

УДК 549.67:546.657

Получение неодимсодержащих микроудобрений по сорбционной технологии

Н. М. КОЖЕВНИКОВА¹, Н. Е. АБАШЕЕВА², Н. М. ГАРКУШЕВА¹, М. Г. МЕРКУШЕВА², З. А. СОЛДАТОВА²¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)²Институт общей и экспериментальной биологии Сибирского отделения РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)

E-mail: ioeb@bsc.buryatia.ru

(Поступила 09.02.04; после доработки 15.06.04)

Аннотация

Предложены новые эффективные микроудобрения на основе неодима и природных цеолитов. Изучены равновесие и кинетика сорбции ионов неодима из растворов нитрата и сульфата морденитсодержащим туфом. Установлено, что из разбавленных растворов (<0.002 М) неодим извлекается полностью, а с увеличением концентрации наблюдается падение сорбционной способности туфа по отношению к ионам неодима. Определены кинетические параметры сорбционного процесса.

ВВЕДЕНИЕ

В Забайкалье, регионе с резкоконтинентальным климатом, глубоким промерзанием почв и их медленным оттаиванием, с коротким и засушливым вегетационным периодом актуальной задачей для увеличения продуктивности агроценозов и сокращения сроков их созревания является поиск удобрений с высокой биологической активностью.

Известно, что соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), особенно первых представителей этого ряда – лантана, церия, неодима, самария, – обладают повышенной биологической активностью и широко используются в различных странах мира в качестве микроудобрений [1–7].

Установлено, что сульфат лантана катализирует фиксацию атмосферного азота азотобактером в посевах бобовых культур. Нитраты лантана и неодима являются эффективными микроудобрениями, повышающими всхожесть семян пшеницы, гороха, кукурузы, сахарной свеклы; увеличивают урожай-

ность культур на 22–40 %, прирост сухого вещества на 11–13 %; сокращают срок созревания на 6–10 сут [2–4]. Соединения РЗЭ участвуют в процессе гумусообразования и интенсифицируют азотный обмен [5, 6].

Биологическую активность соединений РЗЭ можно значительно повысить путем введения их ионов в матрицу цеолита по сорбционной технологии, используя в качестве сорбента природные цеолиты. Проведенные нами ранее исследования [7, 8] по получению микроудобрений на основе модифицированных ионами лантана природных цеолитов показали, что сорбционная технология является наиболее рациональным подходом при создании эффективных микроудобрений, оказывающих стимулирующее действие на продукционный процесс в системе почва – растение и снижающих возможную миграцию микроэлементов. Последнее особенно важно для почв легкого гранулометрического состава с низкой биологической активностью.

В вегетационных и вегетационно-полевых опытах на горохе, томатах, сладком перце

проведена оценка эффективности влияния лантан- и неодимсодержащих микроудобрений, полученных по сорбционной технологии, на урожай и качество сельскохозяйственных культур, нитрификационную активность каштановой почвы [4, 5, 7]. Известно, что содержание в почве нитратного азота – продукта жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий, развивающихся в благоприятных условиях, – может служить показателем экологического благополучия почвенной среды и отражает уровень ее плодородия [9, 10].

Проведенные исследования [7–11] показали, что микроудобрение на основе модифицированного ионами лантана природного цеолита оказывает пролонгированное действие на нитрификационную активность каштановой почвы [8]. Содержание нитратного азота возрастало до 27 мг/кг почвы по мере роста продолжительности инкубирования до 45 сут, в то время как в почве без внесения лантана оно уменьшалось до 2 мг/кг почвы. Урожайность зеленой массы гороха повышалась на 21–57 %, томатов – на 31–35 %, сладкого перца – на 29–32 %. Под влиянием лантана в зеленой массе гороха и овощах отмечено увеличение содержания белкового азота, кальция, сахаров и аскорбиновой кислоты [9, 10]. Модифицированный лантаном природный цеолит способствует активации микробиологической деятельности в каштановой почве, увеличивая общую численность как микроорганизмов, так и актиномицетов, грибов и дрожжей, за более короткий срок по сравнению с контролем. Показано также усиление ферментативной активности почвы на примере каталазы, дегидрогеназы, протеазы и уреазы [11].

К настоящему времени в литературе отсутствуют данные по сорбции ионов неодима морденитсодержащим туфом, не изучены кинетика и равновесие сорбции в системе раствор – цеолит, что необходимо для разработки физико-химических основ получения и применения нового неодимсодержащего микроудобрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента в работе использовали морденитсодержащий туф Мухор-Талин-

ского перлит-цеолитового месторождения (Бурятия) следующего состава (массовая доля), %: SiO₂ 70.96, Al₂O₃ 11.97, MgO 0.18, CaO 0.92, Na₂O 2.38, K₂O 5.22. Отношение Si/Al = 5.2. Содержание цеолита в породе определено с помощью ПЦЛ-2 [8] и составляет 62 %. Для исследования кинетики и равновесия поглощения ионов неодима морденитсодержащий туф измельчали, отбирали методом рассева 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.

Исследование равновесия проводили в статических условиях в растворах Nd₂(SO₄)₃ · 8H₂O по методу постоянных масс [13, 14]. Содержание ионов неодима анализировали фотометрическим методом с арсеназо III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [15]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов неодима в растворе до и после сорбции из результатов трех параллельных опытов, относительная погрешность определения не превышала 3 %.

Кинетика поглощения ионов неодима из растворов с различными концентрациями изучалась в статических условиях. Время контакта раствора с сорбентом изменялось от 5 мин до 6 сут. Кинетические параметры рассчитывались по методике, приведенной в [16]. На основании экспериментальных данных построены кинетические кривые в координатах $Q - \tau$, где Q – обменная емкость, τ – время контакта раствора с сорбентом. Для начального периода времени, когда сорбция происходит на поверхности сорбента и процесс контролируется внешнendifфузионным механизмом, константа скорости R вычисляется по уравнению

$$R = dQ/dt (1/CK) \quad (1)$$

где C – концентрация обменивающего иона в растворе, K – равновесный коэффициент распределения.

С возрастанием времени контакта количество поглощенного иона определяется скоростью обмена внутри зерна сорбента. Для расчета эффективного коэффициента диффузии D и константы скорости обмена B , характеризующей внутридиффузионный механизм,

использованы уравнения, выведенные для сферических частиц:

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

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

где Q_t/Q_∞ – степень обмена ионов, r – средний радиус зерен сорбента.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие сорбции ионов неодима на морденитсодержащем туфе изучено в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – 10^{-2} М), что позволило выявить изменения на начальных и конечных участках кривых равновесия.

На рис. 1 представлены кривые равновесия сорбции ионов неодима из растворов сульфата неодима на природном цеолите, полученные для зерен различной крупности (~0.25–0.5 и 1–2 мм) и соотношения масс твердой и жидкой фаз ($\tau : \text{ж}$), равных 1 : 10 и 1 : 50.

Видно, что кривые равновесия имеют сходный вид и отражают определенную закономерность в характере взаимодействия ионов неодима с фазой цеолита. На изотермах наблюдается появление экстремума, что может быть обусловлено образованием в растворе промежуточных продуктов химической реакции, по отношению к которым сорбент проявляет повышенную селективность. Для состояния водных растворов неодима характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования. В нейтральных и кислых водных растворах ионы неодима образуют аква- и гидроксоаквакомплексы следующих типов: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})n]^{3+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})n\text{OH}]$, где $n = 5-8$ [17, 18]. При низких концентрациях сульфат-ионов (<0.03 М) преобладают катионы $[\text{Nd}(\text{SO}_4)]^+$ [19], хотя в тех же условиях могут образоваться и анионные комплексы [20].

Процесс поглощения ионов неодима сопровождается понижением pH раствора на 0.4–0.6 ед. Для выяснения причины снижения pH проведены контрольные опыты, в которых морденитсодержащий туф заливался дистиллированной водой. При продолжительности контакта 20–24 ч во всех опытах было также зафиксировано снижение pH на 0.4–0.6 ед.

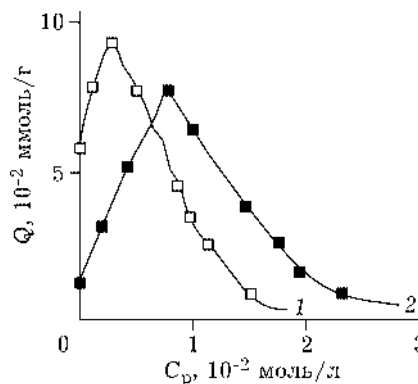


Рис. 1. Изотермы равновесного поглощения неодима из растворов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 1 – $d = 0.25-0.5$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 50$; 2 – $d = 1-2$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 10$.

и происходило оно независимо от поглощения ионов неодима в результате обмена между ионами Na^+ и H^+ , присутствующими в цеолитах [16].

Вероятно, до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроксоаквакомплексов неодима, так как они обладают более высоким зарядом иона и повышенной селективностью цеолита по отношению к ним. Предполагаемый механизм обменной сорбции неодима путем замещения Na^+ , K^+ , H^+ на Nd^{3+} подтверждает данные работы [13].

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 $\tau : \text{ж} = 1 : 50$ (см. рис. 1, кривая 1) сдвинут в область меньших равновесных концент-

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры сорбции ионов неодима из сульфатных растворов природным морденитсодержащим туфом

Кинетический параметр	Концентрация раствора, М		
	0.001 ^а	0.002 ^б	0.003 ^в
τ , мин	1540	1870	1630
dQ/dt , 10^5 ммоль/(г · с)	5.8	3.7	4.7
K , мл/г	493	40.5	56.8
R , 10^4 с ⁻¹	4.2	3.4	4.4
D , 10^8 см ² /с	4.2	2.1	3.5
B , 10^4 с ⁻¹	8.9	7.3	8.6

^а $d = 0.25-0.5$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 50$.

^б $d = 1-2$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 10$.

^в $d = 1-2$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 10$.

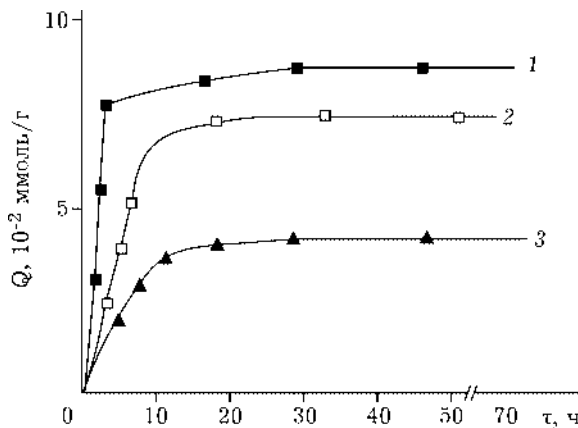


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции неодиима (III) из растворов на морденитсодержащем туфе: 1 - 0.001 М, $d = 0.25-0.50$ мм, $\tau : ж = 1 : 50$; 2 - 0.003 М, $d = 1-2$ мм, $\tau : ж = 1 : 10$; 3 - 0.01 М, $d = 1-2$ мм, $\tau : ж = 1 : 10$.

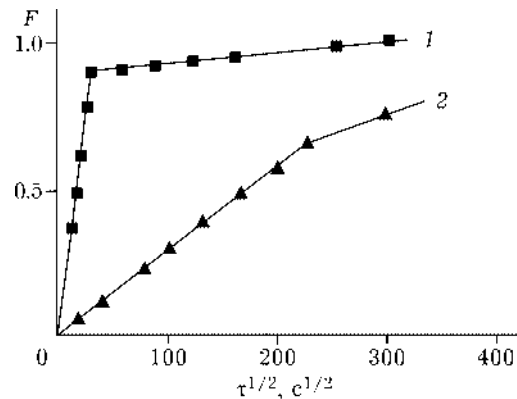


Рис. 3. Зависимость степени обмена F от времени τ : 1 - 0.005 М, $d = 0.25-0.5$ мм, $\tau : ж = 1 : 50$; 2 - 0.01 М, $d = 1-2$ мм, $\tau : ж = 1 : 10$.

раций. При увеличении размера зерен ($d = 1-2$ мм) и $\tau : ж = 1 : 10$ максимум ОЕ находится в области более высоких концентраций (см. рис. 1, кривая 2).

Таким образом, на мелких зернах туфа максимальная ОЕ достигается при меньшем расходе реагента. Кинетические кривые поглощения ионов неодиима похожий вид (рис. 2).

Линейная зависимость степени заполнения F фазы цеолита от времени τ (рис. 3) подтверждает достаточно высокий вклад внутридиффузионного механизма сорбции [20, 21].

Кинетические параметры, приведенные в табл. 1, указывают на зависимость скорости поглощения ионов неодиима от размера зерен морденитсодержащего туфа и концентрации раствора. Уменьшение размера зерен сорбента приводит к увеличению поверхности, что сказывается на увеличении скорости поглощения dQ/dt по внешнедиффузионному механизму. При увеличении концентрации растворов сульфата неодиима сокращается время достижения равновесного состояния τ , наблюдается увеличение констант скорости 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 Nd^{3+} морденитсодержащим туфом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что морденитсодержащий туф обладает способностью извлекать ионы неодиима из водных растворов. В интервале концентраций <0.002 М ионы неодиима извлекаются полностью независимо от размера зерен и соотношения $\tau : ж$. Возрастание концентрации раствора способствует изменению селективности морденитсодержащего туфа по отношению к ионам неодиима и снижению его сорбционной способности. Скорость сорбции зависит от размера зерен туфа и концентрации раствора.

Полученные результаты по сорбции ионов неодиима имеют важное значение при выборе режимов насыщения морденитсодержащего туфа растворами солей неодиима и служат физико-химическим обоснованием сорбционной технологии получения новых эффективных микроудобрений с высокой биологической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. А. Дробков, Докл. АН СССР, 32 (1941) 668.
- 2 Б. И. Коган, Экономические очерки по редким землям, Изд-во АН СССР, Москва, 1961.
- 3 Л. Н. Комиссарова, В. М. Шацкий, Г. Я. Пушкина и др., Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы (Химия редких элементов), Наука, Москва, 1986.

- 4 Н. А. Солодов, *Минеральные ресурсы России. Экономика управления*, 4 (1992) 87.
- 5 О. А. Самонова, *Почвоведение*, 6 (1992) 45.
- 6 Н. А. Протасова, А. П. Щербаков, М. Г. Копаева, Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья, Изд-во Воронеж. ун-та, Воронеж, 1992.
- 7 Н. М. Кожевникова, Н. Е. Абашеева, Э. Л. Зонхоева и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 6 (1999) 675.
- 8 Пат. 2146664 РФ, 2003.
- 9 Н. Е. Абашеева, Н. М. Кожевникова, М. Г. Меркушева и др., *Агрoхимия*, 10 (2001) 44.
- 10 Н. Е. Абашеева, Н. М. Кожевникова, М. Г. Меркушева и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (2003) 707.
- 11 Н. Е. Абашеева, Е. Г. Инешина, М. Г. Меркушева и др., *Агрoхимия*, 8 (2003) 39.
- 12 И. А. Белицкий, И. В. Дробот, Г. П. Валужева, Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2, Наука, Новосибирск, 1979.
- 13 Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин, Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы, Химия, Ленинград, 1986.
- 14 Н. Н. Туницкий, В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев, Методы физико-химической кинетики, Химия, Москва, 1972.
- 15 П. Джеффери, Химические методы анализа горных пород, Мир, Москва, 1973.
- 16 Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков, Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов, Наука, Москва, 1988.
- 17 В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов: скандий, иттрий, лантаноиды, т. 1, Изд-во Том. ун-та, Томск, 1959.
- 18 К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека и др., Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Наук. думка, Киев, 1966.
- 19 F. N. Spedding and S. Iaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 882.
- 20 T. Secine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1463.
- 21 Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник, Равновесие и кинетика ионного обмена, Химия, Ленинград, 1970.