

Summary

The phase composition and the hydration rate of variously modified pentasodium-triphosphate samples were studied using QPC, QXRD methods and a practical ROH-test. A granulated product with high ROH-test indices containing 80.8—95.5% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) may be obtained by thermal treatment of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II) and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($4 < x < 10$).

Литература

1. Продан Е. А., Голиков А. Н., Лесникович Л. А., Куц П. С. Модифицированные трифосфаты щелочных металлов. М., 1991.
2. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969.
3. Landgräber H. // Seifen-Öle-Fette-Wachse. 1983. Bd 109, N 11/12. S. 318—325.
4. Grose J. G., Nielen H.-D. // Tenside. 1983. Vol. 20, N 6. P. 285—288.
5. Заявка 2008495 (ФРГ).
6. Патент 3761573 (США).
7. Патент 2531059 (Франция).
8. Mabis A. J., Quimby O. T. // Anal. Chem. 1953. Vol. 25, N 12. P. 1814—1818.
9. Corbridge D. E. C., Tromans F. R. // Anal. Chem. 1958. Vol. 30, N 6. P. 1101—1110.
10. Hashizume G., Hagino J., Kobayashi M. // Japan Analyst. 1958. Vol. 7, N 5. P. 287—292.
11. Fauvarque F. // Ind. chim. 1954. Vol. 41, N 2. P. 44—45.
12. Шульга Н. В., Терешкова С. Г. // Завод. лаб. 1991. № 9. С. 34—36.
13. Moore E. L., Metcalf J. S. // Advanc. X-ray Anal. 1962. Vol. 5. P. 276—284.
14. Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М., 1974.

Институт общей и неорганической химии
АН Беларуси

Поступила в редакцию
02.09.92

УДК 541.183:546.36

А. С. ПАНАСЮГИН, В. С. КОМАРОВ, А. И. РАТЬКО, Н. Е. ТРОФИМЕНКО,
Н. П. МАШЕРОВА

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЕРРОЦИАНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Ферроцианиды тяжелых металлов (Fe, Ni, Cu, Zn, Cr, Zr и др.) нашли широкое применение в радиохимии [1]. Высокая селективность таких сорбентов обусловила их использование для разделения, выделения и концентрирования некоторых радиоизотопов, в частности цезия.

Изучение свойств ферроцианидов показало, что их состав и ионообменные свойства во многом зависят от условий получения. Поэтому одной из первостепенных задач является оптимизация условий их синтеза с целью достижения воспроизводимых результатов. Установлено, что ферроцианиды из водных растворов могут поглощать катионы и анионы, причем наряду с ионообменным поглощением может иметь место и молекулярная сорбция. Для ферроцианидов ряда металлов наблюдается ионно-ситовый эффект, связанный с их строением. Показано, что диаметр каналов решетки таких сорбентов равен 3—3,5 Å.

Однако чистые ферроцианиды не нашли широкого применения вследствие высокой стоимости и сложности их получения в гранулированном виде. В связи с этим несомненный интерес вызывают исследования, направленные на получение импрегнированных ферроцианидных сорбентов, в качестве основы для получения которых обычно используют пористые неорганические материалы, в частности силикагель и ионообменные смолы.

Ферроцианидно-органические иониты готовят путем обработки сильно основных ионитных смол растворами солей тяжелых металлов и ферроцианидом калия. Полученные вещества ведут себя как катиониты или аниониты, т. е. органические аниониты превращаются в амфотерный ионит, стойкий к действию кислот, щелочей и жесткому γ -излучению [2].

Использование силикагеля в качестве основы для фиксации ферроцианидов позволило определить механизм сорбции на синтезированных

Таблица 1. Величины обменной емкости образцов по отношению к ионам цезия и стронция

Образец	О. Е. Cs^+ , мг·экв/г	О. Е. Sr^{2+} , мг·экв/г
Клиноптилолит, Na-форма	1,51	0,73
Ферроцианид железа+ клиноптилолит	1,60	1,12
Ферроцианид меди+ клиноптилолит	1,51	1,11
Ферроцианид никеля+ клиноптилолит	1,55	1,21

образцах. Так, поглощение цезия ферроцианидами приводит к освобождению эквивалентного количества ионов металла, которые сорбируются силикагелем, выделяя в раствор ионы H^+ , способствующие постепенному подкислению раствора [3].

Природные алюмосиликаты обладают значительной обменной емкостью, что делает их перспективными в очистке сточных вод от различных катионов. Относительная же простота получения той или иной катионной формы позволяет использовать их в качестве основы для фиксации на их поверхности ферроцианидов тяжелых металлов, что существенно повышает селективность в процессах ионного обмена, особенно при извлечении радиоактивных изотопов из высокоминерализованных растворов [4].

В настоящей работе проведены исследования по получению и изучению свойств композиционных ферроцианидных сорбентов и определению возможности их использования для очистки водных растворов от цезия и стронция.

Образцы для исследования готовили путем обработки природного клиноптилолита в металлической форме (Ni , Fe , Cu) ферроцианидом калия в присутствии различных модифицирующих добавок, способствующих образованию высокоселективных и сорбционно-активных сорбентов. Подробно методика синтеза образцов приведена в работе [5].

Концентрации ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Na^+ , Li^+ , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 [6]. Определение обменной емкости, селективности и гидролитической устойчивости проводили в статических условиях. Значения обменной емкости полученных образцов при сорбции из 0,01 н. растворов нитратов цезия и стронция представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных показывает, что по отношению к ионам цезия обменная емкость ферроцианидных образцов заметно не изменилась по сравнению с Na-клиноптилолитом. Величина же сорбции ионов Sr образцами клиноптилолита, импрегнированными ферроцианидами Fe , Cu , Ni , в 1,5 раза превышает обменную емкость исходного клиноптилолита. Низкая ионообменная емкость по стронцию исходного клиноптилолита, по-видимому, связана с тем, что не все ионообменные позиции могут быть задействованы в процессе сорбции. Доказательством этому служат результаты измерения обменной емкости (О. Е.) по стронцию

0,73 мг·экв/г и по цезию 1,51 мг·экв/г. Вместе с тем в работах [7, 8] показано, что О. Е. для чистых ферроцианидов по отношению к стронцию и цезию различаются незначительно, но при этом более селективно поглощаются ионы цезия. Если учесть количество ферроцианида, входящего в состав композита (15—20 мас. %), и его обменную емкость 3,5 мг·экв/г, то прирост О. Е. композита должен составить 0,59 мг·экв/г, что составляет 75% от О. Е. клиноптилолита по стронцию. Эти данные удовлетворительно коррелируют с экспериментальными результатами.

Учитывая, что в реальных условиях жидкие среды, загрязненные радионуклидами, содержат различные анионы, нами было изучено влияние анионов на обменную емкость сорбентов по отношению к цезию. Наиболее интересные результаты получены при изучении Ni-содержащих сорбентов, которые находились в контакте с 0,01 н. растворами $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Cs_2SO_4 , CsNO_3 , CsCl .

Показано, что при использовании в качестве составной части композиционного сорбента ферроцианида никеля природа анионов оказывает весьма сильное влияние на обменную емкость. По степени влияния изученные ионы можно расположить в следующий ряд: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, а значения их О. Е. соответственно равны 1,68, 1,58, 1,55 и 1,53 мг·экв/г.

Установленные закономерности изменения обменной емкости от природы аниона объясняются тем, что в отличие от NO_3^- и Cl^- анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} способны молекулярно сорбироваться на поверхности ферроцианида никеля с образованием комплексных соединений, являющихся дополнительными центрами сорбции ионов Cs.

Если сопоставить приведенный выше ряд влияния анионов на процесс сорбции ионов цезия с рядом комплексообразования никеля, то мы получаем аналогичную зависимость [9]. Активными центрами поверхности адсорбента при адсорбции солей являются металлы-комплексообразователи, энергетическое поле которых не компенсировано. С другой стороны, при одних и тех же анионах молекулярная сорбция возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, т. е. щелочной металл также принимает участие в упрочнении связи адсорбированных молекул с ферроцианидами, причем роль его сводится не только к компенсации поля поверхностных CN-ионов, но и, вероятно, к частичному внедрению в окна ферроцианидной сетки. В этом случае удержание нейтральной соли на поверхности сорбента будет происходить как за счет образования малодиссоциированного соединения между анионами соли и катионом тяжелого металла из ферроцианида никеля, так и за счет удержания щелочного катиона в окнах ферроцианидной решетки силами дисперсионного взаимодействия. Все изложенное выше относится не только к никелю, но и в равной мере к ионам двухвалентного железа, входящего в состав ферроцианидного иона, находящегося на поверхности клиноптилолита.

Эффект увеличения объемной емкости сорбентов, содержащих ферроцианиды меди и железа, в зависимости от природы анионов не проявляется, что обусловлено невозможностью образования комплексных соединений меди и железа с рассматриваемыми анионами.

На примере образца, содержащего ферроцианид никеля, нами была изучена селективность сорбции щелочных металлов в системе $\text{Me}^+ - \text{H}^+$.

На рис. 1 представлены изотермы обмена катионов щелочных металлов, полученных в статических условиях при температуре 25 °С и общей концентрации раствора 0,1 М. Распределение обменивающихся ионов между сорбентом и хлоридными растворами щелочных металлов характеризуется постоянной избирательностью сорбции к одному из обменивающихся ионов. Характерная черта сорбента — резко выраженная селективность к крупным катионам. Кроме того, этот сорбент значительно отличается по избирательности в зависимости от размера противоиона. Зависимость коэффициента распределения обменивающихся ионов

от содержания их в твердой фазе (табл. 2) показывает, что логарифм десятичный K_d линейно уменьшается при увеличении степени обмена всех ионов, кроме лития (рис. 2). Такую зависимость можно объяснить изменением гидратации обменивающихся ионов (гидратация ионов лития не зависит от содержания его в твердой фазе) и уменьшением селективности сорбции образцов при увеличении степени обмена. Сопоставление данных табл. 2 позволяет установить ряд селективности полученных сорбентов по катионам щелочных металлов в следующем виде:

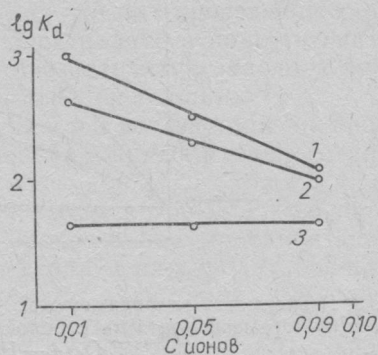
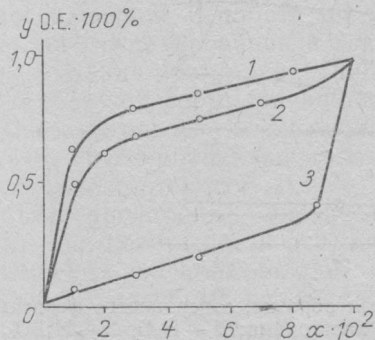


Рис. 1. Изотермы обмена катионов щелочных металлов в системе $Me^+—H^+$ для образца, содержащего ферроцианид никеля: 1 — $Cs^+—H^+$, 2 — $Na^+—H^+$, 3 — $Li^+—H^+$. x — содержание ионов щелочных металлов в исходном растворе, y — содержание ионов щелочных металлов в твердой фазе

Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения ($lg K_d$) образца, содержащего ферроцианид никеля, от исходной концентрации растворов (c): 1 — $Cs^+—H^+$, 2 — $Na^+—H^+$, 3 — $Li^+—H^+$

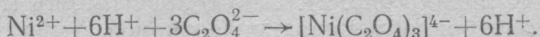
$Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Эти результаты указывают на возрастание селективности с увеличением радиуса противоиона.

В работе также изучена гидролитическая устойчивость сорбента, содержащего ферроцианид никеля, в воде и в различных кислотах (соляная, азотная, серная, борная и щавелевая). На рис. 3 приведены графики устойчивости сорбентов в воде и 1 М растворах кислот за 30 сут контактирования. Судя по количеству перешедшего в раствор никеля, прослеживается такая тенденция — наименьшая устойчивость наблюдается в растворе соляной кислоты, наибольшая — в растворе борной кислоты и воде. Как видно из рисунка, по воздействию на сорбент контактные жидкости можно расположить в следующий ряд: соляная $>$ азотная $>$ серная $>$ щавелевая $>$ борная $>$ вода. Следует отметить, что процесс вытеснения ионов никеля в сильных кислотах можно разделить на два этапа. Первый характеризуется относительно резким подъемом кривой, который связан с обменом никеля на водород в основном на ферроцианиде и внешней поверхности клиноптилолита. На втором участке кривые проходят более полого, что свидетельствует о протекании обмена внутри зерен адсорбента. Заметное замещение никеля, наблюдаемое при контакте со слабой щавелевой кислотой, обусловлено образованием

Таблица 2. Коэффициенты распределения (K_d) образца, содержащего ферроцианид никеля, в зависимости от молярности исходных растворов

Ионы	Концентрации ионов, М					
	0,01		0,05		0,09	
	K_d	$lg K_d$	K_d	$lg K_d$	K_d	$lg K_d$
Cs^+	1000	3	316	2,5	94,9	1,97
Na^+	428	2,63	196	2,3	85,5	1,93
Li^+	41,6	1,61	41,6	1,61	42,3	1,62

комплекса никеля, константа нестойкости которого равна 14, что и ведет к смещению равновесия в сторону комплексообразования по схеме [9]:



Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о высокой обменной емкости, селективности и гидролитической стабильности

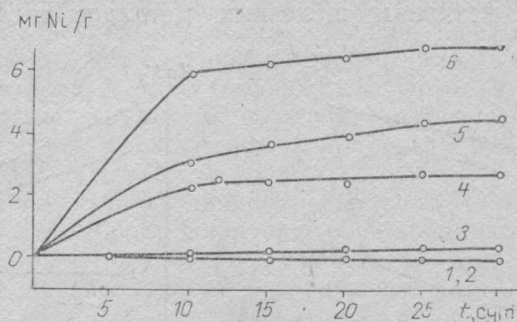


Рис. 3. Зависимость гидролитической устойчивости образца, содержащего ферроцианид никеля, от времени контакта с водой и с 1 М растворами: 1 — H₂O, 2 — H₃BO₃, 3 — H₂C₂O₄, 4 — H₂SO₄, 5 — HNO₃, 6 — HCl

полученных композиционных сорбентов на основе клиноптилолита и о перспективности их использования для извлечения радионуклидов цезия и стронция из водных растворов.

Summary

The investigation of ionexchange capacity, selectivity, and hydrolytic stability of the composite sorbents based on clinoptilolite and heavy metal ferrocyanides carried out. The sorbents obtained show promise as materials for withdrawal of cesium and strontium radionuclides from aqueous solutions.

Литература

1. Pekarek V., Vesely V. // Talanta. 1972. Vol. 19, N 3. P. 1248—1253.
2. Казаков Е. В., Карпова И. Ф. // Вестник ЛГУ. Сер. физ., хим. 1968. № 10. вып. 2. С. 105—109.
3. Конесну С., Салетка Р. // J. of Radioanalytical Chemistry. 1973. Vol. 14. P. 255—266.
4. Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М., 1985.
5. А. с. 330195 (СССР).
6. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л., 1983.
7. А. с. 801871 (СССР) // Бюл. изобрет. 1981. № 5.
8. Baetsle L. N., Huys D., Van Deuyck D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 2385—2394.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1967. С. 246—260.

Институт общей и неорганической химии
АН Беларуси

Поступила в редакцию
22.11.91

УДК 620.197.5

В. П. САВЕНКО, А. Л. БЕЛАНОВИЧ, Г. Л. ЩУКИН, В. В. СВИРИДОВ

МИКРОПЛАЗМЕННОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА НАТРИЯ

В последнее время проводятся широкие исследования возможностей метода микроплазменного анодирования для создания оксидных покрытий на алюминии и его сплавах [1—8]. Благодаря высокой температуре,