

ЭФФЕКТ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ДИФфуЗИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ГЕЛЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.И. Сухарев (1), Ю.В. Матвейчук (2), С.В. Курчейко (3).
e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru (1), diff@irex.urc.ac.ru (2,3)
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает роль сорбентов различных типов, применяемых при решении технологических и экологических задач. Среди этих проблем – такие, как извлечение редких элементов из природных растворов, гидрометаллургическая переработка отходов металлургических и химических производств, очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и т.д. Из большого перечня адсорбентов выделяются своими широкими возможностями различные типы силикагелей.

В теоретических исследованиях этих сорбентов основное внимание уделялось главным образом феноменологической стороне химико-физических процессов в матрице гелей. В 90-ых годах стали предлагаться теоретические объяснения и экспериментальные доказательства волнового характера процессов структурирования в реакционно-диффузионных системах, частным случаем которых являются гели [1,2]. В большинстве работ рассматривалось строение мономерных продуктов реакции в геле, изменение же во времени строения и формообразования самого гелеобразующего полимера исследовалось мало. Подробнее изучив эти процессы, можно проследить за динамикой сорбционных особенностей гелей и оптимизировать их свойства в зависимости от условий образования.

Авторами показана возможность изучения периодических процессов структурирования геля путём исследования изменения временной зависимости коэффициентов диффузии некоторых ионов в геле кремниевой кислоты, в том числе от условий его образования.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения диффузии ионов в геле использовали метод движущейся границы. Для этого в гелеобразующую смесь добавляли металлоиндикатор, изменяющий окраску при взаимодействии с ионами РЗЭ. Среди испытанных индикаторов наиболее чёткий переход окраски в растворе дал ализариновый красный S. Авторы использовали его в дальнейших экспериментах.

В работе синтезировали гели разной плотности. Для этого исходный концентрированный раствор силиката натрия разбавляли дистиллированной водой до плотностей: 1.04, 1.05, 1.06, 1.07, 1.08, 1.09 г/см³. Гелеобразующую смесь синтезировали добавлением к раствору азотной кислоты раствора силиката натрия, доводя смесь до нужного рН в интервале 3.5–4.5. К точному объёму полученного раствора добавляли известный объём концентрированного раствора индикатора для получения его необходимой концентрации в геле. Все указанные процедуры проводили при сильном перемешивании. Раствор индикатора предварительно доводили до того же рН, что и гелеобразующая смесь, разбавленными растворами азотной кислоты или силиката натрия. Для связывания примесей, имеющихся в реактивах и реагирующих с индикатором, в

систему добавляли несколько капель разбавленного раствора ЭДТА (до окраски свободного индикатора). Полученные гелеобразующие смеси заливали в стеклянные трубки и оставляли застывать в темноте при температуре 29⁰С. Время получения геля фиксировалось и принималось за нулевую отметку. Все трубки были закрыты корковыми пробками. Общая длина столбика геля была не менее 300 мм.

В экспериментах ставили по два параллельных опыта для каждой плотности геля. При изучении диффузии использовали две серии трубок. В одной серии диффундирующие растворы заливали сразу после застывания геля (через двое суток), в другой серии застывшие гели оставляли стоять в трубках 9-10 суток. Во второй серии для предотвращения высыхания геля и разрушения его поверхности сверху заливали 0.2-0.3 мл дистиллированной воды. В фиксируемые моменты времени поверх гелей добавляли растворы нитратов РЗЭ с теми же значениями рН, что и гель. Концентрацию нитратов РЗЭ поддерживали равной 0.05М. Постоянства концентрации ионов РЗЭ на границе гель-раствор добивались регулярной заменой питающих растворов свежими. Температура диффузии в биологическом термостате поддерживалась постоянной (T=29±0.4⁰С). Расстояние от поверхности “гель–раствор” до границы “полного перехода окраски индикатора” (x) замерялось с точностью 0.1 мм два раза в сутки с помощью люминесцентной лампы.

Для определения концентраций ионов РЗЭ в области границы “полного перехода окраски”, проводили серию титрований раствора индикатора растворами солей РЗЭ при разной ионной силе, создаваемой с помощью нитрата натрия.

Построение графиков и их статистическую обработку производили следующим образом.

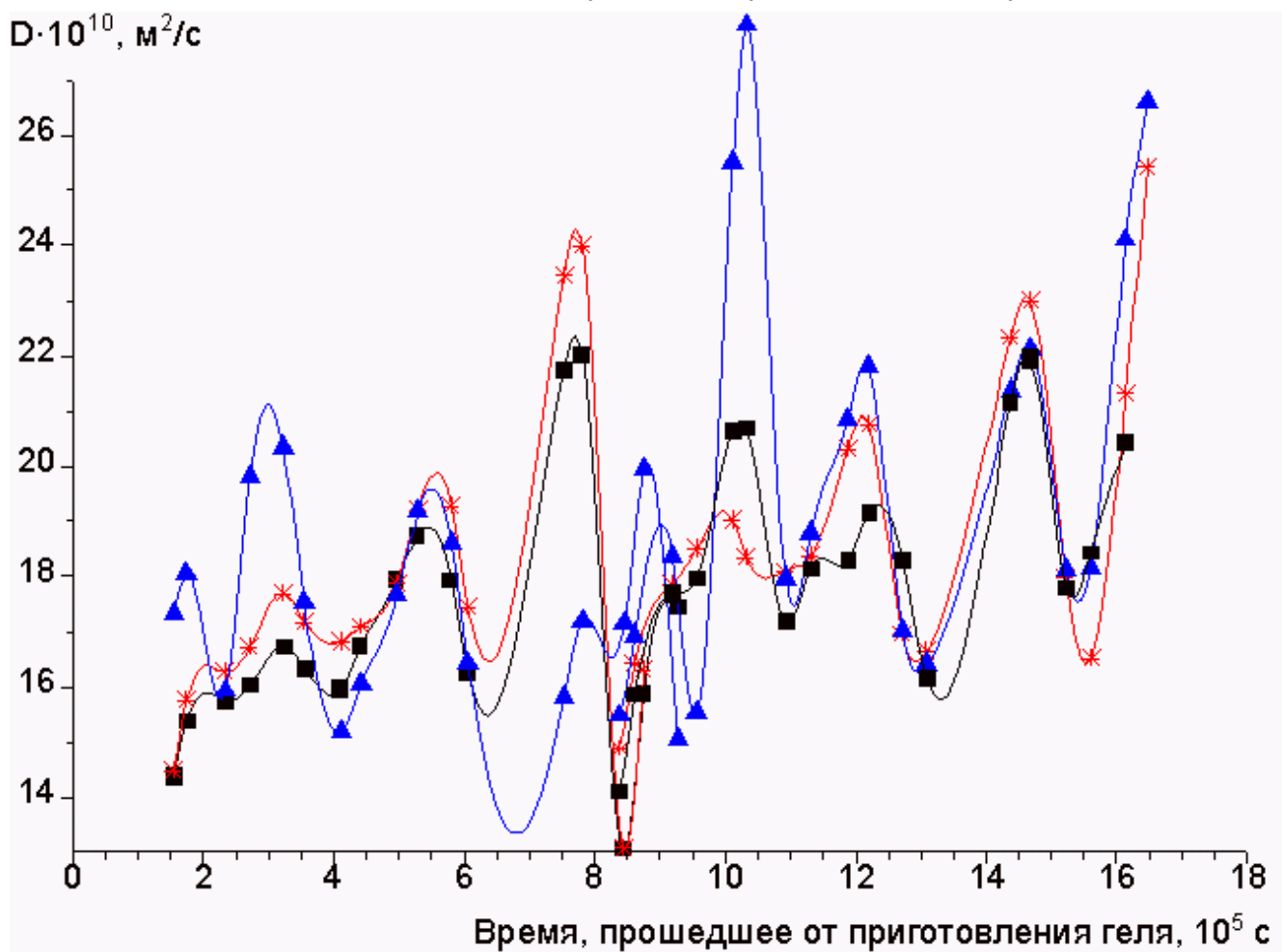


Рис.1. Изменение во времени коэффициентов диффузии ионов La в геле при рН 4. плотности исходных растворов силиката: ■ – 1.06 г/см³; * – 1.08 г/см³; ▲ – 1.09 г/см³.

Предварительно строили графики зависимости квадрата расстояния от границы “гель–раствор” до границы “полного перехода окраски” (x^2) от времени, прошедшего с момента приготовления геля (результаты двух параллельных опытов были усреднены). Эти графики аппроксимировали методом наименьших квадратов для определения среднего коэффициента диффузии ионов РЗЭ в отмеченный отрезок времени. Определение проводили отдельно для каждой серии в пределах одного эксперимента. Затем каждый график был численно продифференцирован, и построена сплайн-кривая (рис.1). Так как значения производных для каждого графика представляют собой некоторый коэффициент $f'(t)=K_D \cdot D$, то значения K_D определяли по результатам титрования индикатора.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Определение коэффициентов диффузии ионов РЗЭ

Для определения D принято следующее уравнение [3]:

$$D = \frac{f'(t)}{4(\operatorname{inverfc}(c/c_0))^2} = \frac{f'(t)}{K_D} \quad (2.1).$$

В случае изменяющегося коэффициента диффузии последний следует определять для любого момента времени методом численного дифференцирования графика $x^2=f(t)$ в каждой экспериментальной точке. При этом необходимо знать симплекс c/c_0 (c_0 – концентрация катионов РЗЭ в растворе над гелем, поддерживаемая постоянной, c – концентрация ионов РЗЭ в геле на расстоянии x), а также значения функции $Y=\operatorname{inverfc}(x)$, определяемые обратной функцией $\operatorname{erfc}(y)=(1-\operatorname{erf}(y))=(1-\Phi(y))$, где $\Phi(y)$ – интеграл Лапласа.

Титрованием индикаторов солью РЗЭ в дистиллированной воде при рН от 3 до 5 определено соотношение концентраций индикатора и соли РЗЭ, при каком происходит “полный переход окраски”. Наилучшей для визуального определения перехода окраски оказалась концентрация индикатора $2 \cdot 10^{-4}$ М. Из сравнения с теоретическими данными о комплексообразовании ионов РЗЭ [4] следует, что полный переход окраски индикаторов происходит, когда концентрации свободного индикатора и комплекса его с ионом лантаноида равны (величина pL_{trans}). Поэтому в дальнейшем появляется возможность рассчитывать значения вышеуказанной функции Y по данным о константах протонирования индикаторов и константах устойчивости их комплексов с металлами.

В работе выполнено титрование раствора индикатора ализаринового красного S растворами солей РЗЭ в присутствии нитрата натрия. Изменение концентрации соли проводили в диапазоне (0-1.2)М. Полученные графики были аппроксимированы функцией, использующей формулу для активности ионов в концентрированном растворе:

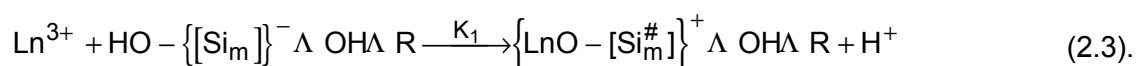
$$pL_{\text{trans}} = - \left(a + \frac{b\sqrt{c_{\text{NaNO}_3}}}{1 + d\sqrt{c_{\text{NaNO}_3}}} \right) / \ln 10 \quad (2.2),$$

где a, b, d – константы, pL_{trans} – показатель концентрации ионов РЗЭ в границе перехода окраски, c_{NaNO_3} – равная ионной силе концентрация нитрата натрия. Это уравнение наилучшим образом описывает изменение коэффициента активности и концентрации перехода окраски. Из данных титрования были получены значения функции Y .

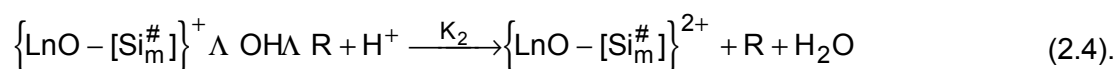
2.2. Модель адсорбционного взаимодействия ионов РЗЭ с кремнезёмной сеткой геля

На основе выдвинутых ранее схем полимеризационно-пептизационного равновесия в гелях оксигидратов тяжёлых металлов [5] нами предлагается следующая модель участия диффундирующего иона РЗЭ (Ln) в процессе продолжающегося структурирования геля кремниевой кислоты. Предполагается, что гель формируется благодаря образованию ол-овых связей полимерных частиц друг с другом. pH среды находится выше изоэлектрической точки кремниевой кислоты, поэтому фрагменты полимеров могут иметь частично отрицательный заряд.

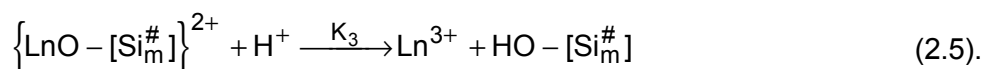
Рассмотрим в первом приближении одномерный (односвязный) вариант. Пусть $[Si_m]$ – некоторый фрагмент ковалентной кремнезёмной сетки, находящийся на поверхности коллоидной частицы. Он имеет концевую гидроксильную группу и связан с матрицей (агрегатом) R ол-овой связью. Так как гидроксильная группа находится на поверхности “коллоидная частица–раствор”, в ней возможен обмен водорода на диффундирующий в геле катион РЗЭ следующим образом:



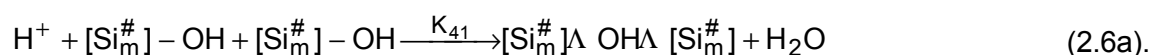
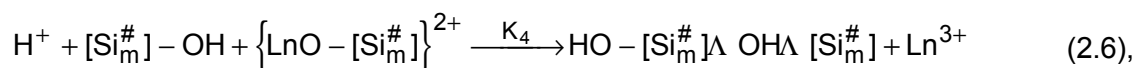
Фрагмент $[Si_m]$ в адсорбционном комплексе с ионом РЗЭ становится активным, и ол-овая связь с матрицей – более подвижной. Так как среда имеет слабокислый характер, здесь возможна деструкция ол-овой связи с образованием воды:



Образующийся комплекс приобретает большую подвижность относительно матрицы из-за разрыва связи в данном месте. Он дальше реагирует с ионом гидроксония, образуя фрагмент поликремниевой кислоты и высвобождая ион РЗЭ:



Этот фрагмент несколько более реакционноспособен, чем вступивший в реакцию (2.3) и вступает либо в реакцию с аналогичным фрагментом (что происходит в геле в отсутствие катиона РЗЭ), либо с комплексом из реакции (2.4):



Продукт этой реакции заново образует связь с матрицей:



Сравнивая исходное вещество и продукты реакции в цепи, можно сказать, что образование ол-овой связи может происходить и в отсутствие катиона РЗЭ. Это обычное явление образования поперечной связи, сопровождающее процесс гелеобразования, где роль катионов РЗЭ выполняют: в сильнокислой среде – анионы, в нейтральной и щелочной среде – катионы. В данной схеме для нас важны процессы образования и разрушения конкретных связей, участвующих в формировании структуры геля.

Для предложенной модели геля можно составить систему формальных кинетических уравнений, отражающих изменение во времени концентрации несвязанных фрагментов силикагеля, а также ионов гидроксония и РЗЭ в условиях, далеких от равновесия.

$$\begin{cases} \frac{\partial[\text{Ln}]}{\partial t} = K_3[\text{H}][\text{Si}_m^\#] + K_4[\text{Si}_m^\#]^2[\text{H}] - K_1[\text{Ln}] + D_{\text{Ln}} \frac{\partial^2[\text{Ln}]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial[\text{H}]}{\partial t} = K_1[\text{Ln}] - K_2[\text{H}] - K_3[\text{Si}_m^\#][\text{H}] - K_4[\text{Si}_m^\#]^2[\text{H}] - K_{41}[\text{Si}_m^\#]^2[\text{H}] + D_{\text{H}} \frac{\partial^2[\text{H}]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial[\text{Si}_m^\#]}{\partial t} = K_2[\text{H}] - K_3[\text{H}][\text{Si}_m^\#] - K_4[\text{Si}_m^\#]^2[\text{H}] - K_{41}[\text{Si}_m^\#]^2[\text{H}] + D_{\text{Si}_m^\#} \frac{\partial^2[\text{Si}_m^\#]}{\partial x^2} \end{cases} \quad (2.8).$$

Здесь $[\text{Si}_m^\#]$ – концентрации активных фрагментов, либо связанных, либо не связанных с ионом РЗЭ при допущении равенства их концентраций. Такая система справедлива для гомогенной среды. Если же система микрогетерогенная, с имеющейся в наличии границей фаз, то должны учитываться концентрации только низкомолекулярных веществ – ионов РЗЭ и водорода, а концентрации $[\text{Si}_m^\#]$ принимаются равными единице, упрощая тем самым систему уравнений (2.8). Уравнения приобретают следующий вид с граничными условиями:

$$\begin{cases} \frac{\partial[\text{Ln}]}{\partial t} = -K_1[\text{Ln}] + (K_3 + K_4)[\text{H}] + D_{\text{Ln}} \frac{\partial^2[\text{Ln}]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial[\text{H}]}{\partial t} = K_1[\text{Ln}] - (K_2 + K_3 + K_4 + K_{41})[\text{H}] + D_{\text{H}} \frac{\partial^2[\text{H}]}{\partial x^2} \\ [\text{Ln}]|_{t>0} = [\text{Ln}]_t(x); \quad [\text{H}]|_{t=0} = [\text{H}]_0(x); \quad [\text{Ln}]|_{t=0} = 0; \quad [\text{Ln}]|_{t \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty} \rightarrow [\text{Ln}]_0; \quad [\text{H}]|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.9).$$

Решая систему уравнений относительно концентраций ионов гидроксония и РЗЭ, получаем следующие решения (аналогично результатам, полученным в [5]):

$$\begin{aligned} [\text{Ln}] &= \left\{ A_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_1)^2}{4D_{\text{Ln}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{Ln}}t}} \cos \gamma t + B_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_2)^2}{4D_{\text{Ln}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{H}}t}} \sin \gamma t + a_1 \right\} \exp\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} t\right) \\ [\text{H}] &= \left\{ C_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_3)^2}{4D_{\text{H}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{Ln}}t}} \cos \gamma t + E_0 \frac{\exp\left[-\frac{(x-x_4)^2}{4D_{\text{H}}t}\right]}{\sqrt{D_{\text{H}}t}} \sin \gamma t + a_2 \right\} \exp\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2} t\right) \end{aligned} \quad (2.10),$$

где A_0, B_0, C_0, E_0 – некоторые константы, имеющие размерность концентрации; x – пространственная координата; x_1, x_2, x_3, x_4 – координаты центров локальных областей, в которых процессы происходят синхронно; $D_{\text{Ln}}, D_{\text{H}}$ – коэффициенты диффузии ионов РЗЭ и водорода соответственно в тонких слоях межмицеллярного раствора, считающиеся здесь постоянными; γ – величина, связанная с частотой колебаний концентрации; t – время диффузии; a_{11} и a_{22} – собственные значения системы уравнений, a_1 и a_2 – комбинации констант K_1 - K_4 . При анализе этих уравнений видно, что концентрации будут изменяться периодически в зависимости от времени. Так как это концентрации свободных, не адсорбированных ионов, то периодически будет изменяться градиент концентраций и полученный экспериментально “кажущийся” макроскопический коэффициент диффузии, называемый далее просто коэффициентом диффузии. Это ритмическое изменение обусловлено не изменением скорости движения ионов, а

периодическим связыванием части диффундирующих ионов в адсорбционный комплекс со структурными элементами силикагеля.

2.3. Изменение усреднённых коэффициентов диффузии

Индикатор ализариновый красный S изменяет окраску при взаимодействии с ионами РЗЭ в интервале рН 3-5.5. Исходя из этого, было поставлено по три серии опытов с диффузией нитратов иттрия и лантана в силикагель при рН 3.5, 4, 4.5 и одна серия опытов по диффузии нитрата иттербия в силикагель с рН 4. Во всех сериях выполнены эксперименты с гелями, полученными из раствора силиката натрия шести плотностей от 1.04 до 1.09 г/см³.

Для каждого эксперимента были рассчитаны усреднённые коэффициенты диффузии при линейном сглаживании графиков $x^2=f(t)$ с использованием уравнения (2.1). При анализе изменения средних коэффициентов диффузии выявлены следующие закономерности. С ростом рН геля наблюдается заметное уменьшение коэффициента диффузии нитрата лантана. При этом с ростом плотности геля, диффузия слабо растёт для рН 3.5 и уменьшается при рН 4 и 4.5. С течением времени диффузия ускоряется при рН 3.5 и 4 и немного замедляется при рН 4.5. Скорость диффузии в этих случаях определяется двумя факторами: образованием адсорбционных комплексов, согласно выдвинутой модели, и механическим препятствием движению ионов, создаваемым поперечными ол-связями между коллоидными агрегатами. Эти факторы влияют на диффузию однонаправленным образом. Второй фактор будет затрудняет диффузию сильнее при высоком рН, так как большая плотность среды при рН 3.5 способствует большей скорости деструкции ол-овых связей (это видно из реакции (2.4)), создавая меньше помех движению иона. При высоком рН система стремится к сохранению и новому образованию поперечных ол-овых связей между фрагментами полимеров. В ту же сторону действует и механизм адсорбции ионов. Во-первых, наличие большего количества ионов гидроксония в растворе уменьшает кислотность поверхностной гидроксильной группы и возможность адсорбции РЗЭ по реакции (2.3). Во-вторых, растёт скорость деструкции уже образовавшегося комплекса по реакции (2.5). Таким образом, растёт относительное число свободных ионов РЗЭ, которые и определяют диффузию. С увеличением плотности геля ускоряется образование поперечных связей при одновременном уменьшении числа гидроксильных групп, образующих адсорбционный комплекс. Благодаря этим конкурирующим процессам зависимости диффузии от плотности геля выражены слабо или отсутствуют.

Диффузия ионов иттрия происходит медленнее, чем диффузия ионов лантана, а изменения её, связанные с плотностью геля, почти аналогичны для двух ионов: рост по мере старения геля при рН 3.5 и падение при рН 4 и 4.5. Уменьшение коэффициента диффузии в растворе для Y^{3+} связано с усилением его гидролиза по сравнению с La^{3+} , вследствие этого увеличивается эффективный размер диффундирующего иона и уменьшается адсорбционное сродство такого иона к кремниевой кислоте (при этом увеличивается константа K_1). Тогда в указанных выше конкурирующих процессах доминирование механического препятствия диффузии сказывается при меньших рН. Меньшая роль адсорбционных комплексов в случае диффузии иона иттрия проявляется на более слабой зависимости коэффициента диффузии от рН (максимально 30% против 50% у La^{3+}).

Коэффициент диффузии ионов иттербия наименьший для трёх взятых РЗЭ. Сравнить способность ионов к образованию адкомплексов достаточно трудно, так как иттербий является f-элементом, а иттрий и лантан – d-элементы. Но коэффициент диффузии Yb^{3+} растёт в процессе

старения гелей разных плотностей при рН 4. Поэтому для диффузии иттербия можно говорить о большей роли, по сравнению с другими РЗЭ, образования и разрушения адкомплексов по предложенной выше модели.

2.4. Экспериментальное подтверждение модели

Пример построенных с помощью формулы (2.1) графиков зависимости коэффициентов диффузии ионов РЗЭ от времени, даётся на рис.1.

Рассмотрение зависимости коэффициентов диффузии от времени позволяет утверждать об их периодическом характере. Это означает, что процесс движения ионов РЗЭ по гелю то ускоряется, то замедляется. Проведено качественное сравнение времени максимумов и минимумов в зависимости от условий проведения опыта. Обнаружена большая группа пиков, воспроизводимых при разных экспериментах. Многие случайные колебания, вызванные появлением пузырей в геле, трещинами в геле, встречавшейся нечёткостью границы и другими причинами, были устранены усреднением двух параллельных экспериментов.

Установлено, что изменения коэффициента диффузии, воспроизводимые в одной серии опытов, не зависят в пределах полуширины пиков от плотности геля. Это согласуется с принятой моделью. Изменение плотности геля очень слабо влияет на изменение констант образования и деструкции адкомплекса K_1 - K_4 (только за счёт изменения ионной силы). При этом концентрации ионов $[H]$ остаются постоянными, скорости реакций почти не изменяются и смещение пиков должно быть незначительным. Такая закономерность соблюдается как для различных РЗЭ, так и для разных рН.

Обнаружено, что при одном и том же рН время появления первого максимума увеличивается при переходе от La^{3+} к Y^{3+} и Yb^{3+} . Такой эффект связан с повышением прочности образовавшихся адсорбционных комплексов, за счёт чего замедляются реакции (2.5) и (2.6). Вследствие этого период колебаний концентраций ионов РЗЭ увеличивается от лантана к иттербию. Преимущественное замедление скорости диффузии ионов иттербия в начальный период связано с запаздыванием протекания реакции деструкции адкомплекса по сравнению со временем его образования.

Аналогичное увеличение времени появления пиков – максимумов и минимумов коэффициентов диффузии – обнаруживается при изучении зависимости D от роста рН. Ярче всего это проявляется при диффузии Y^{3+} , как иона, адсорбирующегося сильнее, чем La^{3+} . Согласно предложенной в работе модели, скорость реакций (2.4) и (2.5) будет тем выше, чем ниже рН. В случае высокого значения рН скорость деструкции адкомплексов гораздо в большей степени, чем в кислой среде, зависит от образования и накопления ионов гидроксония. Предположительно, это должно выражаться в стабилизации периода колебаний коэффициента диффузии для опытов с более кислыми гелями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что коэффициенты диффузии ионов РЗЭ в силикагеле разной плотности в интервале рН 3.5-4.5 изменяются периодически. Для интерпретации результатов принята модель каталитического участия диффундирующих ионов в процессах внутреннего связывания гелевой матрицы. При этом образуются и разрушаются адсорбционные комплексы ионов РЗЭ со структурными фрагментами силикагеля. Решение системы кинетических уравнений этих процессов приводит к периодическому решению. Обнаружено соответствующее этой

модели увеличение периода колебаний коэффициентов диффузии при повышении рН и переходе от ионов La^{3+} к Y^{3+} и Yb^{3+} . Предполагаемое увеличение сорбируемости ионов приводит к замедлению периодических процессов и уменьшению коэффициентов диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ouyang Q., Li R., Li G., Swinney H.L. Dependence of Turing pattern wavelength on diffusion rate // J. Chem. Phys. - 1995. - V.102. - №6. - P.2551-2555.
2. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Морфологические особенности гелей оксигидрата лантана // Известия Челябинского Научного Центра – 1998. – Вып.1. – С.47-52.
3. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Расчёт диффузионных потоков в гелевых системах // Известия Челябинского Научного Центра – 1999. – Вып.1. – С.73-79.
4. Индикаторы: в 2 т. / Под ред. Э. Бишоп. – М., 1976. - Т.1. - 496с.
5. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журнал неорганической химии – 1999. – В печати.

Статья поступила 26 мая 1999 г.