність іонного обміну по іонам Купруму.

Висновки

1. Досліджено теплові ефекти процесів що відбуваються при контактуванні клиноптилоліту з розчинами солей важких металів, та показано обернено пропорційну залежність теплового ефекту від початкової концентрації.

2. Розраховано теплові ефекти іонного обміну, які коливаються у межах від - 33,7 до - 35,6 ккал/моль для ніколу та -37,7 до - 42,9 ккал/моль для купруму.

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

Література

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / А. Л. Бандман, Г. А. Гудзовский, Л. С. Дубовицкая и др. / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V- VIII групп / А. Л. Бандман, Г. А. Гудзовский, Л. С. Дубовицкая и др. / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
3. В. Василечко, О. Вивюрська, Г. Гришук, Я. Каличак. Адсорбція Ть(III) на кислотномодифікованому закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 151-160.
4. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Leboda R. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. // Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej, Lublin, Poland, 2005. – P.188 -189.
5. Гомонай В.І., Мільович С.С. Сорбція йонів Cu^{2+} на деяких цеолітах // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2002. – Вип. № 8. – С. 24-26.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
7. Тарасевич Ю.И., Крысенко Д.А, Поляков В.Е., Аксененко Е.В. Теплоты ионного обмена переходных металлов на Na-форме клиноптилолита // Журнал физической химии. – 2008. - т. 82, № 9. – С. 1692-1698.
8. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392с.

INVESTIGATION OF ENERGY EFFECTS DURING SORPTION ON THE CLINOPTILOLITE

Milyovich S.S., Gomonaj V.I. Stadnik M.V.

The sorption of nickel and copper ions and thermal effects that is accompanying these processes was investigated. The thermal effects of ion exchange are calculated. It is proven that thermal effects of ion exchange are not determinant in total thermal effect of process.