

УДК 549.67 : 543.5

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ, В. Ф. ВОЛОДИН

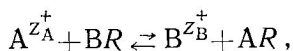
Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва

Экспериментально исследована кинетика ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на природном клиноптилолите статическим методом в зависимости от концентрации внешнего раствора, температуры и размера зерен. Из анализа кинетических кривых найдено, что процесс ионного обмена в интервале времени от 0 до τ_{∞} реализуется по двум механизмам: внешне- и внутридиффузионному. Рассчитанные значения константы скорости для внешне- и внутридиффузионного механизма показали, что механизм лимитирующей стадии зависит от каждого из указанных параметров. Найдено, что эффективный коэффициент диффузии линейно зависит от радиуса входящего иона и обратной температуры и не зависит от концентрации внешнего раствора. Полученные значения энергии активации для ионного обмена $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$ характерны для обмена на высококремнистых цеолитах. Величины эффективных коэффициентов диффузии для щелочноземельных металлов примерно на порядок меньше, а энергии активации приблизительно в 2 раза больше, чем для щелочных. Сделан вывод, что состав обменных катионов для этого цеолита в коренном залегании полностью определяется составом грунтовых вод на месторождении.

В последние годы на территории СССР установлены крупные месторождения клиноптилолита [1]. В связи с вопросами генезиса цеолитизированных туфов и использования клиноптилолита в качестве селективного ионита для концентрирования и разделения щелочных и щелочноземельных металлов важное значение приобретает изучение кинетики ионного обмена на этом цеолите.

Вопросам кинетики ионного обмена на цеолитах в последние годы уделяют большое внимание. Однако прежде чем переходить к результатам экспериментальных исследований, представляется целесообразным несколько более подробно рассмотреть некоторые методические вопросы применительно к конкретным задачам, возникающим при изучении кинетики ионного обмена на природном клиноптилолите в статических условиях.

Рассмотрим кинетическую кривую гетерогенного ионообменного процесса, контролируемого внутридиффузионным механизмом (рис. 1), для ионообменной реакции, имеющей вид:



где Z_A^+ и Z_B^+ — заряды обменивающихся катионов А и В; R — алюмокремнекислородная матрица цеолита.

В процессе ионного обмена в интервале времени от 0 до τ_{∞} действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. В интервале от 0 до τ_1 количество поглощенного катиона $A^{Z_A^+}$ будет определяться только обменом $A^{Z_A^+}$ и BR на поверхности частиц цеолита, т. е. внедиффузионным механизмом. Тогда скорость поглощения входящего катиона можно определить

из уравнения [2]:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{3D' C}{r \Delta r_0}, \quad (1)$$

где D' — коэффициент диффузии катиона A^{Z^+} в растворе, $\text{см}^2/\text{сек}$; C — концентрация обменивающегося катиона в растворе, мг-экв/мл ; r — средний радиус частиц, см ; Δr_0 — толщина диффузионного слоя пленки жидкости, окружающей частицу, см ; $\frac{dQ}{d\tau}$ — скорость поглощения катиона A^{Z^+} мг-экв/сек .

Константа скорости реакции, характеризующая внешнедиффузионный механизм, находится из известного уравнения, полученного Бойдом с сотр. [3]:

$$R = \frac{3D'}{r \Delta r_0 K} \quad (2)$$

где $K = C^s/C^l$ — равновесный коэффициент распределения. Выражая константу скорости реакции через скорость поглощения входящего катиона, получаем:

$$R = \frac{dQ/d\tau}{CK} \quad (3)$$

Все величины, стоящие в правой части уравнения, находятся из экспериментальных данных. Так как время τ_1 очень мало, то концентрация исходного раствора в этом интервале времени остается практически постоянной и, следовательно, уравнение (3) применимо для обработки данных, полученных как динамическим, так и статическим методами.

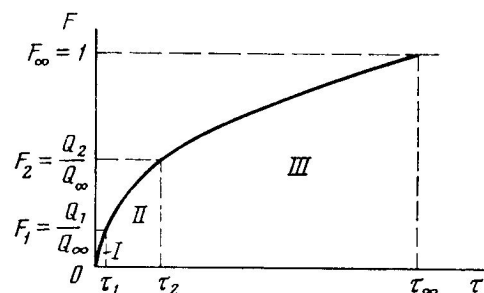


Рис. 1. Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса $A^{Z^+} + BR \rightleftharpoons B^{Z^+} + AR$

В интервале от τ_1 до τ_2 , где τ_2 — время установления равновесия A^{Z^+} и BR на поверхности цеолита, количество поглощено-

го катиона A^{Z^+} будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри зерна.

В интервале от τ_2 до τ_∞ количество поглощенного катиона A^{Z^+} будет определяться только обменом внутри зерна цеолита. Тогда в этом интервале для расчета эффективного коэффициента диффузии и константы скорости обмена, характеризующей внутريدиффузионный механизм, можно воспользоваться уравнениями, полученными Баррером с сотр. [4, 5]:

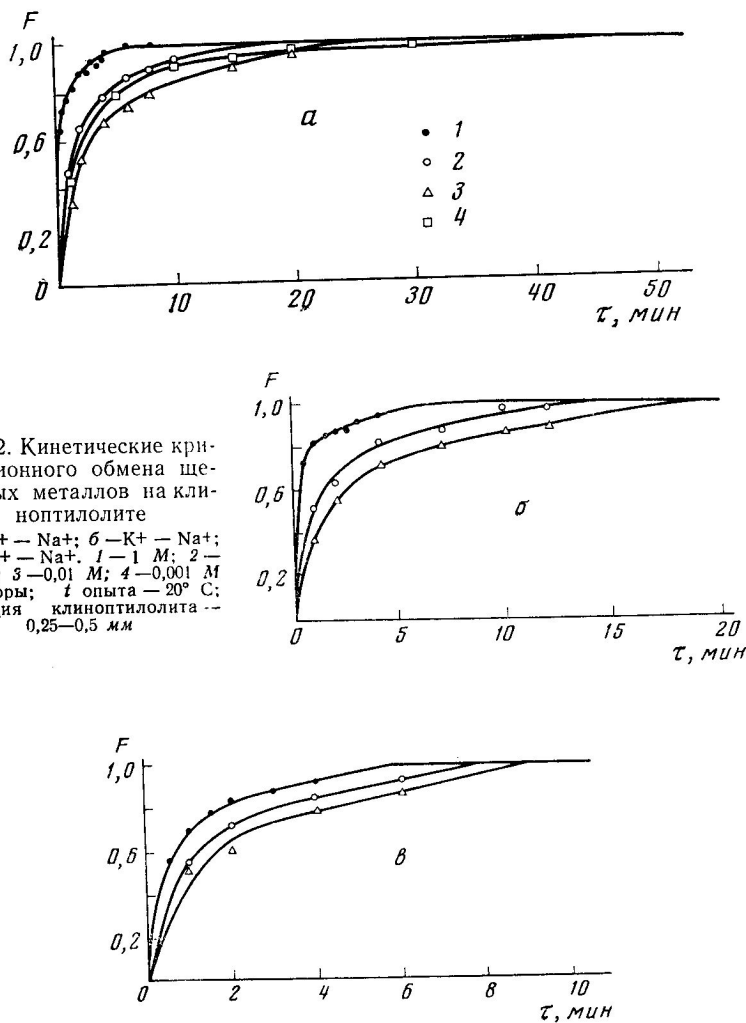
$$F = \frac{Q\tau}{Q_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D^1\tau}{\pi}} \quad (4)$$

$$B = \frac{\pi^2 D'}{r^2} \quad (5)$$

где D' — эффективный коэффициент диффузии обменивающейся пары ионов, $\text{см}^2/\text{сек}$; τ — время контакта, сек ; Q_τ/Q_∞ — степень поглощения входящего катиона; B — константа скорости обмена.

Если процесс ионного обмена от 0 до τ_∞ контролируется внешнедиффузионным механизмом, т. е. отсутствует III интервал, то рассчитывается только константа скорости реакции.

В данной работе представлены результаты изучения кинетики ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на Na-форме клиноптилолита в зависимости от концентрации исходного раствора, размера зерен цеолита и температуры опыта. Исследование было проведено методом ограниченного обмена (кинетика в статике) с отношением $ж:t=100:1$ при непрерывном интенсивном перемешивании. Во всех опытах применяли хлоридные растворы соответствующих металлов, температуру поддерживали на заданном уровне при помощи ультра-термостата УТ-15. В наших опытах использовалась монофракция кли-



ноптилолита 95%-ной чистоты, полученная из цеолитизированного туфа месторождения Дзегви (ГрузССР). Na-форма клиноптилолита была получена в динамических условиях пропусканием 1 M NaCl до полного насыщения. Полученная Na-форма содержала 4,6% Na, 0,5% необменного K и 0,9% необменного Ca. Анализ жидкой и твердой фаз щелочных металлов проводился методом фотометрии пламени, щелочноземельных — весовым методом и методом атомной адсорбции.

Кинетические кривые ионного обмена Cs, K и Li на Na-форме клиноптилолита в зависимости от концентрации исходного раствора представлены на рис. 2.

Скорость поглощения противоиона определялась из графика в координатах $Q-\tau$ как тангенс угла наклона касательной, выходящей из начала координат.

Для расчета константы скорости обмена предварительно был найден эффективный коэффициент диффузии для данной пары обменивающихся ионов из графика в координатах $F-\sqrt{\tau}$ по формуле

$$D' = \frac{\pi r^2}{36} \operatorname{tg}^2 \alpha \quad (6)$$

Сравнивая скорости внешне- и внутридиффузионного механизма (рис. 4, табл. 1), удалось установить, что процесс ионного обмена изу-

Таблица 1

Кинетические параметры ионного обмена Cs, K и Li на Na-форме клиноптилолита в зависимости от концентраций исходного раствора

Обменивающаяся пара ионов	Концентрация исходного раствора, М	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{dQ}{d\tau}, \frac{\text{мг-экв/г}}{\text{сек}}$	$K = C^s/C^l$	$R, \text{сек}^{-1}$	$D', \text{см}^2/\text{сек}$	$B, \text{сек}^{-1}$
Cs ⁺ — Na ⁺	1	0,093	1,860	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
	0,1	0,012	20,00	$5,89 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,0063	1 630	$3,90 \cdot 10^{-4}$		
	0,001	0,0083	16 300	$5,10 \cdot 10^{-5}$		
K ⁺ — Na ⁺	1	0,0675	2,04	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-9}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
	0,1	0,0162	23,4	$6,92 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,00113	1 150	$9,07 \cdot 10^{-4}$		
Li ⁺ — Na ⁺	1	0,0219	1,31	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$
	0,1	0,00786	9,60	$8,20 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,00273	64,0	$4,20 \cdot 10^{-3}$		

ченных щелочных металлов на Na-форме клиноптилолита в зависимости от концентрации исходного раствора и при постоянстве других параметров будет контролироваться различными механизмами: внутридиффузионным, смешанным или внешнедиффузионным. С увеличением радиуса входящего иона область действия этих механизмов смещается в сторону более концентрированных растворов. При этом наблюдается более сильная зависимость константы скорости реакции с увеличением

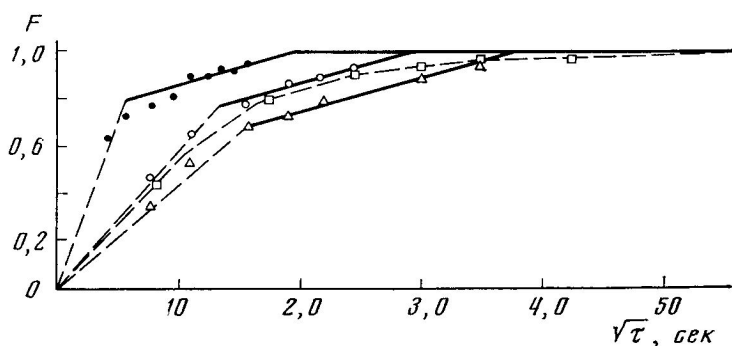


Рис. 3. Зависимость степени поглощения Cs от $\sqrt{\tau}$

концентрации исходного раствора, тогда как константа скорости обмена остается постоянной, а ее значение возрастает с уменьшением радиуса входящего иона.

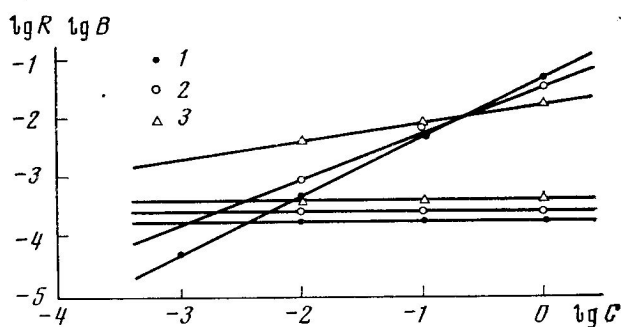


Рис. 4. Зависимость константы скорости для внешне- и внутридиффузионного механизма от концентрации исходного раствора для обмена

1 — Cs+ — Na+; 2 — K+ — Na+; 3 — Li+ — Na+

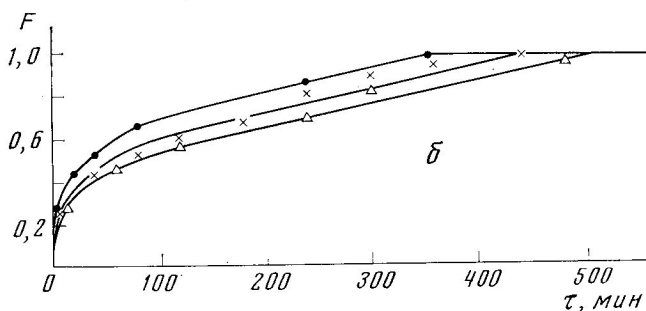
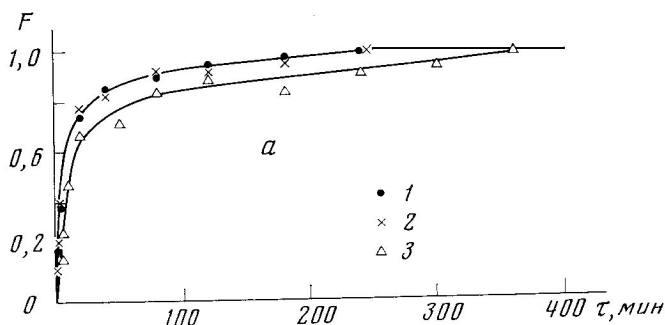
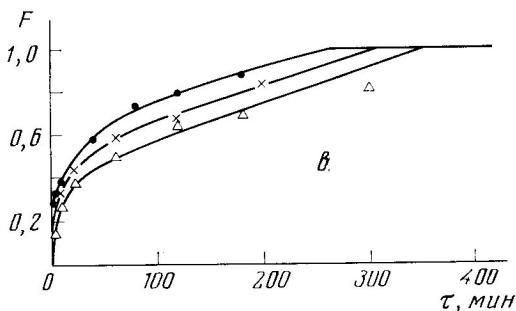


Рис. 5. Кинетические кривые ионного обмена щелочноземельных металлов на клиноптилолите

а — Ba²⁺ — 2Na⁺; б — Sr²⁺ — 2Na⁺; в — Ca²⁺ — 2Na⁺. 1 — 1 М; 2 — 0,1 М; 3 — 0,01 М растворы; t опыта 20° С; фракция клиноптилолита 0,25—0,5 мм



Анализ кинетических кривых ионного обмена Cs⁺—Na⁺ на клиноптилолите (рис. 3) показывает, что по быстрому внешнедиффузионному механизму реализуется до 80% обменной емкости. При этом скорость внешнедиффузионного механизма возрастает с увеличением concentra-

ции противоиона во внешнем растворе. Следует отметить, что здесь имеет место и внутридиффузионный механизм, однако его вклад в обменную емкость незначителен. За счет медленного внутридиффузионного механизма при данном радиусе зерна реализуется только 20—30% обменной емкости, и скорость этой стадии не зависит от концентрации противоиона во внешнем растворе, что лишний раз подтверждает представление о внутридиффузионном механизме этой стадии.

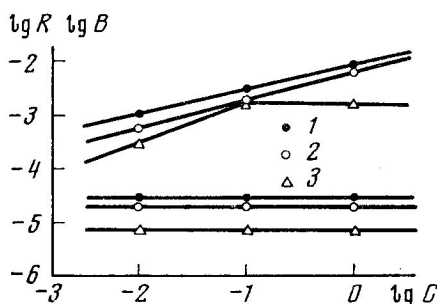


Рис. 6. Зависимость константы скорости для внешне- и внутридиффузионного механизма от концентрации исходного раствора для обмена
1 — $\text{Ca}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$; 2 — $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$; 3 — $\text{Ba}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$

Аналогичным образом была изучена кинетика ионного обмена щелочноземельных металлов Ba, Sr и Ca на Na-форме клиноптилолита. Полученные кинетические кривые и зависимость константы скорости реакции и константы скорости обмена от концентрации исходного раствора представлены на рис. 5 и 6.

Таблица 2

Кинетические параметры ионного обмена Ba, Sr и Ca на Na-форме клиноптилолита в зависимости от концентрации исходного раствора

Обменивающаяся пара ионов	Концентрация исходного раствора, М	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{dQ}{dt}, \frac{\text{мг-экв/г}}{\text{сек}}$	$K = C^s/C^l$	$R, \text{сек}^{-1}$	$D', \text{см}^2/\text{сек}$	$B, \text{сек}^{-1}$
$\text{Ba}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$	1	0,00284	0,84	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-6}$
	0,1	0,00284	8,75	$1,62 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,00115	182	$3,16 \cdot 10^{-4}$		
$\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$	1	0,00890	0,695	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-10}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
	0,1	0,00283	6,85	$2,06 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,00167	138	$6,06 \cdot 10^{-4}$		
$\text{Ca}^{2+} - 2\text{Na}^{+}$	1	0,00833	0,53	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$9,65 \cdot 10^{-10}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$
	0,1	0,00458	5,50	$3,26 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	0,00214	111	$9,65 \cdot 10^{-4}$		

Зависимости, найденные для обмена на клиноптилолите щелочных металлов, характерны и для щелочноземельных. Основное расхождение, обусловленное различием в зарядах ионов, заключается в абсолютных значениях кинетических параметров. Единственное существенное отклонение в поведении наблюдается только для обмена Ba^{2+} , для которого при концентрации исходного раствора $\text{BaCl}_2 \geq 0,1 \text{ М}$ достигается предельная скорость обмена.

Кроме того, было найдено, что с увеличением радиуса входящего иона эффективный коэффициент диффузии уменьшается (табл. 1, 2), причем эта зависимость сильнее сказывается для обмена щелочноземельных металлов, чем для щелочных. Абсолютные значения эффективных коэффициентов диффузии двухвалентных катионов примерно на порядок меньше, чем одновалентных. Примерно такие же результаты

получены при обмене щелочноземельных катионов на клиноптилолите динамическим методом [6].

Влияние температуры на скорость ионообменной реакции для одно- и двухвалентных катионов было изучено на примере обмена $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$. На основе анализа кинетических кривых (рис. 7) энергии

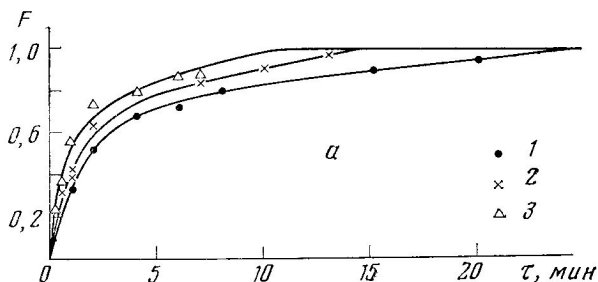
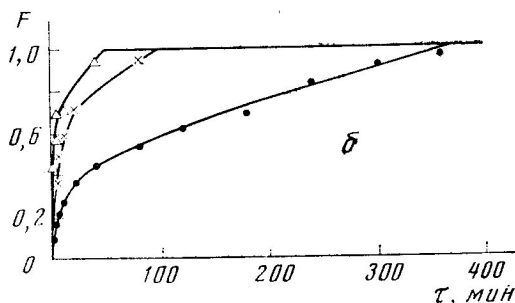


Рис. 7. Кинетические кривые ионного обмена на клиноптилолите в зависимости от температуры
 $\alpha - \text{Cs}^+ - \text{Na}^+$; $\delta - \text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$; t опыта: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 75°; $C_{\text{CsCl}} = 0.01 \text{ M}$; $C_{\text{SrCl}_2} = 0.1 \text{ M}$; фракция клиноптилолита 0,25—0,5 мм



активации ионообменного процесса определялась двумя способами: по графику в координатах $\lg B - 1/T$ (рис. 8, а), откуда $E = 4,575 \lg \alpha$, ккал/моль, и по модифицированному уравнению Аррениуса [7]:

$$\lg \frac{B_2}{B_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad (7)$$

где B_1 и B_2 — константы скорости обмена при T_1 и T_2 соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

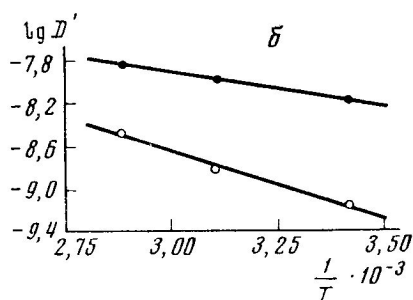
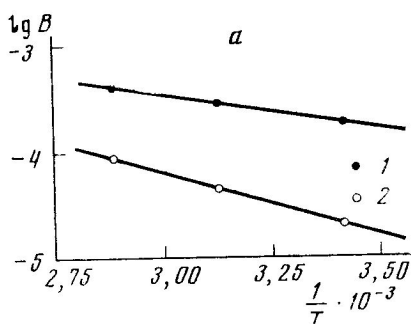


Рис. 8. Логарифмическая зависимость константы скорости обмена и эффективного коэффициента диффузии от температуры

$\alpha - \lg B - 1/T$; $\delta - \lg D' - 1/T$. 1 — катионы щелочных металлов (Cs^+ , K^+ , Li^+); 2 — катионы щелочноземельных металлов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

Значения энергии активации и эффективного коэффициента диффузии были использованы для оценки предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Кинетические параметры ионного обмена Cs и Sr на Na-форме клиноптилолита в зависимости от температуры

Обменивающая пара ионов	Температура, °C	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область				
		$\frac{dQ}{dt}$, мг-экв/г сек	$K = \frac{Cs}{Na}$	R , сек ⁻¹	D' , см ² /сек	B , сек ⁻¹	$\frac{K_{ад}}{E_{ад}}$, моль	D_0	Q_{∞} , мг-экв/г
Cs ⁺ — Na ⁺	20	0,00635		$3,9 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$			
	50	0,0124	1630	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	2,90	$8,71 \cdot 10^{-7}$	0,94
	75	0,0179		$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$			
Sr ²⁺ — 2Na ⁺	20	0,00283	6,85	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-10}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$			1,28
	50	0,00867	7,95	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	5,35	$5,90 \cdot 10^{-6}$	1,44
	75	0,0266	9,25	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-9}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$			1,59

Данные результаты трудно сравнивать между собой, так как изучение скорости обмена Cs⁺—Na⁺ от температуры проводилось из 0,01 М раствора CsCl, а Sr²⁺—2Na⁺ — из 0,1 М раствора, однако некоторые оче-

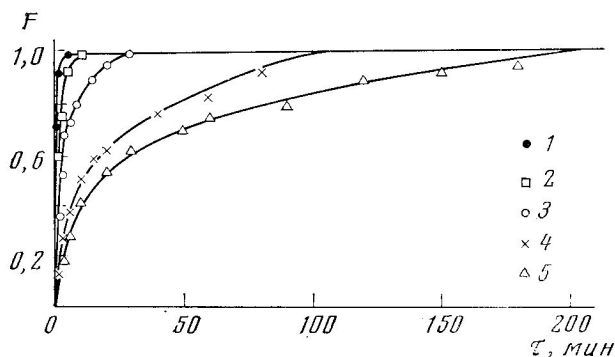


Рис. 9. Кинетические кривые ионного обмена Cs на клиноптилолите в зависимости от размера зерен

Фракции: 1 — 0,063—0,07 мм; 2 — 0,1—0,15 мм; 3 — 0,25—0,5 мм; 4 — 0,5—1 мм; 5 — 1—2 мм; C_{CsCl} — 0,01 М; t опыта 20° С

видные выводы можно сделать. Энергия активации для обмена Sr²⁺—2Na примерно в 2 раза больше, чем для Cs⁺—Na⁺, что отмечалось Бреком [8] для обмена щелочных и щелочноземельных катионов на мордените и шабазите, отсюда и более сильное влияние температуры на кинетические параметры ионного обмена Sr²⁺ по сравнению с Cs⁺, что в конечном итоге сказывается на времени достижения равновесия (рис. 7).

Найдено, что обменная емкость клиноптилолита по Cs не зависит от температуры, т. е. все способные к обмену ионы Na⁺ участвуют в обмене Cs⁺—Na⁺ уже при комнатной температуре. Для Sr²⁺ обменная емкость возрастает с увеличением температуры, т. е. не все способные к обмену ионы Na⁺ при комнатной температуре участвуют в обмене. Учитывая, что обмен Sr²⁺—2Na⁺ протекает значительно труднее, чем Cs⁺—Na⁺, можно предположить, что Na⁺ в клиноптилолите находится в различных энергетических состояниях.

Весьма низкие значения предэкспоненциального множителя (табл. 3) также указывают на то, что скорость ионного обмена определяется главным образом величиной энергии активации, причем замена иона Na⁺ на ионы Cs⁺ и Sr²⁺ не сопровождается изменением структуры клиноптилолита.

Кинетические параметры ионного обмена Cs на Na-форме клиноптилолита в зависимости от среднего радиуса зерен

Обменивающаяся пара ионов	Фракция, мм	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{dQ}{dt}$, $\frac{\text{мг-экв/г}}{\text{сек}}$	$K = C^s/C^l$	R , сек^{-1}	D' , $\text{см}^2/\text{сек}$	B , сек^{-1}
Cs ⁺ — Na ⁺	1—2	$1,55 \cdot 10^{-5}$	1630	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$
	0,5—1,0	$2,22 \cdot 10^{-3}$		$1,36 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
	0,25—0,5	$5,00 \cdot 10^{-3}$		$3,06 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
	0,1—0,15	$1,45 \cdot 10^{-2}$		$6,9 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$
	0,063—0,07	$2,73 \cdot 10^{-2}$		$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$

Логарифмическая зависимость B и D' от температуры для обмена Cs⁺—Na⁺ и Sr²⁺—2Na⁺ показана на рис. 8. Как и следовало ожидать, влияние температуры сильнее сказывается на кинетических параметрах обмена Sr²⁺—2Na⁺, чем Cs⁺—Na⁺ (табл. 3, рис. 8).

Изучение кинетики ионного обмена в зависимости от размера зерен было проведено из 0,01 М раствора CsCl. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 9. Найдено, что время равновесия возрастает с увеличением фракции клиноптилолита прямо пропорционально среднему радиусу зерна (рис. 10).

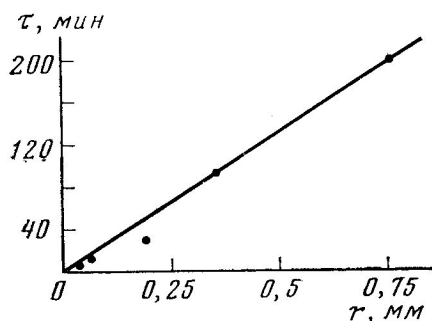


Рис. 10

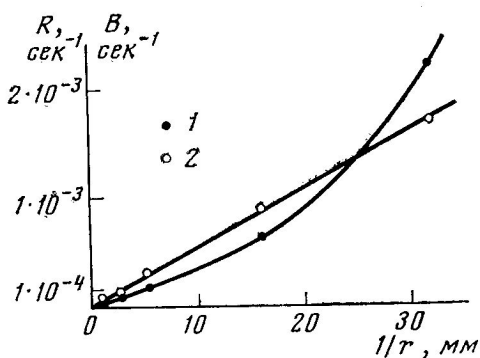


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость времени достижения равновесия от среднего радиуса частиц

Рис. 11. Зависимость константы скорости для внешне- и внутридиффузионного механизма от среднего радиуса частиц

1 — константа скорости реакции; 2 — константа скорости обмена

Было найдено [9], что при достаточном измельчении клиноптилолита форма его частиц мало отличается от сферической. Однако, как видно из табл. 4, наблюдается незначительное возрастание эффективного коэффициента диффузии с увеличением среднего радиуса частиц, что связано, вероятно, во-первых с отклонением идеальной поверхности шара от реальной поверхности частиц и, во-вторых, с тем, что мы имеем дело не с монокристалльными частицами клиноптилолита, а с агрегатом из микромонокристаллов. Найдено, что для фракции клиноптилолита 0,063—0,07 мм процесс ионного обмена контролируется внешнедиффузионным механизмом. Однако, учитывая близость размеров частиц этой и соседней фракции и слабую зависимость эффективного коэффициента диффузии от размера частиц, для расчета константы скорости обмена использовано значение $D' = 2,44 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Сравнение скоростей внешне- и внутридиффузионного механизма (рис. 11) показывает, что при изменении размера зерен клиноптилолита и постоянстве всех других параметров процесс ионного обмена будет контролироваться различными механизмами, и можно достаточно точно определить область их действия. Путем уменьшения размера зерен можно практически полностью подавить внутридиффузионный механизм, что имеет важное значение при использовании клиноптилолита в технологических процессах.

ВЫВОДЫ

1. Анализ кинетических кривых показывает, что время достижения равновесия уменьшается с увеличением концентрации исходного раствора, температуры и уменьшения размера зерна. Причем для щелочноземельных металлов оно примерно на порядок больше, чем для щелочных.

2. Процесс ионного обмена реализуется по двум механизмам: быстрому — внешнедиффузионному и медленному — внутридиффузионному. Доля обменной емкости, реализованной по внешнедиффузионному механизму, составляет 60—80% и незначительно возрастает с увеличением концентрации исходного раствора и уменьшением размера зерен.

3. Рассчитанные значения константы скорости для внешне- и внутридиффузионного механизма в зависимости от концентрации внешнего раствора, размера зерен и температуры показали, что механизм лимитирующей стадии зависит от каждого из указанных выше параметров.

4. Найдено, что эффективный коэффициент диффузии линейно зависит от радиуса входящего иона и обратной температуры и не зависит от концентрации внешнего раствора. Значения эффективных коэффициентов диффузии для щелочноземельных металлов примерно на порядок меньше, чем для щелочных.

5. Полученные значения энергии активации для ионного обмена $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$ характерны для обмена на высококремнистых цеолитах. Причем для обмена $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$ энергия активации примерно в 2 раза больше, чем для обмена $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$, что указывает на более сильную зависимость кинетических параметров ионного обмена щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными.

6. Из полученных результатов по кинетике ионного обмена на клиноптилолите можно сделать вывод, что состав обменных катионов для этого цеолита в коренном залегании полностью определяется составом грунтовых вод на месторождении.

Поступила в редакцию
31 марта 1976 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. Обзор. Сер. IV, ВИЭМС, М., 1974.
2. Reichenberg D. J. Chem. Soc., v. 75, 1953.
3. Boyd E. E., Adamson A. W., Myers L. S. J. Amer. Chem. Soc., v. 69, 1947.
4. Barrer R. M. Some features of ion exchange in crystals. Chem. Ind., 1962.
5. Barrer R. M., Bartholomew R., Rees L. Phys. Chem. Solids, v. 24, 1963.
6. Никашина В. А., Заборская Е. Б., Махалов Е. М., Рубинштейн Р. Н. Радиохимия т. 16, № 16, 1975.
7. Daniels F., Alberty R. A. Phys. Chem., 2-nd, 1955.
8. Breck D. W. Zeolite molecular sieves. John Wiley & sons, New York, 1974.
9. Ames L. L. Amer. Mineralogist, v. 47, 1962.

KINETICS OF ION EXCHANGE OF ALKALINE AND ALKALINE-EARTH METALS ON NATURAL CLINOPTILOLITE

N. F. TSCHELISHTSHEV, V. F. VOLODIN

*Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry
of Rare Elements, Moscow*

The kinetics of ion exchange of alkaline and alkaline-earth metals has been experimentally investigated on natural clinoptilolite by the static method depending on the concentration of the outer solution, the temperature and the grain size. It has been found from the analysis of the kinetical curves that the process of ion exchange in the interval from 0 to τ_{∞} is realized by two mechanisms: the outer and the inner diffusional one. The calculated values of the rate constant for the outer and the inner diffusional mechanism have shown that the mechanism of the limiting stage depends on each of the above indicated parameters. It has been revealed that the effective coefficient of diffusion linearly depends on the radius of the entering ion and the inverse temperature and does not depend on the concentration of the outer solution. The obtained values of the activation energy for the ion exchange of $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ and $\text{Sr}^{2+} - 2\text{Na}^+$ are characteristic of the exchange on high-siliceous zeolites. The values of effective coefficients of diffusion for alkaline — earth metals are approximately by one order less and the activation energy approximately 2 times greater than for alkaline ones. The conclusion is drawn that the composition of exchange cations for this zeolite is in the fundamental bedding completely determined by the composition of the ground waters on the deposit.
