

УДК 549.67:546.657

Сорбция ионов церия (III) природным клиноптилолитсодержащим туфом

Н. М. КОЖЕВНИКОВА

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

E-mail: nicas@binm.bscnet.ru

(Поступила 03.08.10; после доработки 27.01.11)

Аннотация

Изучена ионообменная сорбция церия из водных растворов сульфата природным клиноптилолитсодержащим туфом в широком интервале концентраций (10^{-5} – 10^{-2} моль/л). Построены изотермы сорбции и определены кинетические параметры процесса.

Ключевые слова: природный цеолит, ионы церия (III), сорбционная способность, равновесие и кинетика сорбции

ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты, модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), перспективны для получения эффективных стимуляторов регенерационной терапии и биологически активных препаратов. Показано, что лечебный эффект достигается благодаря ионообменным и сорбционным свойствам природных цеолитов, которые оказывают дренажное действие и на системном уровне стимулируют детоксикационные функции лимфатических структур [1, 2]. Лантан и церий, введенные в матрицу цеолита, обладают нейротекторным действием [3]. С целью уменьшения ишемического повреждения головного мозга считается целесообразным применение блокаторов кальция. В биологических системах ионы лантана и церия замещают ионы кальция, блокируют их поступление в клетки, оказывая ингибирующее влияние на развитие Са-индуцированного каскада патологических реакций при ишемии головного мозга [3].

Методом сорбционной технологии разработаны эффективные нейротекторные препараты на основе клиноптилолита Холинского

месторождения и лантана [3]. Из данных работ [1, 3–5] следует, что сорбционная технология может повысить биологическую активность природных цеолитов за счет введения в матрицу цеолита ионов лантана и церия.

Ранее нами были изучены равновесие и кинетика сорбции катионов лантана, неодима и самария морденит- и клиноптилолитсодержащим туфом [1, 4, 5]. На изотерме сорбции указанных ионов РЗЭ присутствуют максимумы, обусловленные взаимодействием в системе “цеолит – ионы РЗЭ”. Влияние природы РЗЭ на равновесие и кинетику сорбции требует более глубокого изучения закономерностей сорбции в системе цеолит – ионы РЗЭ.

Цель данной работы – исследование влияния концентрации растворов, размера зерен сорбента и соотношения масс твердой и жидкой фаз на процессы сорбции ионов церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали клиноптилолитсодержащий туф следующего состава

ва, мас. %: SiO₂ 68.11, MgO 2.65, Al₂O₃ 12.84, CaO 4.17, Na₂O 2.87, K₂O 2.47, Fe₂O₃ 1.08, FeO 0.35, P₂O₅ 0.05, TiO₂ 0.58, CuO 0.003, Mn 0.08, F 0.002; Si/Al = 5.25 [1]. Содержание цеолита в породе определено методом РСА с помощью ПЦЛ-2 [6] и составило 61 мас. %.

Для исследования равновесия и кинетики поглощения ионов церия (III) клиноптилолит-содержащий туф измельчали на шаровой мельнице MC-23200 фирмы Siemens, отбирали методом отсева 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 (24 ч) выбрано на основании результатов трех контрольных взвешиваний через каждые 3 ч сушки.

Исследование равновесия проводили в статических условиях в водных растворах Ce₂(SO₄)₃ методом постоянных масс при комнатной температуре [6, 7]. Содержание ионов церия (III) анализировали фотометрическим методом с арсеназо III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [8]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов церия (III) в растворе до и после сорбции из результата трех параллельных опытов; размах варьирования, нормированный на среднее арифметическое, не превышал 3 %.

Равновесие сорбции церия (III) на клиноптилолитсодержащем туфе изучали в широком концентрационном интервале (10⁻⁵–10⁻² моль/л), что позволило выявить изменения

на начальных и конечных участках кривых равновесия.

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

Кинетические параметры рассчитывали из кривых $Q - \tau$ (где Q – количество сорбированных ионов церия (III), ммоль/г; τ – время, с) по методике, приведенной для сорбции на цеолитах в монографии [9]. Для начального периода времени, когда сорбция проходит на поверхности сорбента и процесс контролируется внешнедиффузионным механизмом, эффективная константа скорости совокупности внешнедиффузионных процессов R вычисляется по уравнению

$$R = dQ/d\tau(1/cK) \quad (1)$$

где c – концентрация иона в растворе, моль/л; K – эффективный равновесный коэффициент распределения, мл/г.

С ростом времени контакта количество поглощенных ионов определяется скоростью обмена внутри зерна сорбента. Эффективные коэффициент диффузии D и константу скорости совокупности внутридиффузионных процессов сорбции церия (III) (B) 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 церия (III); r – средний радиус зерен сорбента, см.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры сорбции церия (III) из сульфатных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом

Параметры	Концентрация раствора, моль/л		
	0.001*	0.002**	0.003***
τ_{∞} , мин	1575	1694	1637
$dQ/d\tau$, 10 ⁻⁵ ммоль/(г · с)	5.6	4.3	4.7
K , мл/г	49.4	41.7	59.3
R , 10 ⁴ с ⁻¹	4.5	4.2	4.7
D , 10 ⁸ см ² /с	4.5	3.8	3.9
B , 10 ⁴ с ⁻¹	8.8	7.6	8.4

* $d = 0.25-0.5$ мм, Т : Ж = 1 : 50.

** $d = 1-2$ мм, Т : Ж = 1 : 10.

*** $d = 1-2$ мм, Т : Ж = 1 : 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлены кривые равновесия сорбции церия (III) из растворов сульфата церия на природном цеолите, полученные для зерен различного размера (0.25–0.50 и 1–2 мм) при соотношениях Т : Ж, равных 1 : 50 и 1 : 10. На обеих кривых равновесия имеется ярко выраженный максимум, который можно объяснить склонностью РЗЭ к комплексообраз-

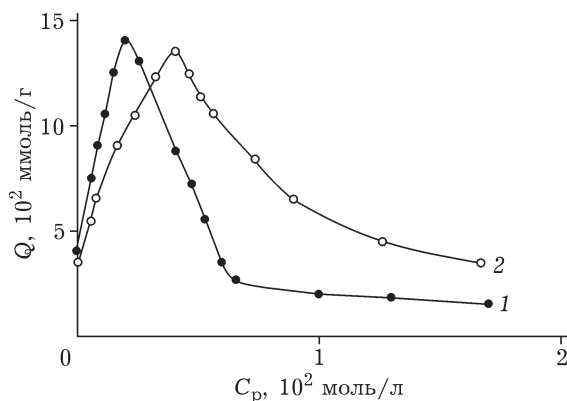


Рис. 1. Изотерма сорбции церия из растворов сульфата церия (Q – количество сорбированных ионов церия (III), ммоль/г; C_p – равновесная концентрация Се (III) в растворе, моль/л): 1 – $d = 0.25-0.5$ мм, $T : Ж = 1 : 50$; 2 – $d = 1-2$ мм, $T : Ж = 1 : 10$.

разованию в растворах. Для состояния водных растворов церия (III) характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования. В нейтральных и кислых водных растворах ионы церия находятся в виде аквакомплексов типа $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ и гидроксоаквакомплексов $[Ce(H_2O)_nOH]^{2+}$, где $n = 5-8$ [10–12]. Скорость обмена будет определяться отщеплением гидратной оболочки. Повышение концентрации раствора приводит к упрочнению комплексов РЗЭ, что обуславливает понижение сорбции вследствие увеличения энергии отщепления гидратной оболочки. В растворах сульфата церия зафиксировано также образование комплексов состава $[Ce(SO_4)_n]^{3-2n}$,

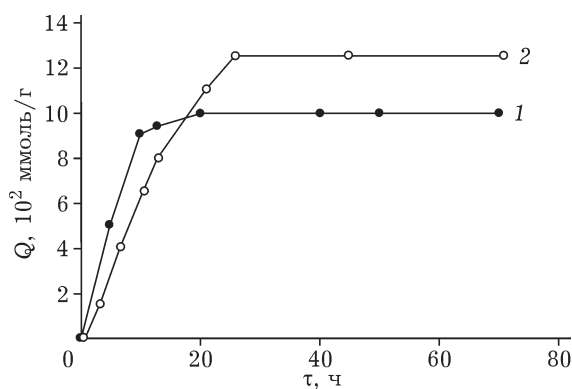


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции церия (III) из водных растворов сульфата церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом: 1 – концентрация растворов $Ce_2(SO_4)_3$ 0.001 моль/л, $d = 0.25-0.5$ мм, $T : Ж = 1 : 50$; 2 – концентрация растворов $Ce_2(SO_4)_3$ 0.003 моль/л, $d = 1-2$ мм, $T : Ж = 1 : 10$.

где $n = 1-3$. При низких концентрациях сульфат-ионов (<0.03 моль/л) преобладают катионы $[CeSO_4]^+$ [12], хотя в этих условиях могут образоваться и анионные комплексы [10, 13].

Можно предположить, что при возрастании концентрации раствора до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроксокомплексов церия (III), так как они имеют более высокий заряд иона и повышенную селективность цеолита к ним. Размеры окон и полостей исследуемого цеолита составляют $5-7 \text{ \AA}$, что значительно превышает размеры аква- и гидроксоаквакомплексов. Предполагаемый механизм обменной сорбции путем замещения Na^+ , K^+ , H^+ на Ce^{3+} подтверждают данные работ [6, 7].

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 соотношением $T : Ж = 1 : 50$ (см. рис. 1, кривая 1) сдвинут в область меньших равновесных концентраций. При увеличении размеров зерен ($d = 1-2$ мм) и $T : Ж = 1 : 10$ максимум ОЕ находится в области более высоких концентраций (см. рис. 1, кривая 2).

Таким образом, на мелких зернах туфа максимальная ОЕ, равная 0.145 ммоль/г, достигается при меньшем расходе реагента.

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

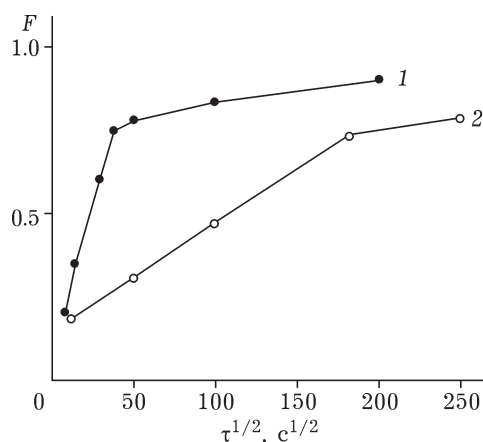


Рис. 3. Зависимость степени поглощения ионов церия F от времени t : 1 – концентрация $Ce_2(SO_4)_3$ в растворе 0.005 моль/л, $d = 0.25-0.5$ мм, $T : Ж = 1 : 50$; 2 – концентрация $Ce_2(SO_4)_3$ в растворе 0.01 моль/л, $d = 1-2$ мм, $T : Ж = 1 : 10$.

Линейная зависимость степени заполнения фазы цеолита F от времени τ (рис. 3) указывает на достаточно высокий вклад внутридиффузионного механизма сорбции [6, 9, 12].

Кинетические параметры, приведенные в табл. 1, указывают на зависимость скорости поглощения ионов церия (III) от размеров зерен клиноптилолитсодержащего туфа и концентрации раствора. Уменьшение размеров зерен сорбента приводит к увеличению поверхности, что сказывается на повышении скорости поглощения dQ/dt по внешнедиффузионному механизму. При возрастании концентрации растворов сульфата церия (III) сокращается время достижения равновесного состояния τ_{∞} , наблюдается увеличение констант скоростей внешне- (R) и внутридиффузионного (B) процессов, коэффициента распределения K , а также эффективного коэффициента диффузии D . Значения констант R и B имеют одинаковый порядок, что подтверждает смешанный механизм сорбции ионов церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При контакте природного цеолитового туфа с водными сульфатными растворами церия сорбент обладает способностью извлекать ионы церия (III). В области низких концентраций (<0.003 моль/л) церий (III) извлекается количественно, независимо от размеров зерен сорбента и соотношения Т : Ж. С увеличением концентрации раствора наблюдается снижение его сорбционной способности. Скорость сорбции зависит от размеров зерен туфа и концентрации растворов.

Возможность получения нейропротекторных лекарственных средств по сорбционной технологии открывает перспективы для получения эффективных блокаторов кальциевых каналов и биологически активных добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-00020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Александрова Т. Е., Максаров В. С., Убашеев И. О., Кожевникова Н. М. // Сиб. мед. журн. 2001. № 4. С. 65.
- 2 Верховая О. А., Сорока В. Р. // Усп. современ. биологии. 1980. № 3. С. 365.
- 3 Гуляев С. М., Убашеев И. О., Кожевникова Н. М. // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2007. № 8. С. 86.
- 4 Кожевникова Н. М., Ермакова Е. П. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 4. С. 1601.
- 5 Кожевникова Н. М., Цыбикова Н. Л. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 1. С. 46.
- 6 Белицкий 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.
- 7 Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986.
- 8 Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
- 9 Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973.
- 10 Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988.
- 11 Комисарова Л. Н., Шацкий В. М., Пушкина Г. Я., 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.
- 12 Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966.
- 13 Spedding F. H., Jappe S. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, No. 5. P. 882.