© И.В. Кунилова, 2008

УДК 622.7

И.В. Кунилова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГИДРАТАЦИИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА СИБАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Семинар № 25

Природные цеолиты – группа минералов класса микропористых каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов. Минералы цеолитов - клиноптилолит, морденит и другие можно представить как кристаллический алюмосиликатный анион, заряд которого компенсируется катионами натрия, калия, кальция или магния. Как известно, сорбция катионов переходных металлов проходит в гидратированном состоянии, и ряд сорбируемости соответствует изменению энергий гидратации катионов [1]. В процессе гидратации происходит сорбционное закрепление молекул воды на поверхности и в объеме образуемых структурой цеолита пор. Гидратационная способность определяется структурой цеолита и природой обменных ионов и отличается для цеолитов разных типов и месторождений. Гидратационные характеристики сорбентов исследованы термическим методом для распространенных цеолитов Холинского месторождения [2] и синтетических ионитов, например КУ-2, КБ-4 [3]. Однако начальная температура термолиза и температура максимума пика на термических кривых не являются мерой термодинамической устойчивости. К тому же, методом дифференциального термического анализа может быть экспериментально определена лишь энтальпия дегидратации молекул воды. Расчеты свободной энергии (энергии Гиббса) проводятся по константам обмена, полученными различными способами, по экспериментальным изотермам [4], [5], [6]. Поэтому представляется интересным иметь прогнозную оценку всех термодинамических характеристик сорбента – энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, и их изменение в процессе гидратации. В настоящей работе проведены теоретические расчеты термодинамических характеристик природного цеолита Сибайского месторождения, вводимого в эксплуатацию, с использованием термодинамического подхода [6] для расчета энергии Гиббса. Термодинамические величины взяты из [7], если не указан иной источник.

Расчет энергии образования природного цеолита Сибайского месторождения

Энергия образования цеолита в стандартных условиях рассчитана по уравнению Гиббса - Гельмгольца $\Delta G^{\circ}_{f,298} = \Delta H^{\circ}_{f,298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{f,298}$ для определенной по данным рентгенофазового анализа кристаллохимической формуле Сибайского цеолита $(Na, K, Ca)_5Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 18\ H_2O$. Состав Сибайского цеолита по стехиометрической формуле может быть представлен как $2{,}5\ Na_2O \cdot 2{,}5\ K_2O \cdot 5\ CaO \cdot 3\ Al_2O_3 \cdot 30\ SiO_2 \cdot 18\ H_2O$. При этом возникает ошибка по количеству кислорода, которого должно быть 79 атомов, а не 72.

Считая ошибку в $\delta = (79\text{-}72) \cdot 100\% / 79 = 8{,}9\%$ допустимой для рентгенофазового анализа (ниже 10

%), определим термодинамические условия образования цеолита Сибайского месторождения.

Теплота образования $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ цеолита рассчитана по принципу струк-турной аналогии как сумма теплот образования структурных единиц:

$\Delta H^{\circ}_{f,298} = 2{,}5\ \Delta H^{\circ}_{f,298}(Na_2O) +$
$+2{,}5\ \Delta H^{\circ}_{f,298}(K_2O) + 5\ \Delta H^{\circ}_{f,298}(CaO) +$
$+3\ \Delta H^{\circ}_{f,298}(Al_2O_3) + 30\Delta H^{\circ}_{f,298}(SiO_2) +$
$+18\ \Delta H^{\circ}_{f,298}(H_2O) =$ <u>-41213,1 кДж/моль.</u>

Изменение энтропии $\Delta S^{\circ}_{f,298}$ цеолита $\Delta S^{\circ}_{f,298} = S^{\circ}_{f,298} - \sum S^{\circ}_{f,298}$ (вещество) рассчитано из уравнения образования цеолита из простых веществ:

$5Na+5K+5Ca+6Al+30Si+48{,}5O_2+$
$18H_2 = 2{,}5Na_2O\cdot 2{,}5K_2O\cdot 5CaO\times$
$\times 3Al_2O_3\cdot 30SiO_2\cdot 18H_2O,$

где энтропия образования $S^{\circ}_{f,298}$ рассчитана по методу аддитивности, исходя из энтропий ионов, входящих в решетку цеолита [8]:

$S^{\circ}_{f,298}=2{,}5\cdot 2\cdot S^{\circ}_{f,298}(Na^{+}) +$
$+2{,}5\cdot 2S^{\circ}_{f,298}(K^{+}) + 5\cdot S^{\circ}_{f,298}(Ca^{2+}) +$
$+3\cdot 2\cdot S^{\circ}_{f,298}(Al^{3+}) + 30\cdot S^{\circ}_{f,298}(Si^{IV}) +$
$+97\cdot S^{\circ}_{f,298}(O^{-}) + 18\cdot S^{\circ}_{f,298}(H_2O) =$
$= 4860{,}7$ Дж/(К·моль).

Здесь энтропии образования ионов кислорода, кремния, калия и натрия рассчитаны исходя из свойств р-потенциала, по уравнению $\Delta S^{\circ}_{f,298} = P(Me^{z+}) + S^{\circ}(Me^{z+}_{,298})$ [9], учитывающего, по сравнению с обычно применяемым уравнением Латимера, основанным на зависимости энтропии от атомной массы, также заряд и электронную структуру.

Потенциал иона

$P(Me^{z+})=-S^{\circ}(Me^{0}_{,298})+20{,}867\cdot Z$
$P(O^{-})=-160{,}96+20{,}867\cdot(-1)=-140{,}09$
$P(Si^{IV})=-167{,}86+20{,}867\cdot 4=-84{,}39$
$P(K^{+})=-160{,}25+20{,}867\cdot 1=-139{,}38$
$P(Na^{+})=-153{,}62+20{,}867\cdot 1=-132{,}75$

Энтропия иона в газовой фазе рассчитана по уравнению Закура-Тетроде

$S^{\circ}(Me^{z+}_{,298})=108{,}745+3/2\ R\cdot\ln A +$
$+R\cdot\ln q_0,$

где R – универсальная газовая постоянная, q_0 = к+1 – мультиплетность электронной структуры, к – число неспаренных электронов. Согласно К.Б. Яцимирскому [8], кислород в соединениях типа алюмосиликатов рассматривается как одновалентный, степень окисления кремния равна четырем.

Полученное значение $S^{\circ}(O^{-}_{,298})=$ =152,456 Дж/(К·моль) согласуется с $S^{\circ}(O^{-}_{,298})=157{,}694$ из базы данных термических констант веществ [10]. Поэтому при отсутствии справочных данных энтропия образования иона в газовой фазе может быть рассчитана по уравнению Закура-Тетроде:

$S^{\circ}(K^{+}_{,298})=$ 154,464 Дж/(К·моль).
$S^{\circ}(Na^{+}_{,298})=147{,}848$ Дж/(К·моль).
$S^{\circ}(Si^{IV}_{,298})=163{,}729$ Дж/(К·моль).

Таким образом, энтропии образования ионов в кристаллической решетке

$\Delta S^{\circ}_{f,298}(K^{+})= -139{,}38+159{,}449=$
$=20{,}069$ Дж/(К·моль).
$\Delta S^{\circ}_{f,298}(Na^{+})= -132{,}75+147{,}848= =15{,}098$ Дж/(К·моль).
$\Delta S^{\circ}_{f,298}(O^{-})= -140{,}09+152{,}456 =$
$=12{,}366$ Дж/(К·моль).
$\Delta S^{\circ}_{f,298}(Si^{IV})= -84{,}39+163{,}729= =79{,}339$ Дж/(К·моль).

По методу Латимера [11] рассчитана сумма энтропий составляющих цеолит элементов:

$\sum S^{\circ}_{f,298}=5S^{\circ}_{f,298}(Na)+5S^{\circ}_{f,298}(K)+$
$+6S^{\circ}_{f,298}(Ca)+30S^{\circ}_{f,298}(Si)+$
$+48{,}5\Delta S^{\circ}_{f,298}(O_{2\,(г)})+18S^{\circ}_{f,298}(H_{2(г)}) =$
$=5\cdot 51{,}42+5\cdot 64{,}35+6\cdot 41{,}62+30\cdot 18{,}72+48{,}5\cdot$
$205{,}03+18\cdot 130{,}6=$
$=13684{,}9$ Дж/(К·моль).
$\Delta S^{\circ}_{f,298} = 4860{,}7 - 13684{,}9=$
=– 8824,2 Дж/(К·моль).
$\Delta G^{\circ}_{f\,298} = -41213{,}1\cdot 10^{3} - 298{,}15\times$
$\times(-8824{,}2) = -38582164{,}77 \approx$

≈ – *38582 кДж/моль.*

Таким образом, для исходного негидратированного цеолита Сибайского месторождения

Теплота образования

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$= *-41213,1 кДж/моль.*

Энтропия $\Delta S^{\circ}_{f,298}$ = – *8824,2 Дж/(К·моль).*

Энергия Гиббса $\Delta G^{\circ}_{f\ 298}$ = – *38582 кДж/моль.*

Расчет энергии образования гидратированного цеолита Сибайского месторождения

В процессе гидратации молекулы воды присоединяются к цеолиту. В качестве суммарной реакции гидратации рассмотрим следующую:

$Na_x^+[(AlO_2)_x^-(SiO_2)_{n-x}]^{x-} + m\ H_2O_{(ж)} =$
$=Na_x^+[(AlO_2)_x^-(SiO_2)_{n-x}]^{x-} \cdot m\ H_2O_{(адс)}$,

где m - количество присоединенных молекул воды.

Оценим m для клиноптилолита Сибайского месторождения. По экспериментальным данным объем пор клиноптилолитового туфа Сибайского месторождения (содержание цеолита 52,4 %) по воде составляет Wo=0,081 см^3/г. При пересчете на чистый цеолит Wo=0,081/0,524= =0,155 см^3/г, что согласуется с данными по другим цеолитам клиноптилолитового типа. Рассчитав молекулярную массу клиноптилолита по стехиометрической формуле:

$Mr(2{,}5\ Na_2O \cdot 2{,}5\ K_2O \cdot 5\ CaO\times$
$\times 3\ Al_2O_3 \cdot 30\ SiO_2 \cdot 18\ H_2O) =$
$=3104$ г/моль,

оценим объем пор в пересчете на моли:

$Wo=0{,}155 \cdot 3104 = 481{,}12$ см^3/моль.

Объем воды, равный объему пор (влагоемкости), составляет 481,12 см^3 или в пересчете на массу воды m=ρ·V=0,99707·481,12=479,71г (плотность для T=298,15 К) и количество вещества n=m/M=479,71/18= 26,65 моль воды.

Теплота смачивания

$\Delta H^{\circ}_{смачив,\ 298} = \Delta H^{\circ}_{f,298}(H_2O_{(ж)}) \cdot n =$
=-285,84·26,65=-7617,64 кДж/моль.

Теплота смачивания характеризует как дисперсность (в т.ч. пористость), так и гидрофильную природу поверхности цеолита. Итак, гидратация цеолита сопровождается экзотермичес-ким эффектом ($\Delta H_{гидр} < 0$).

Как известно, величина поглощения воды из раствора значительно превышает сорбцию ее из пара. Резкую границу между кристаллизационной и физически адсорбированной водой провести трудно, поскольку на ней вследствие адсорбции из раствора и диссоциации поверхностных групп образуются заряженные центры. Более отдаленные слои сорбированной воды структурированы и связаны силами диполь-дипольного взаимодействия с первичным гидроксильным покровом, т.е. физически адсорбированы. На границе раздела вода-цеолит вследствие возникновения водородных и донорно-акцеп-торных связей образуются хемосорбированные слои воды. Координационно ненасыщенные атомы тетраэдров SiO_4 и AlO_4, присоединяя гидроксильные ионы или молекулы воды, приводят к поляризации молекул воды и смещению водорода в сторону атома кислорода поверхности, а гидроксильная группа присоединяется к атому кремния или алюминия. Обменные катионы (натрия, калия, кальция и т.д.) замещают ионы водорода, отщепленные от гидроксильных групп.

С учетом влияния электростатических взаимодействий, для описания ионного обмена на цеолитах применим термодинамический подход на основе описания термодинамических свойств электролитов Е.М. Кузнецовой [12]. В соответствии с ним система рассматривается как набор заряженных частиц,

помещенных в непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью, равной ее статическому значению. Подход учитывает поляризационный эффект. Расчет величины сорбции воды сорбентом на основе модели сильного электролита оказывается возможным, если известна или может быть рассчитана диэлектрическая проницаемость сорбента. Благодаря широкому спектру применения природных цеолитов имеются данные о диэлектрической проницаемости дегидратированного клиноптилолита Амурской области в натриевой форме [13], величина которой $\varepsilon_ц$=24 была использована в приведенном ниже расчете сорбции воды.

Для однозарядной формы ионообменника при температуре 298 К и активности воды a_w=1 по формуле Е.М. Кузнецовой активность воды в ионообменнике $\ln a_w^i = Ø^i \cdot \ln x_w^i$, где $Ø^i$ – осмотический коэффициент, определяемый ниже, x_w^i – мольная доля воды в фазе сорбента, определяемая числом молей воды n_w, приходящихся на 1 г-экв сорбента. Для однозарядных ионов

$x_w^i = n_w/(n_w+2)$= 26,65/(26,65+2)= =0,93.

$Ø^i$ = 1+78,25/ε · [-0,5642 $COE^{1/3}$/4+ +0,0095806/2 · (d_0^2 - Ф/d_0)·COE+ +4/7 · 0,001189·Ф ·$COE^{4/3}$],

где $\varepsilon=(\varepsilon_{воды}+ \varepsilon_ц)/2$=(78+24)/2=51 в соответствии с моделью скачкообразного изменения свойств с одновременным передвижением границы раздела фаз на середину промежуточного слоя, COE – статическая обменная емкость цеолита, г-экв/$дм^3$, равная концентрации активных центров, d_0 – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов, А, Ф – сумма поляризуемостей противоположно заряженных ионов, $А^3$.

Для расчета d_0 и Ф необходимо придерживаться определенной модели сорбции воды из раствора цеолитами, отличающейся от модели сорбции сильнокислотными ионитами видом обменивающихся ионов. Исследование механизма взаимодействия ионообменников, в частности, цеолитов, с водой показало, что молекулы воды в фазе сорбента термодинамически неравноценны, а цеолиты имеют различные по силе и виду активные центры [14]. Первые адсорбированные молекулы взаимодействуют с активными центрами – отрицательно заряженными атомами кислорода тетраэдров SiO_4 и AlO_4 - наиболее прочно, образуя статический монослой (первичная гидратация). Образуется концентрированный раствор воды в цеолите с более высоким осмотическим давлением, чем у внешнего раствора. Для установления равновесия происходит поглощение дополнительных молекул воды, но уже активными центрами с меньшей энергией (вторичная гидратация). Также во время гидратации происходит ассоциация молекул в цеолите посредством водородных связей - как молекул воды между собой, так и молекул воды прежде всего с силанольными группами цеолита. Таким образом, гидратационная способность цеолита зависит от количества полярных центров и их доступности, т.е. химической активности и расположения в структуре цеолита. Для упрощения расчетов примем, что в результате гидратации противоионов водорода образуются ОН-группировки, активным центром является O^- в структуре цеолита, а в качестве катиона примем имеющий наименьший из обменных катионов радиус ион Na^+. Тогда эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов

$d_0 = (r_k+r_a) \cdot [1+0{,}013546 \cdot \varepsilon \cdot r_a / r_k \times$
$\times \ln 1{,}327/ r_k] = 2{,}6053.$

Сумма поляризуемостей ионов рассчитана по экспериментальным данным поляризуемостей ионов α [15]:

$\Phi = \alpha\ (Na^+) + \alpha\ (O^{2-}) = 0{,}197+$
$+2{,}76=2{,}957\ A^3$ (или 10^{-24} см^3).

В методике расчета Е.М. Кузнецовой в качестве аниона принят анион SiO_3^{2-} с поляризуемостью $\Phi = 4{,}9A^3$, того же порядка. Величина же активных центров клиноптилолита, доступных для сорбции воды, рассчитанная по аналогии с морденитом, представляется завышенной.

В соответствии с приведенной выше моделью сорбции воды представляется возможным в качестве емкости цеолита использовать статическую обменную емкость (СОЕ) по натрию. Пересчет СОЕ по натрию из мг-экв/г в г-экв/дм^3:

$COE_V = COE_m \cdot \rho_{ц\ ист} = 1{,}0 \cdot 2.18$ г/см^3=
=2,18 мг-экв/см^3 или
$2{,}18 \cdot 10^{-6}$ г-экв/дм^3.

Тогда $Ø^i = 0{,}9940369$,
$\ln a_w^i = 0{,}9940369 \cdot \ln 0{,}93 =$
$= -0{,}07214 \approx -0{,}072.$

Поскольку $\ln a_w^i = \Delta\mu^0_w /(R \cdot T)$, то химический потенциал воды во внутреннем растворе
$\Delta G^\circ_{f\ 298}(H_2O_{(адс)}) = \Delta\mu^0_w = \ln a_w^i \cdot R \cdot T =$
$= -0{,}072 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 =$
$= -178{,}475$ Дж/моль.

Энергия образования гидратированного цеолита
$\Delta G^\circ_{f\ 298\ гидр\ ц} = \Delta G^\circ_{f\ 298,\ ц} +$
$\Delta G^\circ_{f\ 298\ H20(адс)} = -38582164{,}77 -$
$- (-178{,}475) = -38581986{,}295 \approx$
≈ -38581986 Дж/моль,
или *–38581,986* кДж/моль.

Энтальпия образования гидратированного цеолита
$\Delta H^\circ_{f\ гц,298} = \Delta H^\circ_{смачив,\ 298} + \cdot \Delta H^\circ_{f\ ц,298} +$
$+26{,}65 \cdot \Delta H^\circ_{f,298}(H_2O) =$
$= -7617 + (-41213{,}1) + 26{,}65 \times$
$\times(-285{,}84) = -56447{,}1$ к Дж/моль.

Энтропия образования гидратированного цеолита
$\Delta S^\circ_{f,298\ гидр\ ц} = (\Delta H^\circ_{f\ гц,298} - \Delta G^\circ_{f\ 298\ гидр\ ц})/T =$
$= (-56447{,}1 - (-38581{,}986))/298{,}15 =$
$= -59{,}92$ кДж/(моль К).

Энергия гидратации
$\Delta G^\circ_{гидр,\ 298} = \Delta G^\circ_{f\ 298\ гидр\ ц} -$
$-(\Delta G^\circ_{f\ 298,\ ц} + 26{,}65 \cdot \Delta G^\circ_{f\ 298\ H20(ж)}) =$
$= -38581{,}986 - (-38582{,}165 +$
$+26{,}65 \cdot (-237{,}190)) =$
$= 6321{,}293$ кДж/моль.

Положительное значение энергии гидратации свидетельствует о протекании равновесного процесса в сторону дегидратации, что соответствует выбранной модели электростатических взаимодействий, характерных для кислых сред. Полученное значение энергии гидратации подтверждает, что взаимодействие воды и цеолита в кислых растворах будет приводить к смещению равновесия влево.

Энтропия гидратации
$\Delta S^\circ_{f,298\ гидр} = (\Delta H^\circ_{смачив,298} - \Delta G^\circ_{298\ гидр})/T = =$
$(-7617{,}64 - 6321{,}293)/298{,}15 =$
$-4{,}35$ кДж/(моль К).

Отрицательное значение энтропии гидратации цеолита означает структурирование воды в гидратированном цеолите по сравнению с водой внешнего раствора.

Выводы

Расчетным путем получены термодинамические характеристики исходного и гидратированного природного цеолита Сибайского месторождения. Отрицательное значение энтальпии гидратации характеризует гидрофильную природу цеолита. Отрицательное значение энтропии гидратации цеолита означает структурирование воды в гидратированном цеолите по сравнению с водой внешнего раствора.

1. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.

2. *Хатькова А.Н.* Минералого-технологическая оценка промышленного цеолитсодержащего сырья для обоснования методов обогащения и получения товарной продукции. Автореферат дисс… д.т.н. Чита, 2004. – 43 с.

3. *Термический* анализ ионообменных материалов/ Д.Л.Котова, В.Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 156 с.

4. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. – 286 с.

5. *Кокотов Ю.А., Старцева А.В.* Новый метод расчета химических потенциалов неподвижных компонентов фазы ионита. //ЖФХ, 1994, т.68, №12. – С. 2174-2177.

6. *Кузнецова Е.М.* Модель сильного электролита для описания ионного обмена на цеолитах. //ЖФХ, 1997, т.71, №5. – С. 955-957.

7. *Краткий* справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. М-Л.: Химия, 1965. – 160 с.

8. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1965. – 352 с.

9. *Рябухин А.Г.* Р-потенциал. //Изв. УНЦ УрО РАН (Челябинск). - 1999. №3, с. 23-25.

10. *Электронный* ресурс http://www.chem.msu.su.

11. *Рузинов Л.П., Веселая Г.Н., Глубокова Т.Н.* Извлечение технологической информации из термодинамического расчета. М., ротапринт Гиредмета, 1967. 84 с.

12. *Кузнецова Е.М., Филиппов О.А.* Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными катионообменниками. //ЖФХ, 1999. т.73, №6, с. 1071-1075.

13. *Барышников С.В., Ланкин С.В., Стукова Е.В., Юрков В.В.* Влияние типа иона на диэлектрические свойства клиноптилолита.//Современные наукоемкие технологии, 2004, №6, С. 26-27.

14. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* Ионообменные равновесия и теплоты ионного обмена на клиноптилолите с участием однозарядных катионов. //Теоретическая и экспериментальная химия, 1996. Т.32, №5. – с.315-319.

15. *Щербаченко Л.А.* Физика диэлектриков./Метод.пособие, ГОУ ВПО ИГУ: Иркутск, 2005. – 146 с. ГИАБ

Коротко об авторе

Кунилова И.В. – ИПКОН РАН, г. Москва.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007».
Рецензент д-р техн. наук, проф. *А.А. Абрамов.*