

УДК 546.654 – 3:541.18

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СОРБЦИОННО–ПЕПТИЗАЦИОННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТОВ ИТТЕРБИЯ, ГАДОЛИНИЯ

Ю.И. Сухарев, М.Ю. Дрязгова
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск

Поступила в редакцию 29 июля 2003 г.

Введение

Полимеризация оксигидратных гелей тяжелых металлов идет по автоволновому механизму [1]. Последний определяет процессы структурообразования в гелях, а значит, и их свойства. Ранее [2] на системе оксигидрат иттербия — раствор одноименной соли авторами был показан волнообразный периодический характер изотерм состояния в статических условиях, однако, не был учтен временной фактор. В данном сообщении сопоставляются результаты исследования систем оксигидрат РЗЭ — раствор одноименной соли в статических и динамических условиях.

1. Экспериментальная часть

Образцы гелей оксигидратов иттербия и гадолиния получали в одинаковых условиях: медленным осаждением аммиаком ($\rho = 0,987 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$) из раствора нитрата иттербия (гадолиния) в реакторе объемом 5 литров по методике, изложенной в работе [3] в интервале рН 9,6...10,0 с шагом 0,2 ед. рН и количестве вещества нитрата иттербия (гадолиния) в реакторе 0,06 моль. Гель выдерживали до полного формирования, маточный раствор декантировали, осадок отфильтровывали и медленно сушили до воздушно–сухого состояния в течение нескольких месяцев, затем гранулировали, отбирая для исследований фракцию 0,315...1,00 мм. На полученных образцах изучали сорбционные свойства в статических и динамических условиях.

Концентрационные изотермы в статических условиях снимали методом изомолярных серий, изложенным в работе [2]. Соотношение твердой и жидкой фаз в колбах выдерживали равным 0,008 г/мл.

Кинетику процесса сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей изучали следующим образом. В колонку загружали образец геля массой 0,5 г, через который пропускали раствор сорбата с постоянной скоростью, равной 0,27 мл/мин (1 капля в 8 с), в течение 420 мин. Содержание ионов M^{3+} (где $M = Yb$ или Gd) на выходе колонки определяли каждые 10 мин. В качестве сорбата использовали раствор $M(NO_3)_3$, где $M = Yb$ или Gd соответственно, с концентрацией 0,02...0,1 моль/л с шагом 0,02.

Концентрации ионов M^{3+} определяли методом комплексонометрии, в качестве индикатора использовали ксиленоловый оранжевый. Во всех расчетах доверительный интервал вычисляли для доверительной вероятности 95%.

2. Результаты и их обсуждение

Изотермы состояния в статических условиях для систем оксигидрат иттербия (гадолия) — раствор одноименной соли носят волнообразный характер (рис. 1). Существование изотерм данного типа описано в литературе для оксигидратов иттрия, лантана [3, 4]. Экспериментальные изотермы были аппроксимированы эмпирической функцией, известной из литературы [5]:

$$\Gamma = a + b \frac{\sin(C \cdot h + d)}{C} + b_1 \frac{\sin(C_1 \cdot h + d_1)}{C_1} + e \cdot \lg(C), \quad (1)$$

где $a, b, b_1, h, h_1, d, d_1, e, g$ — некоторые параметры приближения, принимающие как положительные, так и отрицательные значения. Их численные значения в зависимости от условий синтеза представлены в таблице.

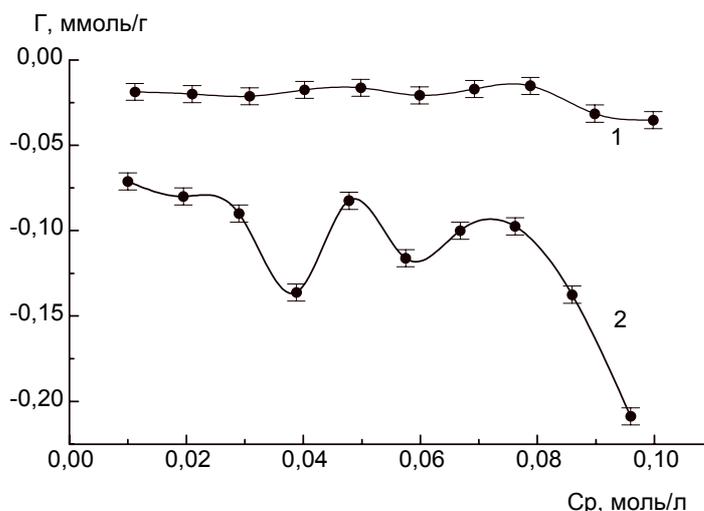


Рис. 1. Изотермы сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей оксигидрата гадолия (1) и иттербия (2), $n = 0,06$ моль, pH = 10,0

Параметры аппроксимации изотерм сорбционно–пептизационной самоорганизации в статических условиях

pH	параметры приближения									коэфф. коррел.
	a	b	c	d	g	b_1	c_1	d_1	e	
гели оксигидрата иттербия										
9,6	-0,075	-277,67	-104,16	6,19	-1,33	278,28	-103,92	12,46	0,0022	0,9870
9,8	-0,086	-16074	153,58	-10,34	-3,47	-16064	153,96	-13,51	-0,0045	0,9972
10,0	0,219	-1659	12,59	1,95	-2,55	583,40	-36,42	-15,59	0,0625	0,9288
гели оксигидрата гадолия										
9,6	-0,226	-12,79	-5,73	3,76	-1,15	1,24	-40,42	0,0727	-0,0399	0,9749
9,8	-0,0112	11,54	-174,05	3,07	-1,95	11,07	-171,21	5,99	0,0003	0,9811
10,0	-0,0526	203,77	-0,290	6,31	-1,82	0,579	-194,18	16,46	-0,0072	0,9991

Из литературы известно [3, 5], что при взаимодействии оксигидратов РЗЭ с сорбатом собственных ионов (или близких по химическим свойствам) в системе протекают неравновесные процессы сорбции ионов РЗЭ из раствора и одновременной деструкции оксигидратной матрицы с последующим переходом в раствор моно– и полимерных частиц (пептизации). Процессы массообмена протекают через образование адсорбционно–активных комплексов (ААК), разрушение которых связано с выбросом частиц в раствор (пептизация) или

с их агрегацией (сорбция) [4, 5]. Таким образом, измеряемая в эксперименте величина сорбции отражает суммарный результат процессов сорбции и пептизации, то есть наращивания или разрушения полимерной цепи. Экспериментальные данные показывают (рис. 1), что через 24 часа контакта образцов с раствором сорбата варьируемой концентрации гели гадолиния слабо пептизируют, значения пептизации изменяется в интервале от 0,019 до 0,035 ммоль/г, оксигидраты иттербия пептизируют значительно интенсивнее — максимальная величина пептизации достигает 0,209 ммоль/г.

Так называемые статические условия предполагают, что сорбент — в нашем случае оксигидрат иттербия (гадолиния) — находится в равновесии с раствором сорбата (нитратом иттербия (гадолиния)). Данное квазиравновесие достигается в течение 24 часов контакта оксигидратной матрицы с сорбатом, после чего экспериментально определяют изменение концентрации последнего. Какие процессы происходят в системе при контакте с сорбатом? Авторами были получены поверхности, отражающие процессы сорбционно–пептизационной самоорганизации, протекающие в гелевой матрице в течение 7 часов контакта с сорбатом (рис. 2).

Обратимся к кинетическим поверхностям сорбционно–пептизационной самоорганизации оксигидратных гелей (рис. 2). В течение первых 60 минут для всех образцов наблюдается интенсивная пептизация — в раствор переходят слабо связанные низкополимерные частицы, что фиксируется в опыте как увеличение концентрации ионов соответствующих металлов по сравнению с концентрацией исходного сорбата. В целом значения пептизации в указанный временной отрезок для оксигидратов гадолиния выше — максимальные значения пептизации — 0,007, –0,010 и –0,019 ммоль/г при рН синтеза геля 9,6, 9,8 и 10,0 соответственно, — чем для оксигидрата иттербия (–0,007, –0,006 и –0,0165 ммоль/г соответственно).

Ранее показано [2], что самоорганизация в системе оксигидрат иттербия — раствор нитрата иттербия периодически зависит от концентрации сорбата (нитрата иттербия), значение которой входит в эмпирическое уравнение (1). Действительно, из рис. 2 видно, что при концентрации сорбата 0,02 и 0,04 моль/л изменение сорбции во времени не значимы, лежат на уровне ошибки определения. Для образцов оксигидрата гадолиния при этом отмечена слабая пептизация, а образцы оксигидрата иттербия вообще не претерпевали никаких изменений при пропускании сорбата указанных концентраций. По мере роста концентрации сорбата кинетические поверхности сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей претерпевают изменение: увеличивается амплитуда колебаний сорбции Γ , ммоль/г. Обнаружено, что при концентрации сорбата 0,08 моль/л все образцы оксигидрата гадолиния сорбируют, величина сорбции достигает 0,003, 0,002 и 0,006 ммоль/г для рН синтеза геля 9,6, 9,8 и 10,0 соответственно.

Сопоставим результаты экспериментов в динамических (рис. 2) и статических (рис. 1) условиях. На первый взгляд, они противоречат друг другу: в динамических условиях оксигидраты иттербия слабо взаимодействуют с сорбатом, тогда как в статических — интенсивно пептизируют. Оксигидраты гадолиния, напротив, претерпевают слабые изменения при варьировании концентраций в статических условиях. Объяснение полученных данных возможно с позиций автоволновых представлений о процессах формообразования гелевой матрицы. При взаимодействии с сорбатом в динамических условиях протекают автоволновые процессы наращивания и разрушения полимерной цепи с участием мономерных (акватированных ионов M^{+3}) и низкополимерных частиц через образование ААК. В статических условиях в системе оксигидрат иттербия — раствор одноименной соли больше частиц участвует в образовании ААК. Разрушение последнего происходит с образованием и выходом в раствор термодинамически более выгодных «крупных» фрагментов гелевой матрицы, что фиксируется экспериментально интенсивной пептизацией (рис. 1, кривая 2). Система оксигидрат гадолиния — раствор одноименной соли склонна к выбросу в раствор низкополимерных частиц при разрушении ААК, следовательно, величина пептизации небольшая (рис. 1, кривая 1). Для подтверждения данного предположения и выявления термодинамически выгодных частиц авторами поставлена задача произвести квантовохимические расчеты процесса полимеризации в обеих исследуемых системах.

Изотермы сорбционно–пептизационной самоорганизации, полученные для оксигидратов гадолиния и иттербия в статических и динамических условиях, отражают автоволновый характер формирования гелевой матрицы. В силу непрерывно идущих процессов формообразования для всестороннего рассмотрения соответствующих систем необходимо учитывать время взаимодействия сорбента с сорбатом.

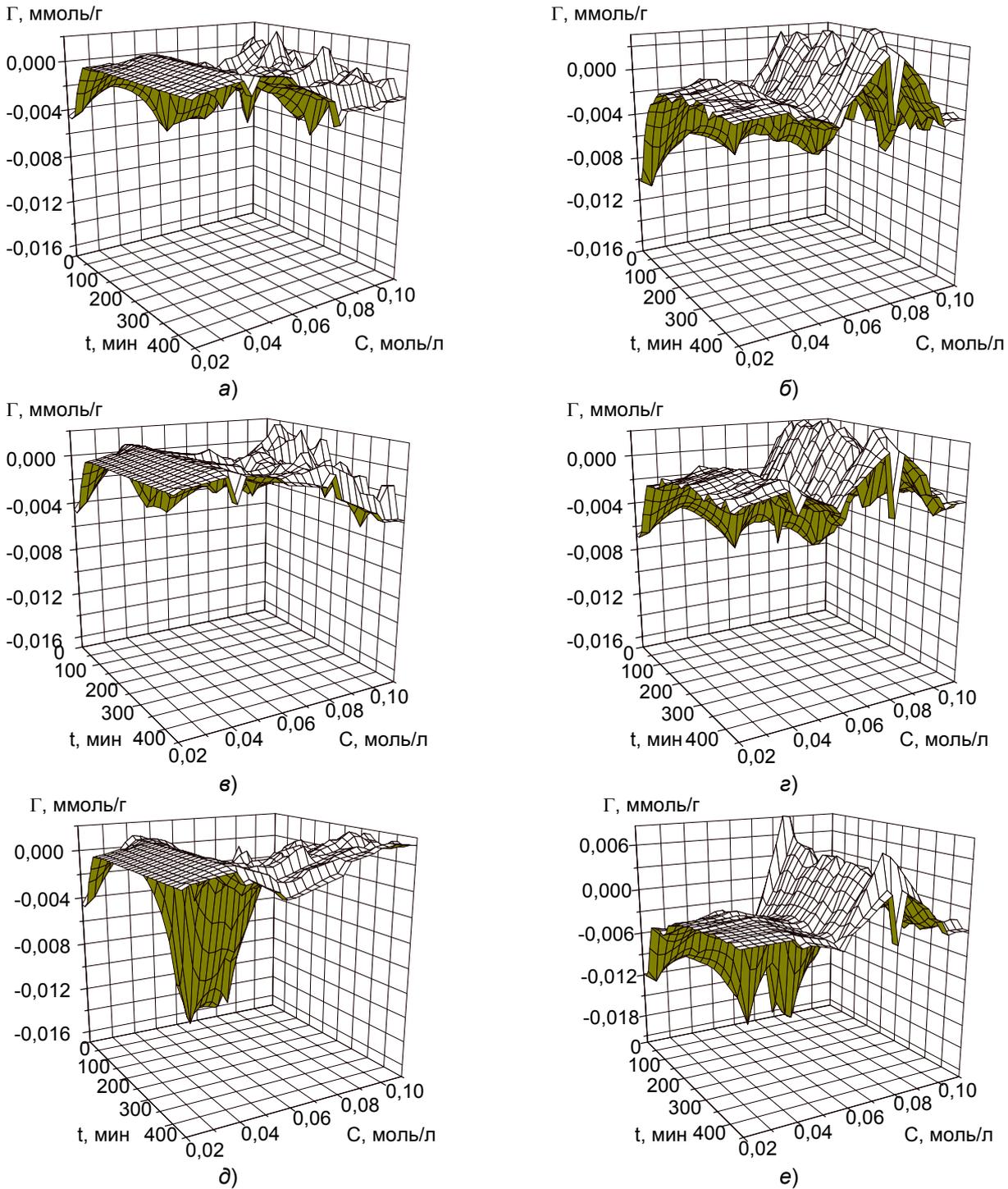


Рис. 2. Поверхности сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей во времени:

а; в; д — оксигидраты иттербия; б; г; е — оксигидраты гадолиния. рН синтеза 9,6 (а, б), 9,8 (в, г) и 10,0 (д, е)

Заключение

Получены кинетические поверхности сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей оксигидратов иттербия и гадолиния и соответствующие изотермы состояния в квазистатических условиях. Показано, что величина сорбции–пептизации в системе оксигидрат РЗЭ — раствор одноименной соли определяется как концентрацией сорбата, так и временным фактором.

Обнаружено, что гелевая матрица претерпевает сорбционно–пептизационные изменения во времени, подчиняющиеся автоволновому механизму.

Работа выполнена по гранту Министерства образования России (проект № Т02–09.4–643).

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. — Т.61. — № 6. — С. 855—863.
2. Сухарев Ю.И., Дрязгова М.Ю., Балыкова И.А. О процессах структурообразования в гелях оксигидрата иттербия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. — Вып. 4. — С. 114—119.
3. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 1999. — Т. 44. — № 7. — С. 1071—1077.
4. Авдин В.В., Сухарев Ю.И. Сорбционные характеристики оксигидратов иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2000. — Вып.4. — С. 86—90.
5. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционно-пептизационный характер взаимодействия оксигидрата лантана с раствором собственной соли // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 1998. — Вып.1. — С. 53—59.