

А.С.Панасюгин, к.х.н., ф-л БНТУ
«Научно-исследовательский политехнический институт»
А.Р. Цыганов, первый проректор БГТУ,
д-р с/х. наук, профессор, академик НАН Беларуси
В.А.Ломоносов, к.х.н., ГО «Научно-практический
центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
Н. П. Машерова, к.х.н., доцент, Военная академия РБ
С. В. Григорьев, ф-л БНТУ
«Научно-исследовательский политехнический институт»

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО КОМПЛЕКСА КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ К ^{137}Cs

Введение

С началом широкого использования человечеством атомных электростанций возникла необходимость контроля за выделением радиоактивных веществ в окружающую среду. В особенности это относится к надежной диагностике поступления радионуклидов в водные бассейны на ранних стадиях техногенных аварий. Существующее аналитическое оборудование позволяет проводить надежное прямое детектирование типа и количества того или иного радионуклида лишь при его достаточно большом содержании в пробе. К тому же, при наличии малых концентраций радиоизотопов, процесс определения их содержания в водных средах может занимать с учетом всех подготовительных операций достаточно продолжительный промежуток времени. Например, для выявления ^{137}Cs – требуется до трех суток, ^{90}Sr – 10–14 суток, ^{241}Am – от 10 суток и более. В связи с этим, большим спросом пользуются природные неорганические сорбенты, которые селективны к широкому ряду тяжелых элементов, обладают механической, химической и радиационной устойчивостью, и в большинстве случаев менее дорогие при производстве и эксплуатации. Способность клиноптилолита в ионообменных процессах сорбировать ионы уже с успехом используется для выделения радиоактивных изотопов ^{90}Sr и ^{137}Cs из жидких отходов на АЭС. Его также применяют ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $^{+}$ и др.), а также в качестве матрицы для концентрирования и временного хранения радиоактивных веществ [1-3]. Несмотря на такое многообразие применения клиноптилолита, он имеет недостатки, к которым относятся низкая селективность при работе с разбавленными растворами радиоизотопов. Данные обстоятельства создают определенные ограничения для его использования в сорбционных процессах.

Целью работы было получение сорбента на основе модифицированного природного материала (клиноптилолита) путем формирования ионообменного комплекса на его поверхности через создания ионно-ситового слоя посредством структуроформирующих элементов. В качестве исходного сорбционного материала был выбран природный клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Украина).

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа исходный образец клиноптилолита представляет собой кристаллический минерал, в котором наряду с основной фазой идентифицировались примесные включения, такие как кварц, и в меньших объемах гематит, монтмориллонит и морденит. Проведенный рентгеноспектральный анализ участков исходного клиноптилолита (рисунок 1) показал наличие целого ряда элементов, которые представлены в таблице. Наличие Fe, Mg, Ca, Cr подтверждает неоднородность минерала.

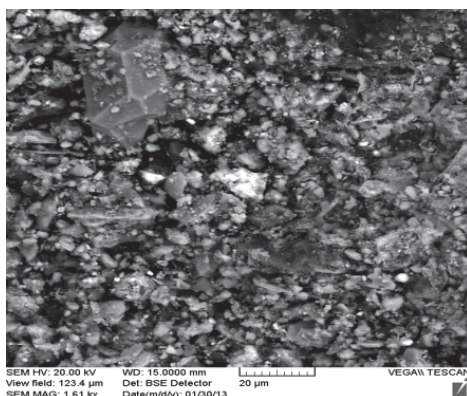


Рисунок 1. Изображение поверхности исходного образца клиноптилолита, полученное в ходе проведения рентгеноспектрального анализа

Таблица

Усредненный элементный состав исходного клиноптилолита

№ Проб	Элементы										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe
1	15.7	52.7	0.64	2.6	6.5	15.3	0.2	1.0	0.44		5.06
2	9.54	55.9	1.06	0.4	5.7	24.6		1.3	1.17		0.18
3	11.6	55.3	1.23	0.3	5.6	23.5		1.2	1.12		
4	20.6	18.1	1.85		2.4	6.34	0.2	0.4	0.43	5.8	43.7
5	13.3	31.3	0.91	0.2	4.4	14.5		1.8	0.30	3.9	29.4
6	19.5	25.9	4.01		3.3	9.41	0.4	0.6	0.20	4.2	31.7
7	9.68	55.2	1.00	0.4	5.8	25.1		1.2	1.09		0.48
8	6.07	55.3	1.13	0.5	6.5	26.8		1.5	1.35		0.70

Модифицирование клиноптилолита проводилась путем его высокоэнергетического измельчения в планетарно-шаровой мельнице. Установлено, что с увеличением времени механоактивации значение удельной поверхности частиц быстро растет, и после достижения максимума при времени активации 5–7 мин, начинает уменьшаться, выходя на уровень насыщения (рисунок 2).

Результатом такого высокоэнергетического воздействия явилось появление мезо- и микродефектов, отмечается образование разветвленной, фрактальной поверхности частиц клиноптилолита, что хорошо просматривается на СЭМ изображениях (рисунок 3).

Следует отметить, что длительное механическое воздействие на клиноптилолит ведет на первом этапе к значительному росту величины удельной поверхности порошков, однако, в дальнейшем размеры частиц практически не меняются, наблюдается лишь разрушение агломератов. При подобном состоянии системы в приконтактных поверхностных областях твердого тела создается поле напряжений за счет увеличения дефектности кристаллической структуры (вакансий, межузловых атомов, дислокаций, границ зерен и субзерен), что в целом приводит к возрастанию суммарной реакционной способности материала.

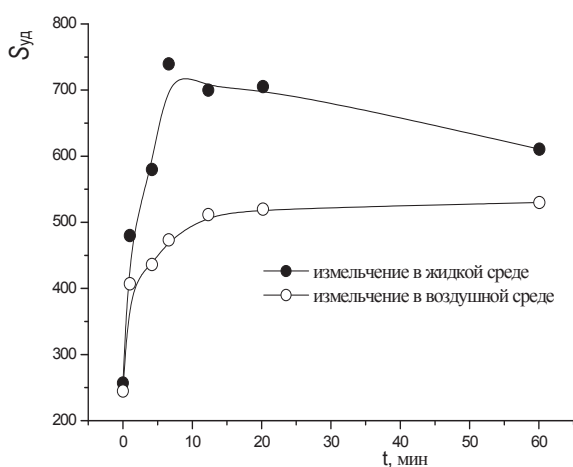


Рисунок 2 Изменения величины удельной поверхности цеолита в зависимости от времени измельчения

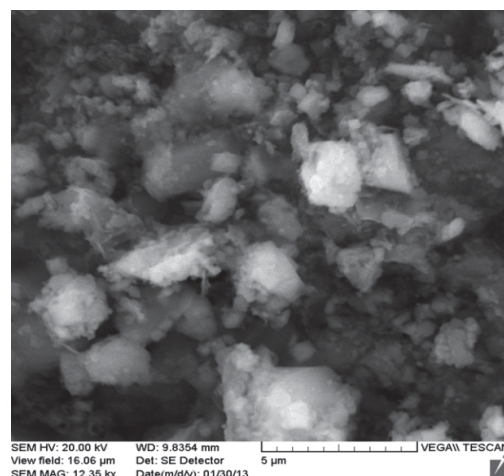


Рисунок 3 Микроструктура образцов клиноптилолита после механохимической обработки

Установлено, что для модифицированного клиноптилолита возрастает ионообменная емкость на 22,3 % по отношению к ионам Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, а также скорость ионного обмена, что, вероятно, связано с увеличением количества активных центров. Это дает возможность закреплять на поверхности матрицы-носителя (клиноптилолита) большее количество «якорных» группировок. В качестве «якорных» группировок

нами были использованы ионы Cu^{2+} . На основу из модифицированного клиноптилолита (Кл-т), так называемая, ”прививка” Cu^{2+} осуществлялась путем его выдержки в растворе хлорида меди с последующим присоединением ферроцианидной группы. Образование ферроцианид-алюмосиликатного сорбента протекало согласно схеме : Кл-т. + $\text{CuCl}_2(\text{p-p}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ - Кл-т. + $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Кл-т.} - \text{ферроцианид меди}$. Закрепление функциональных групп у синтезированных сорбентов происходит путем замещения ионообменных катионов клиноптилолита на ионы меди, и последующего присоединения к ним ферроцианид-ионов с образованием на поверхности комплекса: $\{\text{Кл-т.} - \text{Cu}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{\text{m-m}} \text{K}^+$.

На стадии синтеза ферроцианидного комплекса вводили микродобавки позволяющие увеличить селективность образцов за счет формирования межкристаллитных полостей, размер которых идентичен определенным ионам. В качестве структуроформирующих добавки для образования ионоселективного слоя на поверхности клиноптилолита использовали ионы VO^{3+} , являющихся практически полным аналогом гидратированных ионов Cs^+ , которые, кроме того, достаточно легко вымываются из исходной матрицы.

В процессе исследований были получены композитные сорбционные материалы, способные извлекать ^{137}Cs при общей концентрации растворенных солей 3,5 г/л с селективностью $K_d = 1.21 \cdot 10^5 \text{ Ku/dm}^3$.

Заключение

Таким образом, определены минеральный и элементный состав, изучены особенности микроструктуры природного клиноптилолита. Показано, что активация клиноптилолита способствует увеличению количества активных центров, которые дают возможность закреплять на поверхности образцов большее количество «якорных» группировок, в частности, ионов меди, а в дальнейшем путем прививки к ним ферроцианидных групп получать композитные сорбенты. Использование структуроформирующих микродобавок борной кислоты при синтезе таким способом полученных сорбентов способствует повышению селективности извлечения радиоактивных изотопов цезия 137 на фоне общего солесодержания 3,5 г/л до значения $K_d = 1.21 \cdot 10^5 \text{ Ku/dm}^3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М. Недра, 1987. – 176 с.
2. Faghihian H., Talebi M., Piruozi M. Adsorption of Nitrogen from Natural Gas by Clinoptilolite // J. Iran. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 5. – P. 394–399.
3. Панасюгин.А.С., Комаров.В.С., Ратько А.И., и др. Ионообменные свойства клиноптилолита, модифицированного ферроцианидами металлов // Весці АН Беларусі. Сер.хім. навук. 1993. №2. с. 30–34.