

УДК 541.183:546.795.4:547-304.2

O. V. ПЕРЛОВА

ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ (IV) ЧАСТИЦАМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРИАЛКИЛАМИНА В ПАРАФИНЕ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

На основании прямых адсорбционных измерений, электрофоретических и вискозиметрических исследований суспензий адсорбента (частиц твердого раствора триалкиламина в парафине) после адсорбции соединений тория из его разбавленных сульфатных растворов, а также термодинамических расчетов предложен механизм адсорбции и строение адсорбционного слоя. Изотермы адсорбции описаны с помощью уравнения Фрумкина-Фаулера-Гуттнгейма.

Введение

В связи с перспективой развития уранодобывающей промышленности Украины актуальной является задача извлечения соединений тория (сопутствующий урану элемент [1,2]) из производственных растворов, шахтных и сточных вод соответствующих предприятий. Поскольку торий относится к числу токсичных веществ (предельно допустимая концентрация тория в воде открытых водоемов составляет 0,032 мг/л [3]), а его применение в технике и промышленности (прежде всего, в качестве ядерного горючего [4]) все увеличивается, проблема выделения тория из жидкых отходов становится особенно острой.

В настоящее время большое внимание уделяется изучению твердых поверхностей, модифицированных поверхностью-активными веществами (ПАВ) [5–10]. Молекулы ПАВ, закрепленные на поверхности, способны в значительной степени изменять смачиваемость, адгезионные, электроповерхностные, реологические и сорбционные свойства системы. Дисперсии твердых растворов ПАВ в парафине содержат частицы парафина, модифицированного ПАВ. Это реагенты, обладающие гидрофобностью парафина и способностью ПАВ взаимодействовать с ионами металлов [11]. Благодаря этому они могут быть использованы в качестве эффективных собирателей (носителей) ионов металлов при флотационном выделении их незначительных количеств из больших объемов водных растворов [12]. Ранее [11–15] были изучены теоретические основы использования дисперсий твердых растворов индивидуальных ПАВ — катионных (первичные алифатические амины), анионных (жирные кислоты), неионогенных (трибутилфосфат) — в парафине в качестве флотационных собирателей (носителей) ионов металлов. Естественно, что применение вместо индивидуаль-

ных ПАВ их смесей, в том числе технических, более предпочтительно вследствие их доступности и значительно более низкой стоимости. К числу технических ПАВ относится и триалкиламин (ТАА), являющийся смесью третичных $[(C_nH_{2n+1})_3N]$, вторичных $[(C_nH_{2n+1})_2NH]$ и первичных $[C_nH_{2n+1}NH_2]$ алифатических аминов ($n=7-9$). Содержание по массе третичных, вторичных и первичных алифатических аминов составляет 70%, 25% и 5% соответственно [16].

Отправной информацией для расчета и оптимизации процесса флотационного извлечения соединений тория методом флотации с носителем (частицами твердых растворов ТАА в парафине) являются сведения о термодинамике и механизме адсорбции соединений тория на поверхности носителя, а также сведения о структуре адсорбционных слоев на поверхности носителя.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции соединений тория (IV), содержащихся в его разбавленных сульфатных растворах, частицами дисперсной фазы водных суспензий твердых растворов триалкиламина (ТАА) в парафине.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили $(0,2-5,0)\cdot10^{-4}$ М сульфатные растворы тория (IV), имеющие $\rho H\ 2$. Концентрация сульфат-ионов составляла 0,02 моль/дм³. Проведенные ранее расчеты [15] показали, что при данных условиях в интервале $\rho H\ 0,5-3,0$ торий находился в растворах в виде гидроксокомплексов состава $ThOH^{3+}$, а также сульфатных комплексов состава $[Th(SO_4)_2]$ и $[Th(SO_4)]^{2+}$.

В качестве адсорбентов соединений тория использовали 0,5% водную суспензию 0,5 молярного твердого раствора ТАА в парафине. Выбор концентрации твердого раствора ТАА в парафине осуществляли на основании изучения

© О.В. Перлова, 2012

коллоидно-химических свойств суспензий [17]. Для опытов использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления $53 \pm 2^\circ\text{C}$ и ТАА со средней молекулярной массой 360 г/моль и ККМ $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Твердые растворы ТАА в парафине готовили путем растворения необходимого количества ТАА в нагретом до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ (жидком) парафине и последующего охлаждения раствора. Диспергирование твердого раствора ТАА в парафине в нагретой до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ дистиллированной воде (с целью получения 0,5% суспензии) осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 с частотой стриктора 22 кГц. При эмульгировании твердого раствора ТАА в парафине молекулы ПАВ ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду (полярная жидкость). После охлаждения эмульсии получалась агрегативно и седиментационно устойчивая суспензия.

Опыты по изучению адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов ТАА в парафине проводили следующим образом. В стеклянную колбу емкостью 50 см³, содержащую 25 см³ сульфатного раствора тория (IV) определенной концентрации, вводили адсорбент в количестве 0,1 г/дм³ в виде 0,5% суспензии. Колбу закрывали притертоей пробкой и встряхивали в течение 60 мин (этого времени встряхивания, как показали специально проведенные исследования, было достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия). Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 со скоростью 6000 об./мин. Центрифугат отделяли от осадка, собирали в отдельную колбу и анализировали на содержание тория (IV). Концентрацию тория (IV) в растворе определяли спектрофотометрическим методом по стандартной методике [18].

Величину адсорбции тория (IV) определяли по разности его концентраций в растворе до и после адсорбции. Электрокинетический (z) потенциал частиц дисперской фазы суспензий адсорбентов в отсутствие тория, а также после адсорбции тория, определяли методом микроэлектрофореза [19]. Удельную электрическую проводимость исследуемых суспензий измеряли с помощью кондуктометра Эконикс Эксперт 002. Динамическую вязкость суспензий после адсорбции тория измеряли [19] с помощью капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 (диаметр капилляра составлял 0,56 мм). Плотность исследуемых суспензий определяли весовым (пикнометрическим) методом. Значения pH растворов и суспензий определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения pH использовали 0,1 М и 1 М растворы KOH и H₂SO₄.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали (рис. 1,

2), что частицы твердых растворов ТАА в парафине являются достаточно эффективными адсорбентами тория (IV) из его сульфатных растворов с pH 2 и с pH 6, так как позволяют извлечь 60–90% находящегося в растворе тория. Величина адсорбции и достигаемая остаточная (равновесная) концентрация тория зависят от pH растворов адсорбата и температуры, причем адсорбция тория из растворов с pH 6 протекает более эффективно, чем из растворов с pH 2.

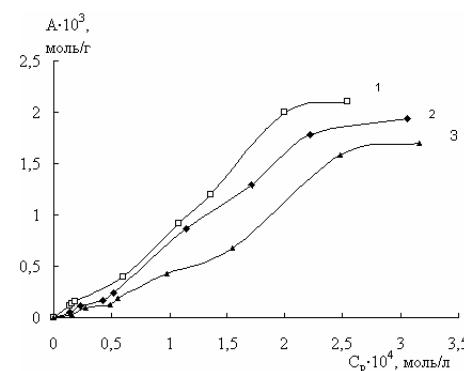


Рис. 1. Изотермы адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине из растворов с pH 2. Температура, К: 1 – 298; 2 – 310; 3 – 318

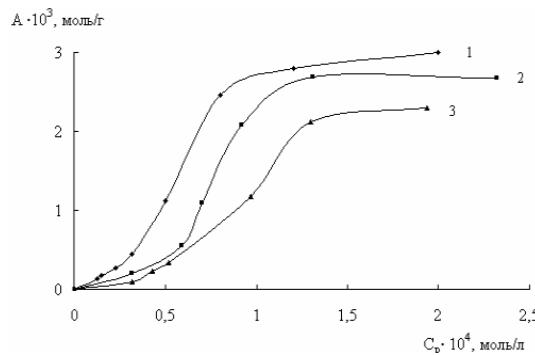


Рис. 2. Изотермы адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине из растворов с pH 6. Температура, К: 1 – 298; 2 – 310; 3 – 318

Адсорбция тория из растворов с pH 2 (рис. 1) и pH 6 (рис. 2) описывается изотермами S – типа по классификации Джайлса [20]. При увеличении температуры от 298 до 318 К адсорбция тория уменьшается, что свидетельствует о преимущественно физическом характере адсорбции.

Для объяснения полученных данных учитывали формы нахождения адсорбата в растворе и характер поверхности адсорбента. При адсорбции тория из растворов с pH 2 адсорбатами являлись сульфатные комплексы тория состава $[\text{Th}(\text{SO}_4)_2]^0$ и $[\text{Th}(\text{SO}_4)]^{2+}$, а также гидроксокомплексы состава ThOH^{3+} . При данном pH поверхность ча-

стиц твердых растворов ТАА в парафине заряжена положительно (ее электрокинетический потенциал равен +20 мВ). Учитывая данные факты, можно предположить, что при pH 2 адсорбируются преимущественно нейтральные сульфатные комплексы тория. Их закрепление на поверхности адсорбента происходит в результате образования водородных связей между ионизированными аминогруппами, входящими в состав ТАА, и атомами кислорода, входящими в состав сульфатных комплексов тория. При таком взаимодействии адсорбат должен, по-видимому, занимать два соседних адсорбционных центра на поверхности адсорбента. При этом вторая сульфатная группа адсорбата ориентируется в водную фазу.

Та часть тория, которая находится в сульфатных растворах с pH 2 в виде положительно заряженных комплексов состава $[\text{Th}(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ и гидроксокомплексов состава ThOH^{3+} , также адсорбируется за счет образования водородных связей. Электростатическое взаимодействие в данном случае препятствует адсорбции в результате отталкивания одноименных зарядов адсорбата и адсорбента.

Кроме того, необходимо учитывать возможность конкуренции за адсорбционные центры между сульфатными комплексами тория и сульфат- и гидросульфат-ионами, в избытке присутствующими в растворе. Сульфат- и гидросульфат-ионы адсорбируются на положительно заряженной поверхности адсорбента за счет электростатических сил притяжения. Это имеет место и при адсорбции тория из растворов с pH 6, однако в меньшей степени. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что адсорбция тория из растворов с pH 2 протекает менее эффективно, чем из растворов с pH 6 (рис. 1, 2).

При адсорбции тория из растворов с pH 6 адсорбатами являлись гидроксокомплексы тория состава $[\text{Th}(\text{OH})_4]^0$ [15]. При pH 6 поверхность частиц твердых растворов ТАА в парафине заряжена положительно (ее электрокинетический потенциал равен +17 мВ). В данном случае адсорбция осуществляется за счет образования водородных связей между ионизированными аминогруппами, входящими в состав ТАА, и изолированными (не связанными между собой водородными связями) гидроксогруппами, входящими в состав адсорбата. При таком взаимодействии адсорбат может занимать один или три соседних адсорбционных центра в зависимости от ориентации искаженно-тетраэдрической молекулы гидроксида тория на поверхности адсорбента. При этом остальные гидроксогруппы адсорбата ориентируются в водную фазу.

Предложенный механизм адсорбции соединений тория из растворов с pH 6 подтверждается электрофоретическими исследованиями (рис. 3, а). При увеличении адсорбции тория и его равновесной

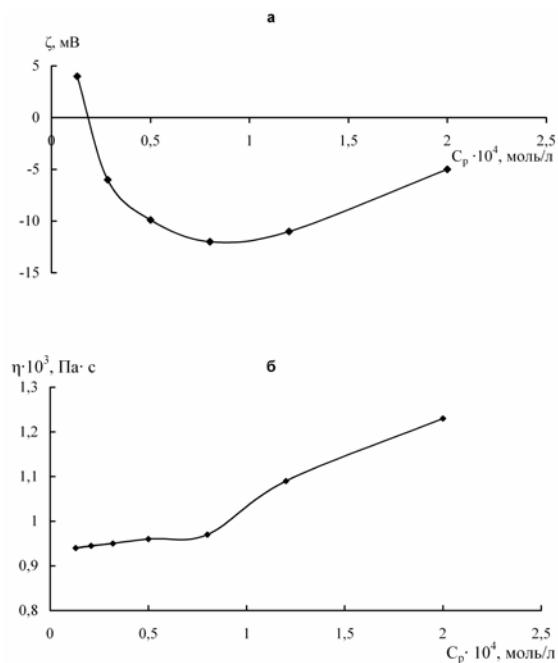


Рис. 3. Влияние равновесной концентрации тория (C_p) на
а - электрокинетический потенциал (ζ) частиц дисперсной
фазы суспензий твердых растворов триалкиламина в
парафине после адсорбции тория из растворов с pH 6; б
— динамическую вязкость (η) суспензий

концентрации в растворе положительный электрокинетический потенциал частиц суспензий после адсорбции уменьшается, изменяет свой знак на обратный. После этого наблюдается возрастание его отрицательных значений вплоть до равновесной концентрации тория, при которой начинается насыщение адсорбционного слоя (рис. 2). При этой же равновесной концентрации тория наблюдается резкое возрастание вязкости суспензий после адсорбции (рис. 3, б), обусловленное, очевидно, выделением гидроксида тория в отдельную фазу и увеличением объемной доли частиц дисперсной фазы.

Полученные изотермы адсорбции были обработаны с помощью адсорбционного уравнения Фрумкина-Фаулера-Гугенгейма [20]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(\alpha \cdot \theta) = \frac{C_p}{55,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{адс.}}}{kT}\right), \quad (1)$$

где θ — степень заполнения поверхности, C_p — равновесная концентрация адсорбата в растворе, $\Delta G_{\text{адс.}}$ — изменение свободной энергии Гиббса адсорбции, α — коэффициент, учитывающий взаимодействие адсорбат-адсорбат в адсорбционном слое.

Это уравнение учитывает электрическую составляющую свободной энергии адсорбции и применимо для локализованной адсорбции на энергетически однородной поверхности [20]. Взаимодействия адсорбат — адсорбат учитываются коэффициентом α . Принимается, что коэффициент α

является постоянным для любой степени заполнения поверхности. При $\alpha < 0$ наблюдается электростатическое отталкивание между адсорбированными ионами, а $\alpha > 0$ латеральное притяжение адсорбата в адсорбционном слое.

Для определения констант уравнения Фрумкина-Фаулерса-Гуттнгейма строили графики за-

$$\ln \frac{55.5 \cdot \frac{\theta}{1-\theta}}{C_p} = f(\theta). \text{ Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равнялся } -\frac{\Delta G_{\text{адс.}}}{kT}, \text{ а}$$

тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс соответствовал величине α . Полученные экспериментально линейные зависимости и соответствующие значения коэффициентов линейной корреляции (R^2) приведены в таблице. Константы адсорбционного равновесия K рассчитывали с помощью уравнения

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{адс.}}}{RT}\right). \quad (2)$$

Для расчета теплоты адсорбции ($\Delta H_{\text{адс.}}$) использовали зависимость константы адсорбционного равновесия K от температуры:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс.}}}{RT^2}. \quad (3)$$

Для расчета изменения энтропии системы в результате адсорбции ($\Delta S_{\text{адс.}}$) использовали уравнение

$$\Delta S_{\text{адс.}} = \frac{\Delta H_{\text{адс.}} - \Delta G_{\text{адс.}}}{T}. \quad (4)$$

Результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции с помощью уравнения Фрумкина-Фаулерса-Гуттнгейма и расчеты термодинамических параметров процесса адсорбции приведены в таблице.

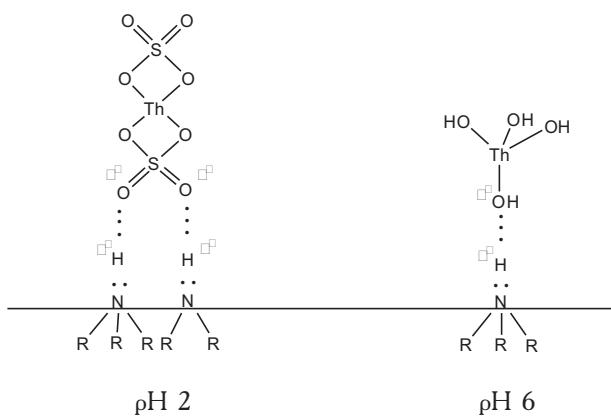
Из таблицы следует, что имеет место притяжение сульфатных и гидроксокомплексов тория

(IV) в адсорбционном слое ($\alpha > 0$), причем притяжение гидроксокомплексов тория более существенно, чем сульфатных комплексов тория. Притяжение сульфатных и гидроксокомплексов тория увеличивается при увеличении температуры.

На основании полученных значений предельной адсорбции A_Γ и известной величины удельной поверхности адсорбента $S_{\text{уд.}}$, равной $0,73 \text{ м}^2/\text{г}$ [17], была рассчитана площадь, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в предельно насыщенном адсорбционном слое (S_0) по уравнению:

$$S_0 = \frac{S_{\text{уд.}}}{A_\infty \cdot N_A}. \quad (5)$$

Оказалось, что величина S_0 при адсорбции тория из растворов с pH 2 примерно в 1,5 раза больше, чем при адсорбции тория из растворов с pH 6. Следовательно, можно предположить, что в первом случае происходит взаимодействие адсорбата как с одним, так и с двумя адсорбционными центрами, а во втором — всегда с одним. Таким образом, термодинамические расчеты подтверждают сделанное ранее при анализе изотерм адсорбции предположение о механизме изучаемого процесса и строении адсорбционного слоя, которое можно представить следующей схемой:



Адсорбция тория (IV) частицами твердых растворов ТАА в парафине является термодинамически выгодным процессом, поскольку значения $\Delta G_{\text{адс.}}$ отрицательны и достаточно велики.

Термодинамика адсорбции тория (IV) частицами твердых растворов ТАА в парафине

| T, K | A_∞ , ммол/г | Линеаризованное уравнение Фрумкина-Фаулерса-Гуттнгейма | R^2 | α | $K \cdot 10^{-5}$, дм ³ /моль | $\Delta G_{\text{адс.}}$, кДж/моль | $\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль | $\Delta S_{\text{адс.}}$, Дж моль · К |
|------|---------------------|--|--------|----------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| pH 2 | | | | | | | | |
| 298 | 2,1 | y=3,1959x+11,942 | 0,8719 | 3,20 | 1,54 | -29,59 | -31,27 | -5,6 |
| 310 | 1,9 | y=3,3363x+11,496 | 0,9705 | | 0,98 | -29,63 | | -5,3 |
| 318 | 1,7 | y=3,9076x+11,159 | 0,9749 | | 0,70 | -29,38 | | -5,9 |
| pH 6 | | | | | | | | |
| 298 | 3,0 | y=3,7276x+12,057 | 0,9953 | 3,73 | 1,72 | -29,87 | -30,83 | -3,2 |
| 310 | 2,7 | y=3,8357x+11,601 | 0,9989 | | 1,09 | -29,90 | | -3,0 |
| 318 | 2,3 | y=4,3963x+11,288 | 0,9852 | | 0,80 | -29,84 | | -3,1 |

Термодинамика и механизм адсорбции соединений тория (IV) частицами твердых растворов

Значения ρH растворов тория, из которых осуществляется адсорбция, мало влияют на величину свободной энергии адсорбции.

При увеличении температуры константы адсорбционного равновесия, характеризующие процесс адсорбции тория из его растворов с ρH 2 и с ρH 6 уменьшаются, т.е. процесс адсорбции является экзотермическим, что соответствует физическому характеру адсорбции. При адсорбции соединений тория из растворов с ρH 2 и с ρH 6 изменение энтропии в процессе адсорбции отрицательно. Это свидетельствует о более упорядоченном состоянии системы после адсорбции, чем до нее. В целом необходимо отметить, что изменение энтропии системы в результате адсорбции незначительно. Следовательно, уменьшение свободной энергии системы обусловлено энталпийным фактором.

Заключение

Таким образом, установлено, что частицы твердых растворов триалкиламина в парафине являются эффективными адсорбентами соединений тория, присутствующих в его разбавленных сульфатных растворах. Изотермы адсорбции описаны с помощью адсорбционного уравнения Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма, рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции. Предложен механизм адсорбции и строение адсорбционного слоя при ρH 2 и ρH 6. Показано, что адсорбция носит физический характер. Это позволяет легко проводить десорбцию тория и, соответственно, регенерацию адсорбента. Можно ожидать, что частицы твердых растворов ТАА в парафине перспективны в качестве собирателей (носителей) тория (IV) при его флотационном выделении из разбавленных сульфатных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невский В.А. Геология постмагматических тириево-редкометальных месторождений. – М.: Атомиздат. – 1972. – 408 с.
2. Съомка В.О., Іванов Б.Н. Петрогохімічні особливості рідкісноземельно-торій-уранових родовищ центральної частини Українського щита і проблеми їх генезису // Мінерал. журн. – 2008. – Т.30. – № 1. – С.94-103.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.Ю., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наук. думка, 1987. – 829 с.
4. Мургов В.М., Трочнов М.Ф., Шмелев А.Н. Использование тория в ядерных реакторах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 324 с.
5. Барапанова Н.В. Адсорбция цетилпиридиний бромида на поверхности стеклянных микросфер // Современные научные технологии. – 2004. – № 5. – С.91.
6. Прохина А.В., Шаповалов Н.А., Латыпова М.М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле

высокой частоты // Современные научные технологии. – 2011. – № 1 – С.135-136.

7. Применение поверхностно-активных веществ для модификации подвижных и неподвижных фаз при определении пищевых красителей методом ТСХ / Е.Г. Сумина, Е.В. Ермолаева, Н.В. Тюрина, С.Н. Штыков // Заводская лаборатория. – 2001. – Т.67. – № 5. – С.5-8.

8. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1993. – 411 с.

9. Михайлова И.В., Геращенко И.И. Адсорбция катионных ПАВ на высокодисперсном кремнеземе // Коллоидный журнал. – 2001. – Т.63. – № 4. – С.482-485.

10. Perlava O.V., Katsarska O.V., Pivneva V.V. Some physico-chemical properties of the paraffin interface modified by surfactants // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials. International Conference. Book of Abstracts: Kharkiv, Ukraine. – 2007. – Р.308-309.

11. Костик В.В. Тонкодисперсированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ: Дисс...канд. хим. наук: 11.00.11. – Одесса: ОГУ, 1988. – 217 с.

12. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Пуреч А.Н. Флотация оксоанионов вольфрама с помощью суспендированных твердых растворов цетиламина в парафине // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т.60. – № 8. – С.1711-1716.

13. Тонкодисперсированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана / Л.Д. Скрылев, В.В. Костик, В.Ф. Сазонова, Л.М. Солдаткина // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1990. – № 2. – С.2-6.

14. Тонкодисперсированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория / Л.Д. Скрылев, О.В. Перлова, В.Ф. Сазонова, Р.Г. Эрнандес // Изв. Вузов. Горный журн. – 1993. – № 2. – С.126-130.

15. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодисперсированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 3. – С.199-202.

16. Триалкиламины // Химический энциклопедический словарь / Ред. И.М. Куняянц. – М.: Сов. энциклопедия. – 1983. – 588 с.

17. Перлова О.В., Півнева В.В., Ширікалова А.О. Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодисперсивних твердих розчинів триалкіламіну в парафіні // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2005. – Т.10. – Вип.8. – С.60-68.

18. Лук'янів В.Ф., Савчин С.Б., Нікольська І.В. Фотометрическое определение тория в цирконе с новым реагентом арсеназо III // Заводская лаборатория. – 1959. – Т.25. – № 10 – С.1155-1157.

19. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.

20. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред. Г. Парфита, К. Рочестера: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

Поступила в редакцию 31.01.2012