

УДК 549.68:546.657

Исследование кинетики и равновесия сорбции ионов празеодима (III) природным морденитсодержащим туфом

Н. М. КОЖЕВНИКОВА

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)

E-mail: nicas@binm.bscnet.ru

(Поступила 26.08.11; после доработки 12.09.11)

Аннотация

Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов празеодима (III) из сульфатных растворов на морденитсодержащем туфе. Определены кинетические параметры сорбционного процесса, построены изотермы поглощения ионов празеодима. Установлено, что лимитирующей стадией является как внешняя, так и внутренняя диффузия; из разбавленных растворов (<0.002 моль/л) празеодим извлекается полностью.

Ключевые слова: природный морденитсодержащий туф, празеодим, кинетика, равновесие

ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты, модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), применяются при разработке эффективных стимуляторов регенерационной терапии и препаратов антикоагулирующего действия, при лечении туберкулеза, опухолей, болезней кожи [1, 2]. Лантан, церий, празеодим, введенные в матрицу цеолита, обладают нейротропным действием [3]. С целью уменьшения ишемического повреждения головного мозга считается целесообразным применение блокаторов кальция. В биологических системах ионы лантана, церия, празеодима замещают ионы кальция, блокируют их поступление в клетки, оказывая ингибирующее влияние на развитие кальций-индуцированного каскада патологических реакций при ишемии головного мозга [4].

Для решения технологических задач, связанных с получением лекарственных средств на основе соединений РЗЭ, целесообразно использовать сорбционную технологию, а в качестве сорбента применять природные цеолиты с повышен-

ной биологической активностью, выполняющие роль пролонгирующего носителя РЗЭ [1–4].

Исследование кинетики сорбции позволяет определить скорость достижения равновесия, максимальную обменную емкость цеолита для определенного состава раствора, механизм сорбции. Влияние природы РЗЭ на кинетику и равновесие сорбции требует более глубокого изучения закономерностей сорбции в системе цеолит – ионы РЗЭ. С этой целью нами исследованы процессы сорбции ионов празеодима (III) морденитсодержащим туфом в зависимости от концентрации растворов, размеров зерен сорбента и соотношения масс твердой и жидкой фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали морденитсодержащий туф Мухор-Талинского перлитцеолитового месторождения следующего состава, мас. %: SiO₂ 70.96, MgO 0.18, Al₂O₃ 11.97, CaO 0.92, Na₂O 2.38, K₂O 5.22; отношение Si/Al = 5.2. Содержание цеолита в породе определено

методами рентгеноструктурного анализа с помощью ПЦЛ-2 [5] и составило 62–64 мас. %.

Для исследования кинетики и равновесия поглощения ионов празеодима (III) морденитсодержащий туф измельчали в планетарной мельнице MC 23200 фирмы Siemens с шарами из агата. Методом рассева отбирали фракцию зерен диаметром 0.25–0.5 и 1–2 мм, отделяли от пыли, высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч и отбирали навеску. Время высушивания выбрано на основании трех контрольных взвешиваний через каждые 3 ч сушки.

Исследование кинетики и равновесия проводили в статических условиях в водных растворах $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ [6, 7]. Содержание ионов празеодима (III) анализировали фотометрическим методом с арсеназо III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [8]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов празеодима (III) в растворе до и после сорбции из результата трех параллельных опытов; относительная погрешность определения не превышала 3 %.

Кинетику поглощения ионов празеодима изучали методом ограниченного объема при соотношениях твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз, равных 1 : 10 и 1 : 50, из растворов сульфата празеодима (III) с концентрацией 0.001–0.003 моль/л при постоянном перемешивании [6, 7]. Время контакта раствора с сорбентом изменялось от 5 мин до 6 сут. Влияние размеров зерен сорбента изучено на зернах диаметром 0.25–0.5 и 1–2 мм.

Кинетические параметры рассчитывали из кривых $Q - \tau$ (Q – количество сорбированных ионов празеодима (III), ммоль/г; τ – время, с) по методике, приведенной для сорбции на цеолитах [9]. Для начального периода времени, когда сорбция проходит на поверхности сорбента и процесс контролируется внешнедиффузионным механизмом, константа скорости внешнедиффузионного процесса R вычисляется по уравнению $R = dQ/d\tau(1/CK)$ (1) где C – концентрация иона в растворе, моль/л; K – равновесный коэффициент распределения, мл/г.

С ростом времени контакта количество поглощенных ионов определяется скоростью обмена внутри зерна сорбента. Эффективный

коэффициент диффузии D и константу скорости внутридиффузионного процесса B , характеризующие внутридиффузионный механизм, рассчитывали по уравнениям, выведенным для сферических частиц:

$$F = Q_\tau/Q_\infty = (6/r)\sqrt{Dr/\pi} \quad (2)$$

$$B = \pi^2 D/r^2 \quad (3)$$

где F – степень поглощения ионов празеодима (III); r – средний радиус зерен сорбента, см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследования представлены в табл. 1. Изучение равновесия сорбции ионов празеодима на морденитсодержащем туфе в широком концентрационном интервале (10^{-5} – 10^{-2} моль/л) позволило выявить изменения на начальных и конечных участках кривых равновесия.

На рис. 1 представлены кривые равновесия ионов празеодима (III) из растворов сульфата празеодима на природном морденитсодержащем туфе, полученные для зерен различного размера (~0.25–0.5 и 1–2 мм) при соотношениях масс твердой и жидкой фаз, равных 1 : 50 и 1 : 10. Кривые равновесия имеют схожий вид и отражают определенную закономерность в характере взаимодействия ионов празеодима с фазой цеолита. На изотермах наблюдается появление экстремума, что может быть обусловлено образованием в растворе промежуточных продуктов, к которым сорбент проявляет повышенную селективность [9]. Для вод-

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры сорбции ионов празеодима (III) из сульфатных растворов природным морденитсодержащим туфом

Параметры	Концентрация раствора, моль/л		
	0.001 ^a	0.002 ^b	0.003 ^b
τ_∞ , мин	1568	1691	1621
$dQ/d\tau$, 10^5 ммоль/(г · с)	5.6	4.3	4.8
K , мл/г	47.4	39.6	55.8
R , 10^4 с ⁻¹	4.8	4.5	5.2
D , 10^8 см ² /с	4.8	3.7	3.6
B , 10^4 с ⁻¹	8.7	7.8	8.6

^a $d = 0.25$ – 0.5 мм, Т : Ж = 1 : 50.

^b $d = 1$ – 2 мм, Т : Ж = 1 : 10.

^b $d = 1$ – 2 мм, Т : Ж = 1 : 10.

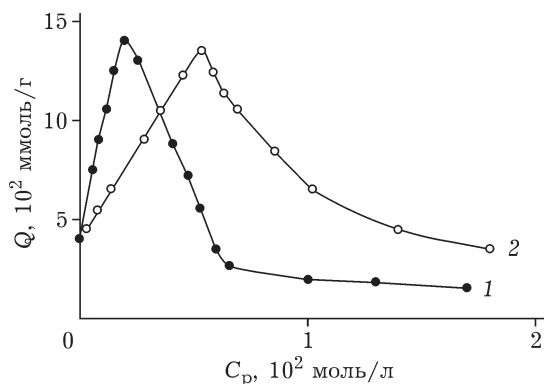


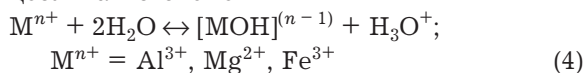
Рис. 1. Изотерма сорбции празеодима из растворов сульфата празеодима (Q – количество сорбированных ионов празеодима (III), C_p – равновесная концентрация Pr (III) в р-ре): 1 – $d = 0.25-0.5$ мм, Т : Ж = 1 : 50; 2 – $d = 1-2$ мм, Т : Ж = 1 : 10.

ных растворов празеодима (III) характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования.

В нейтральных и кислых водных растворах ионы празеодима находятся в виде аквакомплексов типа $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ и гидроаквакомплексов $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}]^{2+}$, где $n = 5-8$ [10, 11].

В растворах сульфата церия зафиксировано также образование комплексов состава $[\text{Pr}(\text{SO}_4)_n]^{3-2n}$, где $n = 1-3$. При низких концентрациях сульфат-ионов (<0.03 моль/л) преобладают катионы $[\text{PrSO}_4]^{+}$ [12], хотя в этих условиях могут образоваться и анионные комплексы [13].

Процесс поглощения ионов празеодима (III) сопровождается понижением кислотности раствора на 0.5–0.8 ед. рН. Для выяснения причины этого явления проведены контрольные опыты, в которых морденитсодержащий туф заливали дистиллированной водой. За время контакта 28–32 ч в опытах величина рН уменьшалась на 0.6–0.8 ед., и происходило это независимо от поглощения ионов церия в результате обмена между ионами Na^+ и H^+ , присутствующими в цеолитах [9]. Снижение рН при контакте морденитсодержащего туфа с дистиллированной водой возможно также за счет гидролиза катионов алюминия (III), магния (II) и железа (III), входящих в состав цеолита по схеме



Кислотность растворов с концентрацией сульфата празеодима (III) 0.003 и 0.001 моль/л составила рН 6.4 и рН 6.1 соответственно.

При возрастании концентрации раствора до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроаквакомплексов празеодима (III), так как эти комплексы имеют более высокий заряд иона и повышенную селективность цеолита к ним. Размеры “окон” и полостей исследуемого цеолита составляют 5–7 Å, что значительно превышает размеры аква- и гидроаквакомплексов. Предполагаемый механизм обменной сорбции путем замещения Na^+ , K^+ , H^+ на Pr^{3+} подтверждает данные работы [11].

Размеры зерен и соотношение масс твердой и жидкой фаз влияют на положение максимума на изотермах (см. рис. 1). Максимум обменной емкости (ОЕ) на зернах с $d = 0.25-0.5$ мм и Т : Ж = 1 : 50 (см. рис. 1, кривая 1) сдвинут в область меньших равновесных концентраций, а при увеличении размеров зерен ($d = 1-2$ мм) и Т : Ж = 1 : 10 максимум ОЕ находится в области более высоких концентраций (кривая 2).

Таким образом, на мелких зернах туфа максимальная ОЕ, равная 0.151 ммоль/г, достигается при меньшем расходе реагента.

Кинетические кривые поглощения ионов празеодима (III) имеют схожий вид (рис. 2).

Линейная зависимость степени заполнения F фазы цеолита от времени τ (рис. 3) подтверждает достаточно высокий вклад внутридиффузионного механизма сорбции [6, 9].

Кинетические параметры указывают на зависимость скорости поглощения ионов пра-

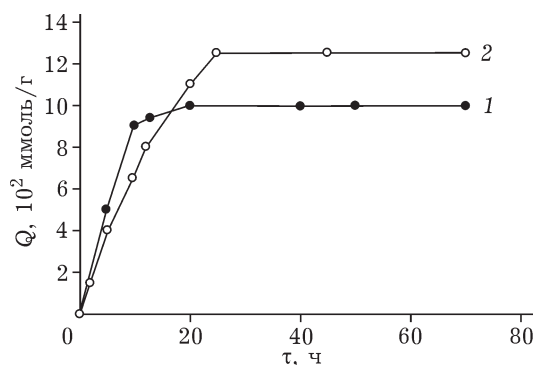


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции празеодима (III) из водных растворов сульфата празеодима (III) морденитсодержащим туфом (Q – количество сорбированных ионов празеодима (III), τ – время сорбции): 1 – концентрация сульфата празеодима (III) в р-ре 0.001 моль/л, $d = 0.25-0.5$ мм, Т : Ж = 1 : 50; 2 – 0.003 моль/л, $d = 1-2$ мм, Т : Ж = 1 : 10.

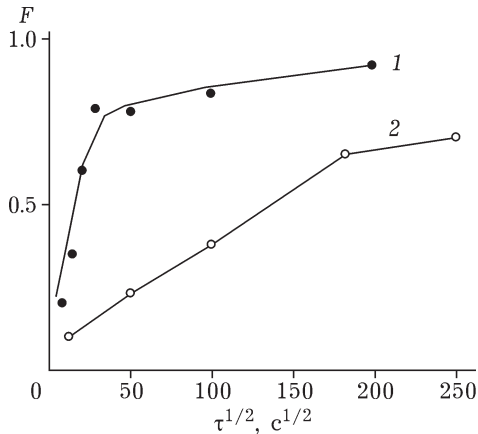


Рис. 3. Зависимость степени обмена F от времени τ : 1 – концентрация сульфата празеодима (III) в растворе 0.005 моль/л, $d = 0.25-0.5$ мм, $T : \mathcal{K} = 1 : 50$; 2 – 0.01 моль/л, $d = 1-2$ мм, $T : \mathcal{K} = 1 : 10$.

зеодима (III) от размеров зерен морденитсодержащего туфа и концентрации раствора (см. табл. 1). Уменьшение размеров зерен сорбента приводит к увеличению поверхности, что способствует увеличению скорости поглощения dQ/dt по внешнедиффузионному механизму.

При увеличении концентрации растворов сульфата празеодима (III) сокращается время достижения равновесного состояния τ_{∞} , наблюдается увеличение констант скоростей внешне- (R) и внутридиффузионного (B) процессов коэффициента распределения K , а также значения эффективного коэффициента диффузии D . Значения констант R и B имеют одинаковый порядок, что подтверждает смешанный механизм сорбции ионов празеодима (III) морденитсодержащим туфом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость сорбции ионов празеодима (III) на морденитсодержащем туфе зависит от размеров зерен, концентрации раствора, соотношения $T : \mathcal{K}$ и контролируется как внешней, так и внутренней диффузией.

Изотермы сорбции ионов празеодима (III) морденитсодержащим туфом характеризуются наличием максимума, что связано со сложным характером взаимодействия в системе раствор сульфата празеодима – цеолит. С увеличением концентрации водного раствора наблюдается изменение селективности морденитсодержащего туфа по отношению к ионам празеодима (III) и снижение его сорбционной способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-05-00121).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Александрова Т. Е., Максаров В. С., Убашев И. О., Кожевникова Н. М. // Сиб. мед. журн. 2001. № 4. С. 65.
- 2 Кожевникова Н. М., Убашев И. О., Митьпов Б. Б. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 2. С. 207.
- 3 Польшцева Л. В., Убашев И. О., Кожевникова Н. М., Александрова Т. Е., Струбинова В. Н. // Сиб. мед. журн. 2003. № 3. С. 54.
- 4 Гуляев С. М., Убашев И. О., Кожевникова Н. М. // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2007. № 2. С. 86.
- 5 Велицкий И. А., Дробот И. В., Валуева Г. П. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. Новосибирск: Наука, 1979.
- 6 Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986.
- 7 Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1973.
- 8 Джеффери П., Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973.
- 9 Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988.
- 10 Комисарова Л. Н., Пушкина Г. Я., Шацкий В. М., Знаменская А. С., Долгих В. А., Супоницкий Ю. Л., Шахно И. В., Покровский А. Н., Чижов С. М., Балькина Т. И., Белова И. Д., Белов В. В., Кузьмина Т. И., Савельева М. В. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты (Химия редких элементов). М.: Наука, 1984.
- 11 Яцемирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966.
- 12 Spedding F. H., Jappe S. // J. Am. Chem. Soc. 1954. No. 5. P. 882.
- 13 Secine T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. № 7. P. 1463.