

УДК 549.67:547.59

DOI: 10.15372/KhUR20170307

Сорбция ионов европия (III) природным морденитсодержащим туфом

Н. М. КОЖЕВНИКОВА

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
Улан-Удэ, Россия**E-mail: nicas@binm.bscnet.ru*

(Поступила 15.03.16; после доработки 19.05.17)

Аннотация

Модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) природные цеолиты перспективны для получения эффективных стимуляторов регенерационной терапии и биологически активных препаратов. Редкоземельные элементы применяются при лечении туберкулеза, опухолей, болезней кожи, а РЗЭ цериевой подгруппы обладают антикоагулирующим действием. Европий, введенный в матрицу цеолита, оказывает нейропротекторное действие. С целью уменьшения ишемического повреждения головного мозга считается обоснованным применять блокаторы кальция. В биологических системах ионы лантана, церия, празеодима, европия замещают ионы кальция, блокируют их поступление в клетки, оказывая ингибирующее влияние на развитие кальций-индуцированного каскада патологических реакций при ишемии головного мозга [4]. Сорбционная технология позволяет повысить биологическую активность природных цеолитов, которые играют роль пролонгирующего носителя ионов РЗЭ. Недостаточная изученность ионообменных свойств природных цеолитов по отношению к ионам РЗЭ ограничивает возможности их применения. Исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов европия (III) из сульфатных растворов природным морденитсодержащим туфом. Определены кинетические параметры сорбционного процесса, построены изотермы поглощения ионов европия. Установлено, что лимитирующей стадией является как внешняя, так и внутренняя диффузия; из разбавленных растворов (<0.0025 моль/л) европий извлекается полностью.

Ключевые слова: природный морденитсодержащий туф, ионы европия, сульфатные растворы, поглощение ионов европия, изотермы сорбции, кинетические закономерности

ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты применяются в качестве сорбентов в химической технологии, гидрометаллургии, промышленной экологии, сельском хозяйстве, медицине [1]. Модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) природные цеолиты перспективны для получения эффективных стимуляторов регенерационной терапии и биологически активных препаратов [1, 2]. Редкоземельные элементы применяются при лечении туберкулеза, опухолей, болезней кожи, а РЗЭ цериевой подгруппы обладают антикоагулирующим действием. Европий, введенный в матрицу цеолита, оказыва-

ет нейропротекторное действие [3, 4]. С целью уменьшения ишемического повреждения головного мозга эффективно применять блокаторы кальция. В биологических системах ионы лантана, церия, празеодима, европия замещают ионы кальция, блокируют их поступление в клетки, оказывая ингибирующее влияние на развитие кальций-индуцированного каскада патологических реакций при ишемии головного мозга [4]. Сорбционная технология позволяет повысить биологическую активность природных цеолитов, которые играют роль пролонгирующего носителя ионов РЗЭ.

Сорбенты на основе природных цеолитов применяются в различных областях молеку-

лярной биологии, медицины, биохимии, в химической технологии, гидрометаллургии, промышленной экологии, сельском хозяйстве. Для выделения, разделения и очистки биологически активных веществ, для иммобилизации ферментов применение в качестве сорбентов природных цеолитов открывает большие практические возможности [1–4].

Эффективность ионообменных систем в значительной мере определяется их кинетическими свойствами [1, 4]. Модифицированные ионами РЗЭ, природные цеолиты перспективны для получения эффективных стимуляторов регенерационной терапии и биологически активных препаратов [1, 3].

Недостаточная изученность ионообменных свойств природных цеолитов по отношению к ионам РЗЭ ограничивает возможности их применения.

Ранее мы исследовали сорбцию ионов лантана, церия, неодима, самария, празеодима морденитовым и клиноптилолитовым туфом [1, 4]. Однако данных по сорбции ионов европия природным морденитсодержащим туфом, необходимых для оценки влияния природы РЗЭ на равновесие и кинетику сорбции, в открытой печати не обнаружено. В этой связи мы изучили сорбцию ионов европия (III) из сульфатных растворов морденитсодержащим туфом в зависимости от концентрации раствора, размера зерен сорбента и соотношения масс твердой и жидкой фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали морденитсодержащий туф Мухор-Талинского перлитцеолитового месторождения следующего состава, мас. %: SiO_2 70.96, MgO 0.18, Al_2O_3 11.97, CaO 0.92, Na_2O 2.38, K_2O 5.22. Отношение $\text{Si}/\text{Al} = 5.2$. Содержание цеолита в породе определено рентгеноструктурным анализом с помощью ПЦЛ-2 [5] и составило 62–64 мас. %. Для определения оптимальных условий модифицирования цеолита ионами европия (III) изучали их поглощение морденитсодержащим туфом.

Для исследования кинетики и равновесия поглощения ионов европия (III) морденитсодержащий туф измельчали, отбирали мето-

дом 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. Продолжительность высушивания (24 ч) выбрана на основании трех контрольных взвешиваний через каждые 3 ч сушки.

Равновесие исследовали в статических условиях в водных растворах $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ методом постоянных масс [6, 7]. Содержание ионов европия (III) анализировали фотометрическим методом с арсеназо III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [8], с помощью спектрофотометра КФК-3. Остаточную концентрацию ионов европия в обменном растворе определяли по оптической плотности его окрашенных комплексов с арсеназо III при $\lambda = 640$ нм, длина кюветы 5 см. Количество поглощенного европия рассчитывали по разности концентраций ионов европия (III) в растворе до и после сорбции из результата трех параллельных опытов, относительная погрешность определения не превышала 3 %.

Кинетику поглощения ионов европия изучали методом ограниченного объема при соотношениях твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз, равных 1 : 10 и 1 : 50, из растворов сульфата европия (III) с концентрацией 0.001–0.003 моль/л при постоянном перемешивании. Время контакта раствора 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 европия (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, константа скорости внешнедиффузионного процесса R вычисляется по уравнению

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

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

С увеличением времени контакта количество поглощенных ионов определяется скоростью обмена внутри зерна сорбента. Эффективный коэффициент диффузии D и констан-

ТАБЛИЦА 1

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

Параметры	Концентрация раствора, моль/л		
	0.001*	0.002**	0.003**
τ_{∞} , мин	1569	1692	1623
dQ/dt , 10^5 ммоль/(г·с)	5.7	4.2	4.9
K , мл/г	47.7	39.8	55.6
R , 10^4 с ⁻¹	4.7	4.6	5.3
D , 10^8 см ² /с	4.8	3.7	3.6
B , 10^4 с ⁻¹	8.8	7.9	8.5

* $d = 0.25-0.5$ мм, Т/Ж = 1 : 50.

** $d = 1-2$ мм, Т/Ж = 1 : 10.

ту скорости внутридиффузионного процесса B , характеризующие внутридиффузионный механизм, рассчитывали по уравнениям, выведенным для сферических частиц:

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

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

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

Полученные результаты 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.

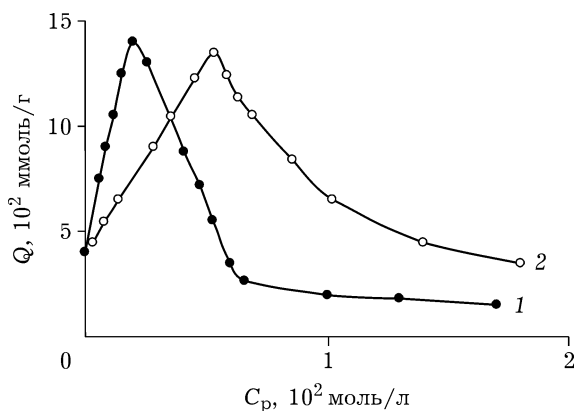


Рис. 1. Изотерма сорбции европия из растворов сульфата европия (Q – количество сорбированных ионов европия (III), ммоль/г; C_p – равновесная концентрация $Eu(III)$ в растворе, ммоль/л): 1 – $d = 0.25-0.5$ мм, Т/Ж = 1 : 50; 2 – $d = 1-2$ мм, Т/Ж = 1 : 10.

На рис. 1 представлены кривые равновесия ионов европия (III) из растворов сульфата европия на природном морденитсодержащем туфе, полученные для зерен различного размера (0.25–0.5 и 1–2 мм) при соотношении масс твердой и жидкой фаз Т/Ж, равных 1 : 50 и 1 : 10.

Кривые равновесия имеют схожий вид и отражают определенную закономерность в характере взаимодействия ионов европия с фазой цеолита. На изотермах наблюдается появление экстремума, что может быть обусловлено образованием в растворе промежуточных продуктов, к которым сорбент проявляет повышенную селективность [8]. Для состояния водных растворов европия (III) характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования.

В нейтральных и кислых водных растворах ионы европия находятся в виде аквакомплексов типа $[Eu(H_2O)_n]^{3+}$ и гидроксоаквакомплексов $[Eu(H_2O)_nOH]^{2+}$, где $n = 5-8$ [10, 11].

В растворах сульфата европия зафиксировано также образование комплексов состава $[Eu(SO_4)_n]^{3-2n}$, где $n = 1-3$. При низких концентрациях сульфат-ионов (<0.03 моль/л) преобладают катионы $[EuSO_4]^+$ [12], хотя в этих условиях могут образоваться и анионные комплексы [13].

Процесс поглощения ионов европия (III) сопровождается понижением величины рН раствора на 0.5–0.8 ед. С целью выяснения причины снижения рН проведены контрольные опыты, в которых морденитсодержащий туф заливали дистиллированной водой. За время контакта 28–32 ч в опытах отмечалось снижение величины рН на 0.6–0.8 ед., независимо от поглощения ионов европия в результате обмена между ионами Na^+ и H^+ , присутствующими в цеолитах [9]. Снижение величины рН при контакте морденитсодержащего туфа с дистиллированной водой возможно также за счет гидролиза катионов алюминия (III), магния (II), железа (III), входящих в состав цеолита, по схеме $M^{n+} + 2H_2O \rightarrow [MOH]^{(n-1)+} + H_3O^+$ (4) где $M^{n+} = Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$.

Для 0.003 и 0.001 моль/л растворов сульфата европия (III) с рН 6.5 и 6.2 соответственно изменение величины рН на поглощение ионов европия (III) не влияет.

При возрастании концентрации раствора до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроксокомплексов европия (III), поскольку они 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 гидроксоаквакомплексов. Предполагаемый механизм обменной сорбции путем замещения Na^+ , K^+ , H^+ на Eu^{3+} подтверждают данные работы [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 $d = 0.25\text{--}0.5$ мм и $T/\text{Ж} = 1 : 50$ (см. рис. 1, кривая 1) сдвинут в область меньших равновесных концентраций, а при увеличении размеров зерен ($d = 1\text{--}2$ мм) и соотношении $T/\text{Ж} = 1 : 10$ максимум ОЕ находится в области более высоких концентраций (кривая 2).

Таким образом, на мелких зернах туфа максимальная ОЕ, равная 0.153 ммоль/г, достигается при меньшем расходе реагента.

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

Линейная зависимость степени заполнения F фазы цеолита от времени τ ($F \sim \sqrt{\tau}$) подтверждает высокий вклад внутридиффузионного механизма сорбции [7, 10] (рис. 3).

Из данных табл. 1 следует, что зависимость скорости поглощения ионов европия (III)

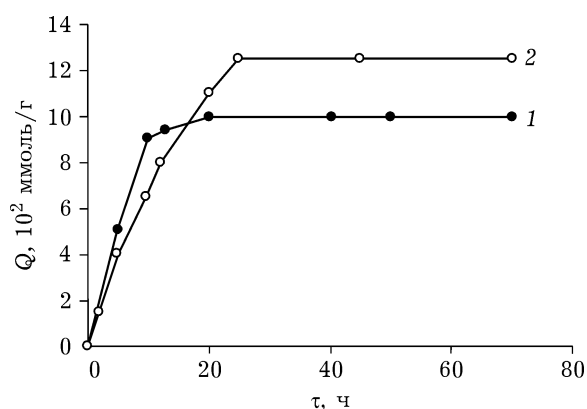


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции европия (III) из водных растворов сульфата европия (III) морденитсодержащим туфом (Q – количество сорбированных ионов европия (III), ммоль/г; τ – время сорбции, ч): 1 – 0.001 моль/л, $d = 0.25\text{--}0.5$ мм, $T/\text{Ж} = 1 : 50$; 2 – 0.003 моль/л, $d = 1\text{--}2$ мм, $T/\text{Ж} = 1 : 10$.

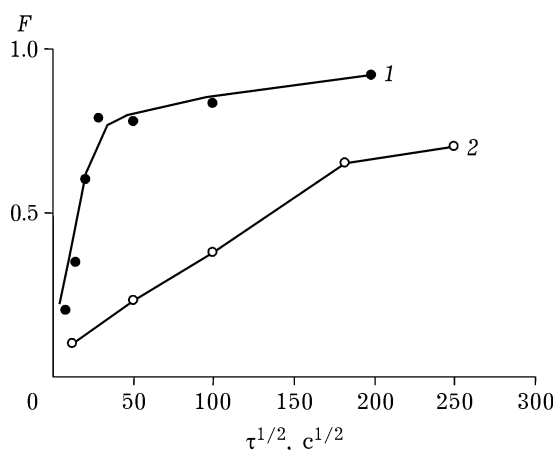


Рис. 3. Зависимость степени обмена F от времени τ : 1 – 0.005 моль/л, $d = 0.25\text{--}0.5$ мм, $T/\text{Ж} = 1 : 50$; 2 – 0.01 моль/л, $d = 1\text{--}2$ мм, $T/\text{Ж} = 1 : 10$.

зависит от размеров зерен морденитсодержащего туфа и концентрации раствора. С уменьшением размеров зерен сорбента растёт поверхность, что способствует увеличению скорости поглощения dQ/dt по внешнедиффузионному механизму.

С повышением концентрации растворов сульфата европия (III) сокращается время достижения равновесного состояния τ_{∞} , возрастают константы скоростей внешне- (R) и внутридиффузионного (B) процессов, коэффициент распределения K , а также эффективный коэффициент диффузии D . Константы R и B имеют одинаковый порядок, что подтверждает смешанный механизм сорбции ионов европия (III) морденитсодержащим туфом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы сорбции ионов европия (III) морденитсодержащим туфом характеризуются наличием максимума, что связано со сложным характером взаимодействия в системе раствор сульфата европия – цеолит. С увеличением концентрации водного раствора изменяется селективность морденитсодержащего туфа по отношению к ионам европия (III) и снижается его сорбционная способность.

Скорость сорбции ионов европия (III) на морденитсодержащем туфе зависит от размеров зерен, концентрации раствора, соотношения $T/\text{Ж}$ и контролируется смешанным механизмом сорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-05-0020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Александрова Т. Е., Максаров В. С., Убашеев И. О., Кожевникова Н. М. // Сиб. мед. журн. 2001. № 4. С. 65.
- 2 Кожевникова Н. М., Убашеев И. О., Митышов Б. Б. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 2. С. 207.
- 3 Польшцева Л. В., Убашеев И. О., Кожевникова Н. М., Александрова Т. Е., Струбинова В. Н. // Сиб. мед. журн. 2003. № 3. С. 54.
- 4 Гуляев С. М., Убашеев И. О., Кожевникова Н. М. // Вестн. Бурят. гос. ун-та. 2007. № 2. С. 86.
- 5 Белицкий И. А., Дробот И. В., Валугева 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 Джеффри 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., Чижев С. М., Балькина Т. И., Белова И. Д., Белов В. В., Кузьмина Т. И., Савельева М. В. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. (Химия редких элементов). М.: Наука, 1986.
- 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. No. 7. P. 1463.

