

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 pH 9,6...10,0 с шагом 0,2 ед. pH 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 (гадолиния) — 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.

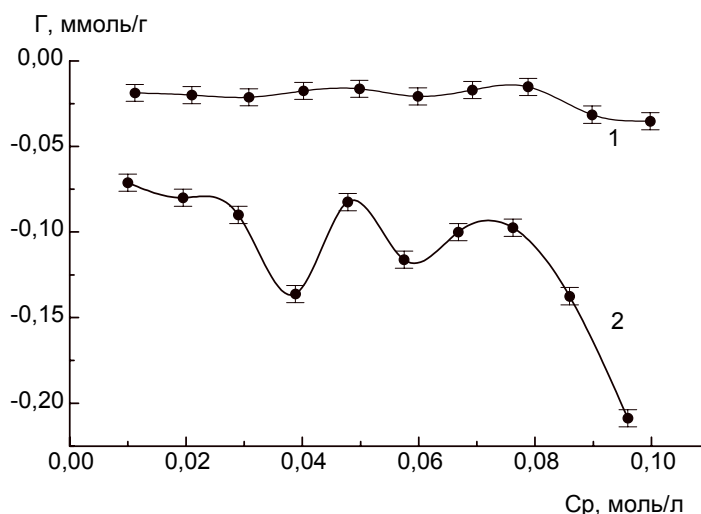


Рис. 1. Изотермы сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей оксигидрата гадолиния (1) и иттербия (2),  $n = 0,06$  моль,  $pH = 10,0$

### Параметры аппроксимации изотерм сорбционно–пептизационной самоорганизации в статических условиях

pH	параметры приближения									коэфф.
	$a$	$b$	$c$	$d$	$g$	$b_1$	$c_1$	$d_1$	$e$	коррел.
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 гадолиния										
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 pH 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  $\Gamma$ , 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 pH 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.

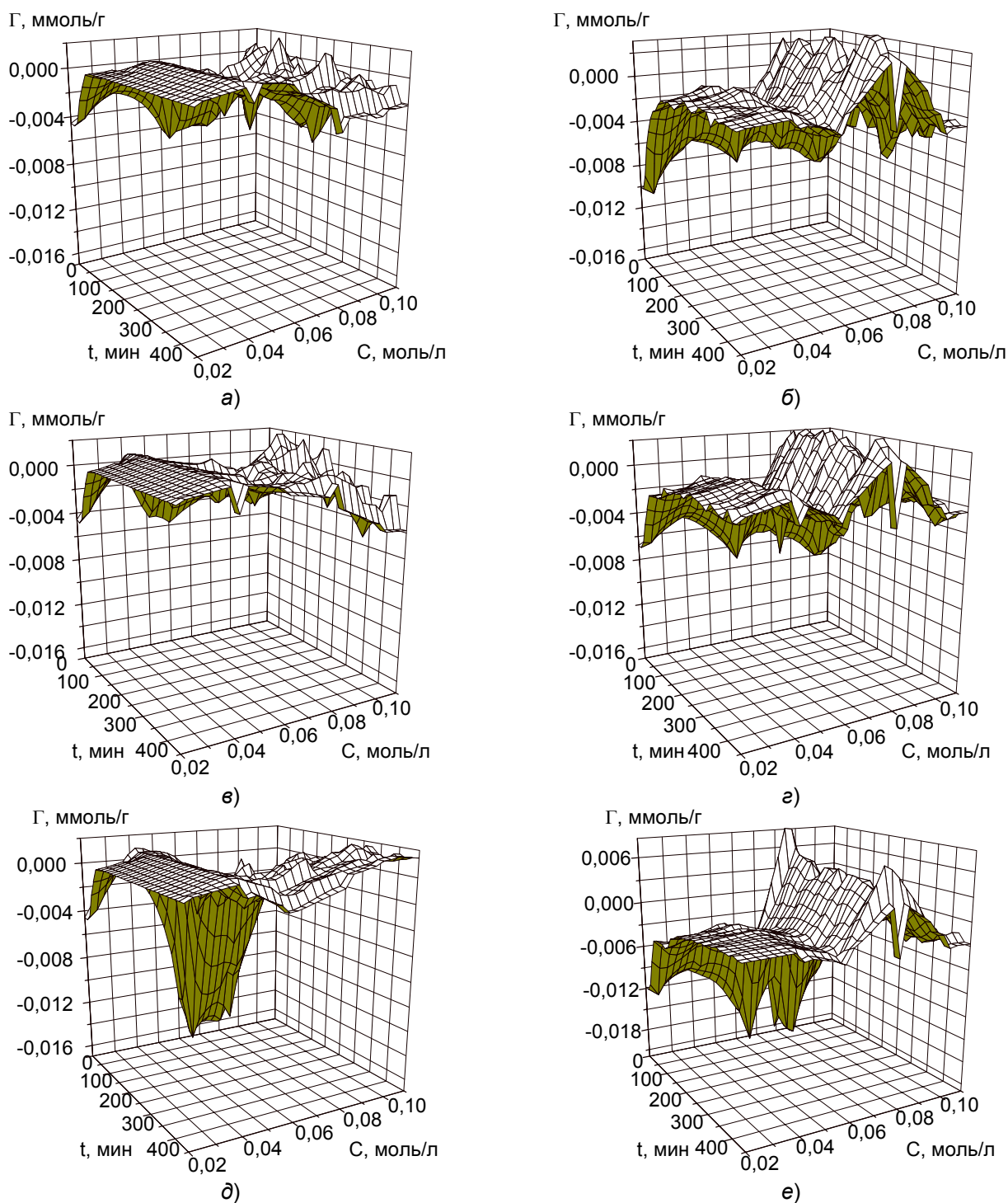


Рис. 2. Поверхности сорбционно–пептизационной самоорганизации гелей во времени:

а; в; д — оксигидраты иттербия; б; г; е — оксигидраты гадолиния. pH 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.