



УДК 543.514:546.562

Равновесие обмена ионов на природном клиноптилолите Дзегви в бинарных системах

Беруашвили Ц. А., Хеладзе Т. А., Такаишвили Н. В.,
Думбадзе Н. П., Сидамонидзе Ш. И.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, Грузия, Тбилиси

Аннотация

В работе исследована статика обмена ионов калия, магния, кальция в бинарных солевых системах на Na-форме клиноптилолита (Кл) месторождения Дзегви при температурах 20⁰С и 80⁰С. Показано, что увеличение температуры ведет к снижению селективности Na-Кл к иону K⁺ и, наоборот, к повышению селективности к двухзарядным ионам Mg²⁺ и Ca²⁺. Определены коэффициенты равновесия и оценены энтальпии реакций обмена ионов. Полученные результаты являются основой для развития методов безреагентного двухтемпературного разделения ионов металлов на клиноптилолите

Ключевые слова: клиноптилолит, равновесие, металлы, сорбция

The equilibrium of ion exchange for potassium, magnesium and calcium ions on Na-form of clinoptilolite (Cln) of Dzegvi deposit was studied in bath experiments in binary salt systems at 20⁰С and 80⁰С. It was shown, that selectivity to K⁺ decreases with temperature, while toward bi-charged cations the opposite influence of heating on Cln takes place, the selectivity of Na-Cln to Mg²⁺ and Ca²⁺ increases with temperature. Equilibrium coefficients were determined and enthalpies for ion exchange processes were estimated. The results obtained can be used as the basis for developing the reagent-less dual-temperature methods for separation of metal ions on the clinoptilolite.

Введение

Ионообменные свойства природного цеолита - клиноптилолита (Кл) изучались ранее в ряде работ [1-7]. Интерес к природным цеолитам связан с их относительно высокой обменной емкостью, селективностью к ионам щелочных и щелочноземельных металлов с большими кристаллохимическими радиусами, а также доступностью самих ионообменных материалов [1]. Особый интерес вызывает возможность извлечения ценных минеральных компонентов из природных гидроминеральных источников, в частности, из морской воды, с использованием клиноптилолита [2,3]. В работах Хамизова Р.Х. и сотрудников [3,4], а также в нашей работе [5] была продемонстрирована принципиальная возможность извлечения калия из морской воды без использования каких-либо вспомогательных химических реагентов, только за счет изменения температуры перерабатываемой морской воды. В связи с обнаружением такого эффекта, основанного на терморегулируемой селективности клиноптилолита к ионам металлов, потребовались корректные оценки

термодинамических параметров обмена на основании результатов опытов с модельными растворами и чистыми ионными формами природного сорбента. Иванов В.А. и соавторы [6] исследовали динамическим колоночным методом влияние температуры на обмен щелочных металлов на клиноптилолите месторождений Дзегви, Тедзами и Сокирница. В то же время, приведенные в литературе данные по влиянию температуры на обменную сорбцию магния и щелочноземельных металлов на клиноптилолите [3], недостаточны для физико-химического описания этих процессов. Целью данной работы являлось изучение статистики ионного обмена, в частности, влияния температуры на равновесие в бинарных системах: Na^+ - Ca^{2+} -Кл, Na^+ - K^+ -Кл, Na^+ - Mg^{2+} -Кл, а также оценка термодинамических параметров соответствующих ионообменных процессов на клиноптилолите месторождения Дзегви.

Эксперимент

В работе использовали природный гранулированный туф месторождения Дзегви (Грузия, Мцхетский район) с содержанием клиноптилолита 85% и с полной обменной емкостью Na-формы $\bar{c}_\Sigma = 1.91$ мг-экв/г. Гранулированный материал рассеивали на ситах и выделяли рабочую фракцию с размерами гранул 2.0-2.5 мм. С целью получения монокатионной формы цеолита (Na-Кл) образец (300г) обрабатывали в статических условиях 4 л 1N раствора NaCl при температуре 50°C и встряхивании в течение 3 часов. Затем раствор сливали и сорбент обрабатывали новой порцией 1N раствора NaCl в течение 3 часов при 25°C. Раствор снова заменяли и обработку продолжали до полного исчезновения K^+ в равновесном растворе. На последней стадии Кл отмывали 0,01N раствором NaCl (3л) и сушили в термостате при температуре 120 °C в течение 4 часов.

Эксперименты по ионному обмену проводили в статических условиях путем длительного встряхивания определенных навесок (по 1 г) подготовленных ионных форм воздушно-сухого цеолита с одинаковыми объемами (200 мл) водных растворов хлоридов металлов различной концентрации (не более $4.2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л). Достижение равновесия контролировали по совпадению двух последних данных по содержанию катионов в растворе, полученных через промежутки времени в 2-3 ч. Количественный анализ равновесных растворов и определение содержания катионов металлов осуществляли методом пламенной фотометрии с использованием фотометра модели PFP7 (JENWAY).

Равновесные концентрации сорбируемых компонентов в фазе ионообменника для каждого из опытов рассчитывали по известной формуле:

$$\bar{c}_i = \frac{(c_{0,i} - c_i) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

где: $c_{0,i}$ и c_i - исходная и равновесная концентрации i -компонента в растворе в мг-экв·л⁻¹, V - объем раствора в мл., m - масса клиноптилолита в граммах. Концентрацию ионов натрия в равновесных растворах c_{Na} определяли экспериментально, концентрацию в сорбенте (мг-экв/г) определяли из условия материального баланса: $\bar{c}_{Na} = \bar{c}_\Sigma - \bar{c}_i$.

Результаты и их обсуждение

На рис.1-3 представлены изотермы бинарного обмена K^+ - Na^+ , Ca^{2+} - Na^+ Mg^{2+} - Na^+ при значениях температуры $20^{\circ}C$ и $80^{\circ}C$. Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения:

- для всех исследованных систем изотермы сорбции компонентов практически линейны вплоть до соответствующих концентраций в фазе сорбента $\bar{c}_i = 1$ мг-экв/г (до эквивалентной доли сорбируемых ионов металлов в клиноптилолите $Y_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\Sigma} = 0.5$);

- температура существенно влияет на равновесие обмена ионов, при этом:

- сорбция ионов калия, при прочих равных условиях, уменьшается с повышением температуры;

- сорбция двухзарядных ионов: Ca^{2+} и Mg^{2+} , увеличивается с повышением температуры.

В таблице 1 представлены результаты расчетов равновесных параметров обмена ионов Me^{z+} - Na^+ , проведенных с использованием полученных данных.

Коэффициенты селективности (однократного разделения) рассчитывали по формуле:

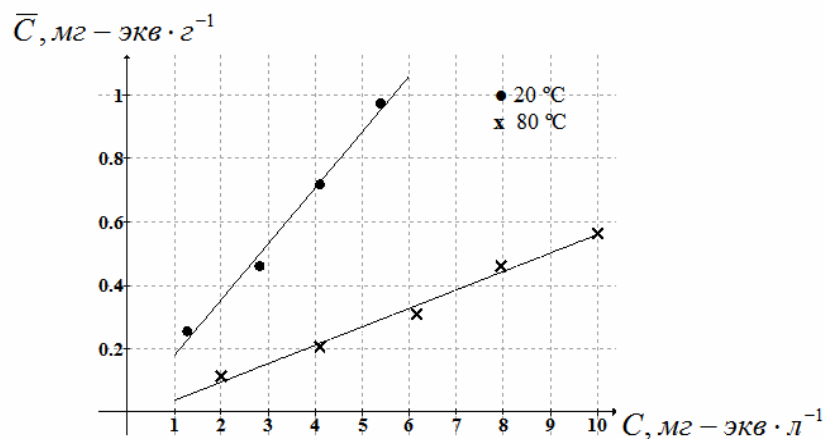


Рис. 1. Изотермы сорбции K^+ в системе $KCl - Na - KCl$

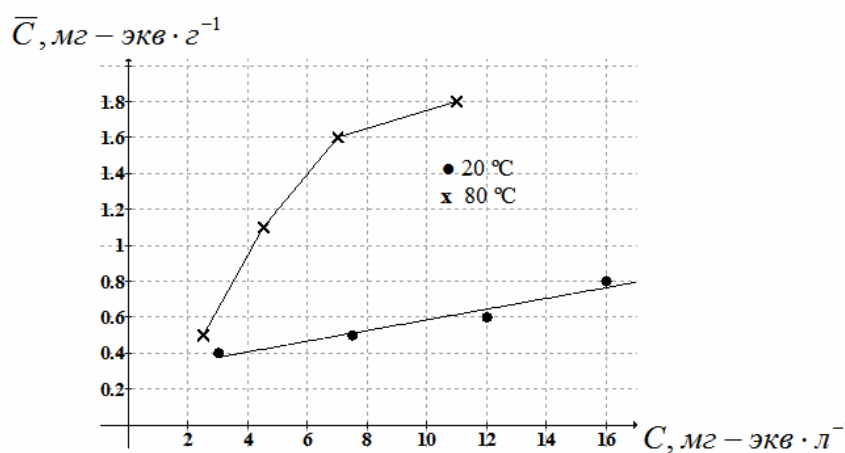


Рис. 2. Изотермы сорбции Ca^{2+} в системе $CaCl_2 - Na - KCl$

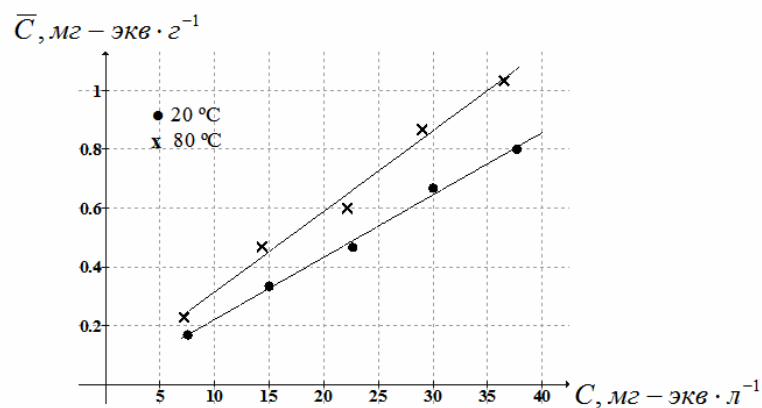


Рис. 3. Изотермы сорбции Mg^{2+} в системе $MgCl_2 - Na - Cl$

$$\alpha_{Na^+}^i = \frac{\bar{c}_i \cdot c_{Na^+}}{c_i \cdot \bar{c}_{Na^+}} = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - X_i}{X_i} \quad (2)$$

где: X_i - эквивалентная доля i -компонента в равновесном растворе.

Очевидно, что коэффициент селективности представляет собой отношение соответствующих равновесных коэффициентов распределения: $\alpha_{Na}^i = \Gamma_i / \Gamma_{Na}$ (отношение коэффициентов Генри - в линейной области изотерм).

Коэффициенты равновесия ионного обмена рассчитывали по формуле:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{c_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} \frac{c_{Na}}{\bar{c}_{Na}}, \quad (3)$$

Таблица 1. Равновесные параметры обмена ионов в линейной области изотерм

Катионы	$\Gamma_i = \bar{c}_i / c_i$ (мл/г)		α_{Na}^i		\tilde{K}_{Na}^i	
	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С
Na ⁺	34.4	33.9	-	-	-	-
K ⁺	172.9	58.5	5.03	1.73	5.03	1.73
Mg ²⁺	17.4	27.3	0.51	0.81	0.12	0.16
Ca ²⁺	33.8	152.9	0.98	4.51	0.17	0.37

Энтальпии ионообменных процессов, в предположении, что ΔH мало зависит от температуры, определяли с использованием соотношения Вант-Гоффа в интегральном виде

$$\ln \frac{\tilde{K}_{Na}^i(T_1)}{\tilde{K}_{Na}^i(T_2)} = -\frac{\Delta H_n}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

где: T - абсолютная температура в К, а \tilde{K}_{Na}^i - исправленные коэффициенты равновесия, определяемые соотношением:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{a_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} \frac{a_{Na}}{\bar{c}_{Na}} \quad (5)$$

где a_i и a_{Na} - активности i -го компонента и иона натрия в равновесных растворах.

Для разбавленных растворов, использованных в экспериментах, значения активностей компонентов считали близкими к значениям соответствующих концентраций, т.е. предполагали $\tilde{K}_{Na}^i \approx \tilde{K}_{Na}^i$.

Для существенной области заполнения клиноптилолита целевыми компонентами ($Y \leq 0.65$), в которой изотермы сорбции близки к линейным, а коэффициенты равновесия практически не меняются, допустимо предположение о равенстве дифференциальных и интегральных энтальпий. (7). В таблице 2 оценок термодинамических параметров.

Таблица 2. Изменения энтальпии в ионообменных процессах на клиноптилолите Дзегви

Процесс обмена	$K^+ \rightarrow Na^+$	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$
ΔH (кДж/г-экв)	-15.37	11.20	4.14

Следует отметить, что процесс ионообменной сорбции K^+ имеет экзотермический характер (происходит с выделением тепла) и энтропийный вклад в сдвиг равновесия в сторону образования продукта является несущественным. Иной термодинамический характер имеют эндотермические процессы обмена разнозарядных ионов: $Ca^{2+}-Na^+$ и $Mg^{2+}-Na^+$. Самопроизвольный характер протекания таких процессов, по-видимому, определяется сильным вкладом энтропийного фактора (возрастанием конфигурационной энтропии в системе за счет громадного числа микросостояний в соответствующих смешанных ионных формах). Такие процессы были названы ранее «движимыми энтропией» сорбционными процессами [8].

Разное «направление» влияния температуры на сорбцию ионов калия и двухзарядных ионов может быть использовано для создания практических безреагентных ионообменных процессов разделения и концентрирования из смешанных природных растворов, в частности, морской воды.

Работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ).

Список литературы

1. Толмачев А. М., Никашина В. А., Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1979. №1. С. 45-63.
2. Хамизов Р. Х., Бутенко Т. Ю., Броннов Л. В., Сковыра В.В., Новикова В. А. Исследование закономерностей сорбции ионов металлов из морской воды на клиноптилолите различных месторождений// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. №11. С.2461-2465.
3. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshavsky A. Recovery of valuable mineral components from seawater by ion-exchange and sorption methods//in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. J.A.Marinsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
4. Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Сковыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
5. Бериашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. «Технология получения нового вида калийсодержащего удобрения» U 802 Патент Грузии 06.01.2001г.

6.Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites// Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. P.257-265.

7.Бутенко Т.Ю, Хамизов Р.Х., Бронов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.

8.Li Ping, SenGupta Arup K. Entropy-driven selective ion exchange for hydrophobic ionizable organic compounds/in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. A.SenGupta, Y.Marcus and J.A.Marinsky. 2004. N.-Y., V.16. P.85-118.



УДК 543.544.5.068.7

Синтез анионных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии

Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Везенцев А.И.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Усовершенствован метод трёхстадийного процесса получения низкомолекулярных алкансульфонатов натрия C_4-C_8 . Определены оптимальные условия синтеза промежуточных веществ – алканбромидов – и конечных продуктов – алкансульфонатов, применяемых в качестве анионных ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Ключевые слова: низкомолекулярные алкансульфонаты натрия C_4-C_8 , ВЭЖХ

The method of three stage process of low molecular weight sodium alkane sulfonates obtaining has been improved. The optimum conditions of the synthesis of intermediate substances that are alkyl bromides as well as of the aim alkane sulfonates have been determined. The latter are used as ion-pair reagents for HELC.

Введение

При анализе различных препаратов методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко применяются ионпарные реагенты, представляющие собой сочетание анионных и катионных веществ.

Теоретическая часть

В хроматографии более широкое применение находят анионные составляющие ионпарных реагентов. Среди них в первую очередь следует назвать первичные низкомолекулярные алкансульфонаты, содержащие 4-8 атомов углерода в алкильном радикале.

К ионпарным реагентам, применяемым в ВЭЖХ, предъявляются повышенные требования относительно химической чистоты [1].

Известно несколько методов получения первичных алкансульфонатов натрия [2-8]. Подробный анализ этих методов с учётом экспериментальной апробации их авторами данной статьи приведён в материалах конференции по сорбентам [9]. Там же дано обоснование выбранного нами метода синтеза, основанного на замещении атома брома в бромалканах на сульфонатную группу [9].

Данный метод оказался наиболее применяемым с точки зрения селективной химической направленности по основной реакции и отличающимся от других

методов практически полным отсутствием побочных реакций. Последнее обстоятельство обеспечивало возможность получения химически чистых анионных реагентов – первичных алкансульфонатов натрия.

Целью данной работы явилось совершенствование предлагаемого метода, детальная проработка основ химической технологии получения алифатических сульфонов, изучение влияния условий синтеза на качество промежуточных веществ (алканбромидов) и конечных продуктов (алкансульфонатов натрия).

Эксперимент

Предлагаемый нами процесс синтеза алкансульфонатов состоит из трёх основных стадий: получение алканбромидов, замещение атомов брома в алканбромиде на сульфонатную группу (путём сульфирования), очистка алкансульфонатов натрия.

1. Получение алканбромидов

В принципе метод получения алканбромидов известен, он основан на замещении гидроксильной группы первичных спиртов на атом брома. Однако конкретные условия получения гомологического ряда первичных алканбромидов, которые бы обеспечивали высокие выходы и необходимую степень чистоты этих веществ, были изучены недостаточно. Поэтому нами проведены исследования, направленные на получение высокочистых алканбромидов. В качестве бромлирующего реагента применялась 48%-ная бромоводородная кислота, а в качестве водопоглощающего средства – 92-94%-ная серная кислота. Продолжительность всех опытов составляла 5 часов при постоянном кипении реакционной смеси. Исследовалось влияние молярного соотношения *спирт:бромоводородная кислота:серная кислота* на выход «сырых» алканбромидов и содержание в них основного вещества – индивидуального алканбромида. Расчёт реагентов проводился на 100%-ный бромистый водород и 100%-ную серную кислоту. Реакционная масса отстаивалась, водный слой минеральных кислот отделялся и отбрасывался. Пробромированный органический слой промывался водой, высушивался безводным сульфатом натрия и обрабатывался 100%-ной серной кислотой с целью удаления непрореагировавшего алифатического спирта в виде сернокислотного гудрона (нижний слой). После промывки органического слоя от остатков серной кислоты и высушивания безводным сульфатом натрия получался так называемый «сырой» алканбромид, выход которого определялся взвешиванием. Содержание чистого алканбромида в «сыром» алканбромиде определялось хроматографически. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Во всех опытах при увеличении избытка бромоводорода наблюдалось незначительное повышение выходов «сырых» алканбромидов, а содержание основных веществ (индивидуальных алканбромидов) практически не изменялось. На примере бромирования октанола-1 (оп.13-19) видно, что применение более чем 1,6-кратного избытка бромоводорода нецелесообразно. Поэтому дальнейшие синтезы алканбромидов проводились при молярном соотношении *спирт:бромоводород:серная кислота* = 1,0:1,6:1,0. «Сырые» алканбромиды после проведения чёткой ректификации представляли собой кондиционные вещества (99,0-99,5%-ной степени чистоты) и подвергались сульфированию сульфитом натрия.

Таблица. Влияние условий синтеза на качество первичных алканбромидов

№	Наименование	Молярные отношения	Выход	Содержание	Примечания
---	--------------	--------------------	-------	------------	------------

п/п	исходного спирта	реагентов в расчёте на 1 моль спирта		«сырого» алканбромида, % от стехиометрии	основного вещества в «сыром» алканбромиде, % масс.	
		Кислота бромоводородная	Кислота серная			
1	Бутанол-1	1,4	0,8	82,5	97,2	
2	-//-//-	1,6	1,0	95,0	95,2	
3	-//-//-	1,8	1,2	96,2	96,2	Цвет тёмный
4	Пентанол-1	1,4	0,8	81,6	96,3	
5	-//-//-	1,6	1,0	97,1	98,2	
6	-//-//-	1,8	1,2	98,2	98,5	Цвет тёмный
7	Гексанол-1	1,4	0,8	80,3	96,2	
8	-//-//-	1,6	1,0	94,2	96,1	
9	-//-//-	1,8	1,2	95,3	98,2	Цвет тёмный
10	Гептанол -1	1,4	0,8	83,2	96,1	
11	-//-//-	1,6	1,0	95,2	98,0	
12	-//-//-	1,8	1,2	98,1	98,2	Цвет тёмный
13	Октанол-1	1,0	0,4	70,2	99,1	
14	-//-//-	1,2	0,6	80,5	97,1	
15	-//-//-	1,4	0,8	84,2	94,1	
16	-//-//-	1,6	1,0	96,1	98,0	
17	-//-//-	1,8	1,2	95,2	98,2	Цвет тёмный
18	-//-//-	2,0	1,8	96,1	98,2	-//-//-
19	-//-//-	2,2	2,0	96,0	98,1	Включения сгустков

2. Замещение атома брома в алканбромидах на сульфонатную группу путём сульфирования сульфитом натрия

Результаты экспериментальных проверок различных способов сульфирования показали, что наиболее приемлемый метод заключается в проведении процесса сульфирования 20-24%-ным водным раствором сульфита натрия при 1,05-1,25-кратном молярном избытке исходного алканбромида. При этом температура процесса должна составлять 118-142°C при избыточном давлении 2,0-4,5ати. Установлено, что продолжительность сульфирования очень сильно зависит от длины углеводородного радикала в алифатической цепи алканбромида. Это обусловлено положительным индукционным эффектом алкильного радикала, в результате чего реакционная способность алканбромидов при увеличении длины углеводородного радикала падает. Поэтому продолжительность сульфирования возрастает от 3-х часов для 1-бромбутана до 18-ти часов для 1-бромоктана.

После сульфирования реакционная смесь, помимо основного продукта – алкансульфоната натрия, содержала также реакционный бромид натрия и невступившие в реакцию алканбромид и сульфит натрия.

3. Очистка алкансульфонатов натрия

В результате проведённых экспериментов был разработан следующий метод выделения и очистки алкансульфонатов. После создания слабощелочной среды (рН=8,0-8,5) невступивший в реакцию избыточный алканбромид экстрагировался петролейным эфиром (фр.40-70°C). Проэкстрагированный продукт обрабатывался 5-6-кратным избытком концентрированной соляной кислоты. После охлаждения до – (4÷5)°C выпадал осадок хлорида натрия, который отфильтровывался и отбрасывался.

Фильтрат пропускаться через катионит КУ-2-8 с целью полного перевода сульфонатов натрия в Н-форму и затем концентрировался на роторном испарителе под вакуумом. При этом вместе с парами воды отгонялись избыточный хлороводород и реакционный бромоводород. Кубовый остаток, представляющий собой алкансульфонокислоты с примесью хлоро- и бромоводорода, после нейтрализации гидроксидом натрия подвергался кристаллизации из водного раствора ацетона, содержащего от 10 до 50% воды. Полученные таким образом индивидуальные алкансульфонаты C₄-C₈ идентифицировались и представляли собой хроматографически чистые вещества. Примеси хлоридов и бромидов натрия, остаточных алканбромидов и другие примеси не были обнаружены.

Заключение

Разработан трёхстадийный метод получения алкансульфонатов C₄-C₈ – анионных реагентов для ВЭЖХ. Определены оптимальные условия синтеза гомологического ряда высокочистых алканбромидов. Установлены параметры и условия процесса сульфирования алканбромидов, обеспечивающие высокие выходы алкансульфонатов. Разработан эффективный метод их выделения и очистки, позволивший получить хроматографически чистые вещества. На опытной установке научно-исследовательской лаборатории химической технологии кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета (БелГУ) освоен выпуск указанных анионных реагентов, которые по качеству превосходят зарубежные аналоги и успешно применяются при анализе витаминов, лекарственных веществ, гормонов и физиологически активных веществ.

Список литературы

- 1.Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография // М.: 1996г.
- 2.Перистый В.А. Способ получения алкансульфонокислот // АС СССР №362010; заявл. 06.XI.1970; опубл.13.XII.1972. Бюл.№2 за 1973г.
- 3.Буштаб З.И., Перистый В.А. Метод синтеза высших α-олефинов // Вестник Харьковского политехнического института. – 1971. – Вып.4, №60. – С.47-50.
- 4.Перистый В.А. Синтез, исследование свойств и разработка основ технологии получения олефинсульфонатов //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Харьков, 1975. – 24с.
- 5.Ковалёв В.М., Гасюк Л.В. Получение первичных алкансульфонатов натрия сульфированием α-олефинов бисульфитом натрия // Вестник Харьковского политехнического института. – 1973. – Вып.1, – №83. – С.54-56.
- 6.Гауптман З., Грефе Ю., Реман Х. Органическая химия / Пер. с нем. Под ред. В.М.Потапова. – М.: Химия, 1979. – 470с.
- 7.Абрамзон А.А., Бочаров В.В. Поверхностно-активные вещества: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 280с.
- 8.Джильберт Э. Сульфирование органических соединений // М.: Химия, 1969г.
- 9.Перистый В.А. Разработка основ химической технологии получения высокочистых алкансульфонатов – анионных ионпарных реагентов для сорбционной хроматографии // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Белгород: Издательство БелГУ, 2004. – С.140-145.