

СОРБЦИЯ Cs КОМПОЗИЦИОННЫМИ ФЕРРОЦИАНИДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ

А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Н. Е. Трофименко, Н. П. Машерова

УДК 541.183

Институт общей и неорганической химии АНБ, Минск

Методами потенциметрического титрования, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии исследован процесс образования композиционных ферроцианидных сорбентов, полученных на основе клиноптилолита, и установлена природа ионообменного комплекса. Проведены исследования ионообменной емкости, селективности и гидролитической стабильности сорбентов. Показано, что коэффициенты распределения модифицированных образцов могут достигать величин более 10000 для ^{137}Cs ; однако при увеличении концентрации минерального фона выше 0.17 г/л конкурирующие ионы оказывают заметное влияние на сорбционные свойства алюмосиликатов.

Развитие различных отраслей промышленности, связанных с применением радиоактивных материалов, обуславливает возникновение задач, решение которых природными ионообменными материалами зачастую не осуществимо из-за неоднородности и варибельности свойств их поверхности. В то же время наличие значительной обменной емкости и относительная простота получения той или иной катионной формы позволяют использовать их в качестве основы для фиксации на их поверхности различных функциональных групп, в частности ферроцианидов тяжелых металлов, способствуя существенному повышению селективности при извлечении радиоактивных изотопов из высокоминерализованных растворов [1].

Цель настоящего исследования — изучение ионообменных свойств и гидролитической стабильности композиционных ферроцианид-алюмосиликатных сорбентов, а также установление природы и механизма образования ионообменного комплекса.

Образцы для исследования готовили путем обработки природного клиноптилолита в металлической форме (Ni, Fe, Cu) ферроцианидом калия.

Рентгенофазные исследования образцов выполнены на дифрактометре «Дрон-3», а ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20. pH среды контролировали с помощью прецизионного цифрового pH-метра ОР-208/1. Концентрации ионов Cs^+ , Na^+ , Li^+ , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре АS-3 [2]. Обменную емкость, селективность, гидролитическую устойчивость и адсорбцию ^{137}Cs изучали в статических условиях на модельных растворах, содержащих в качестве солевого фона ионы натрия, кальция, магния и

хлора при их весовом соотношении 1:5:5:25 соответственно. Суммарное содержание ионов солевого фона варьировалось до 1.2 г/л. Исходная активность раствора по ^{137}Cs составляла $1.75 \cdot 10^{-6}$ Ки/л.

Методом потенциметрического титрования раствором $\text{NaOH}-\text{NaCl}$ на примере клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля, показало, что все синтезированные сорбенты можно отнести к полифункциональным катионитам. На кривой потенциметрического титрования можно выделить два участка, свидетельствующих о наличии в образце ионообменных групп, различающихся по кислотным свойствам. Расчет по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [3] отрицательного логарифма ступенчатых констант кислотной диссоциации ($\text{p}K_a^i$) дал следующие результаты: $\text{p}K_a^I = 1.9$ и $\text{p}K_a^{II} = 7.1-7.5$. Это указывает на достаточно высокую прочность связи протона с ионообменными группами.

На рентгенограммах образцов, модифицированных ферроцианидами, в отличие от исходного клиноптилолита в Na^+ -, Ni^{2+} -, Fe^{3+} - и Cu^{2+} -формах наблюдаются дополнительные полосы, относящиеся к ферроцианидной фазе, состав которой соответствует соединению типа $\text{K}_{4-n}\text{Me}^{n+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где $\text{Me}^{n+} - \text{Fe}^{3+}$, Ni^{2+} и Cu^{2+} , изоструктурного $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

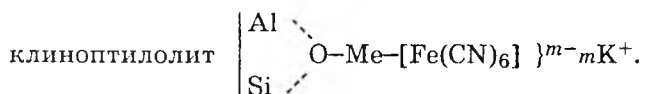
Обработка различных катионных форм клиноптилолита раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ сопровождается образованием на его поверхности ферроцианидов переходных металлов, что находит отражение и в ИК-спектрах. Для всех модифицированных образцов характерно наличие резкой, но слабой по интенсивности полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2100 см^{-1} , которую следует отнести к колебаниям «остова» $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Смещение вышеуказанной полосы в область 2080 см^{-1} , наблюдаемое в случае ферроцианид-алюмосиликатных сорбентов, содержащих ферроцианиды железа и никеля, по-видимому, связано с удлинением связи $\text{Me}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из-за возможного увеличения расстояния между ионами металлов и ферроцианид-ионом.

Анализ ИК спектров различных форм клиноптилолита (Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) показывает, что влияние ионообменного катиона на характер спектров в области собственных колебаний каркаса ($400-800 \text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ связей ($900-1200 \text{ см}^{-1}$) проявляется слабо. Незначительный сдвиг полосы поглощения 1075 см^{-1} в более высокочастотную область ($1085-1090 \text{ см}^{-1}$), возможно, связан со смещением электронной плотности к ионам большего, чем натрий, заряда (Cu , Ni , Fe).

Более существенные изменения в ИК-спектрах клиноптилолита и его различных ионообменных форм следует ожидать в более высокочастотной области $3100-3700 \text{ см}^{-1}$, соответствующей поглощению валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ связей. В данном интервале частот наблюдаются три полосы поглощения, положение и относительные интенсивности которых изменяются для различных катионных форм цеолита. Анализ изменения относительных интенсивностей и сдвигов этих полос для изученных двух- и трехвалентных катионов показывает, что наблюдается смещение самой высокочастотной полосы в сторону уменьшения частоты при одновременном существенном изменении интенсивности всех полос (рис. 1).

Таким образом, на основании выполненных ИК спектроскопических и рентгенофазовых исследований можно высказать предположение, что образование ионообменного комплекса у синтезированных композиционных ферроцианид-алюмосиликатных сорбентов заключается в замещении ионообменных катионов натрия на ионы меди, железа или никеля, а затем в присоединении ферроцианид-ионов с образованием комплекса следующего состава:



Установлено, что по отношению к ионам цезия обменная емкость ферроцианидных образцов заметно не изменилась по сравнению с Na -клиноптилолитом (табл. 1). С учетом того, что в реальных условиях жидкие среды, загрязненные радионуклидами, содержат различные анионы, нами было изучено влияние анионов на обмен-

ную емкость сорбентов по отношению к цезию. Наиболее интересные результаты получены при изучении Ni -содержащего сорбента, который находился в контакте с 0.01 н. растворами $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Cs_2SO_4 , CsNO_3 , CsCl . В данном случае 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 обменной емкости по цезию 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 [4]. Активными центрами поверхности адсорбента при адсорбции солей являются металлы-комплексообразователи, энергетическое поле которых не компенсировано. При этом для одних и тех же анионов молекулярная сорбция возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, так как щелочной металл также принимает участие в упрочнении связей 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 вышесказанное 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 обменной 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 Me^+-H^+ .

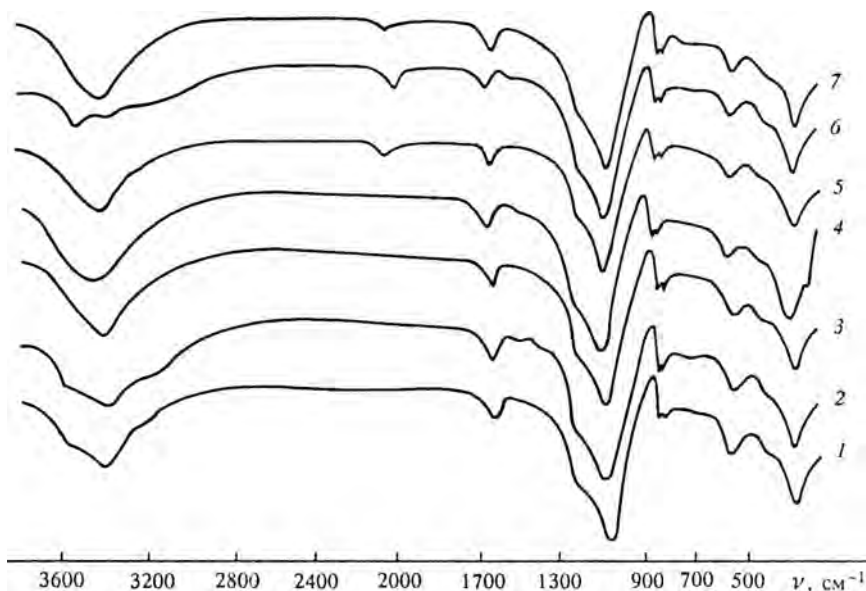


Рис. 1. ИК-спектры поглощения клиноптилолита в Na- (1), Fe- (2), Cu- (3), Ni- (4) и продуктов взаимодействия $K_4[Fe(CN)_6]$ с клиноптилолитом в Fe- (5), Cu- (6) и Ni-форме (7).

Таблица 1. Ионообменные характеристики по цезию ферроцианидно-алюмосиликатных сорбентов*

Модифицирующая добавка	S, %	$K_{Oч}$	K_d , мл/г	Обменная емкость по Cs^+ , мг-экв/г
Исходный клиноптилолит	97.9	46.9	$4.59 \cdot 10^3$	1.51
Ферроцианид Fe	98.1	54.1	$5.0 \cdot 10^3$	1.60
Ферроцианид Cu	99.2	142	$1.4 \cdot 10^4$	1.51
Ферроцианид Ni	98.8	88.8	$8.7 \cdot 10^3$	1.55

* S – степень очистки воды от ^{137}Cs ($S = \frac{A_0 - A_K}{A_0} \cdot 100\%$, где A_0 и A_K – исходная и конечная активность воды соответственно), K_d – коэффициент распределения ($K_d = \frac{(A_0 - A_K)V}{A_K}$, где V – объем жидкой фазы, мл; m – вес сорбента, г), $K_{Oч}$ – коэффициент очистки ($K_{Oч} = \frac{A_0 - A_K}{A_K}$).

На рис. 2 представлены изотермы обмена катионов щелочных металлов, полученных в статических условиях при температуре $25^\circ C$ и общей концентрации раствора 0.1 моль/л. Распределение обменивающихся ионов между сорбентом и хлоридными растворами щелочных металлов характеризуется постоянной избирательностью сорбции к одному из обменивающихся ионов. Характерной чертой сорбента является 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) показывают, что $\lg K_d$ линейно уменьшается при увеличе-

нии степени обмена всех ионов, кроме лития (рис. 3). 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, приведенных в табл. 2, позволяет установить ряд селективности полученных сорбентов по катионам щелочных металлов в следующем виде: $Cs^+ > Na^+ \gg Li^+$. Эти результаты указывают на возрастание селективности с увеличением радиуса противоиона.

Гидролитическая устойчивость сорбента, содержащего ферроцианид никеля, изучена в воде и в различных кислотах (соляная, азотная, сер-

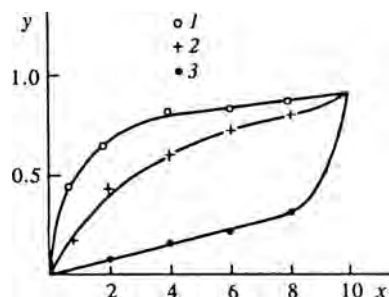
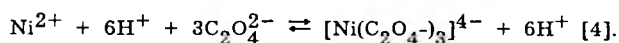


Рис. 2. Изотермы обмена катионов щелочных металлов в системе Me^+-H^+ для образца, содержащего ферроцианид никеля. 1 - Cs^+-H^+ , 2 - Na^+-H^+ , 3 - Li^+-H^+ . x - содержание ионов щелочных металлов в исходном растворе, y - содержание ионов металлов в твердой фазе.

ная, борная и щавелевая). На рис. 4 приведены графики устойчивости сорбентов в воде и в 1 моль/л растворах кислот за 30 сут контактирования. Судя по количеству перешедшего в раствор никеля прослеживается следующая тенденция: наименьшая устойчивость наблюдается в растворе соляной кислоты, наибольшая в растворе борной кислоты и в воде. При этом 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 комплекса никеля, константа нестойкости которого равна 14, что и ведет к смещению равновесия в сторону комплексообразования по схеме:



Из данных табл. 1 видно, что модифицирование клиноптилолита ферроцианидами тяжелых металлов повышает его ионообменные свойства по отношению к ионам цезия-137, что обусловлено появлением в составе синтезированных сорбентов ферроцианидов металлов, являющихся наиболее селективными по отношению к ионам цезия [5]. Расположение ферроцианидов на поверхности алюмосиликатов позволяет рассматривать полученные сорбенты как тонкопленочные, что заметно снижает диффузионные затруднения, присущие чистым ферроцианидам, и способствует более эффективному их использо-

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

Ионы	Концентрация ионов, моль/л					
	0.01		0.05		0.09	
	K_d	lgK_d	K_d	lgK_d	K_d	lgK_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

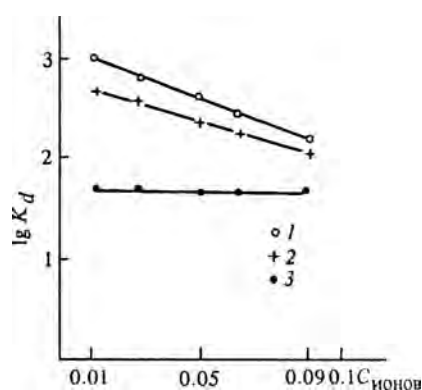


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента распределения образца, содержащего ферроцианид никеля, от исходной концентрации растворов. 1 - Cs^+-H^+ , 2 - Na^+-H^+ , 3 - Li^+-H^+ .

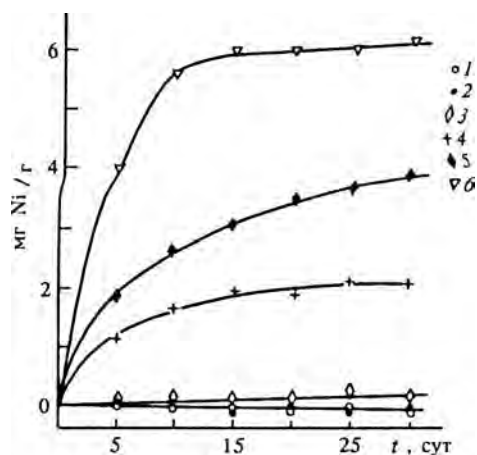


Рис. 4. Зависимость гидролитической устойчивости образца, содержащего ферроцианид никеля, от времени контакта с водой и с 1 моль/л растворами кислот: 1 - H_2O , 2 - H_3BO_3 , 3 - $H_2C_2O_4$, 4 - H_2SO_4 , 5 - HNO_3 , 6 - HCl .

ванию. При изучении зависимости коэффициента очистки ($K_{оч}$) по цезию от активности исходного раствора нами в качестве объекта исследо-

вания был выбран наиболее селективный (по ^{137}Cs) образец клиноптилолита, модифицированный ферроцианидом никеля. Из данных, представленных на рис. 5, видно, что уменьшение активности по цезию-137 сопровождается равномерным уменьшением, а не увеличением, как следовало бы ожидать, $K_{\text{оч}}$. Объяснение данному факту, по-видимому, следует искать в том, что при решении различных радиохимических задач исследователям приходится сталкиваться с извлечением ультрамалых концентраций радио-

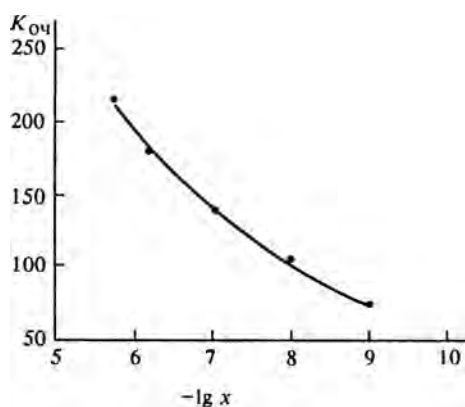


Рис. 5. Зависимость коэффициента очистки от удельной активности по ^{137}Cs для клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля.

нуклидов. Для данных же областей (ниже 10^{-6} моль/л) характерно отсутствие общепринятой зависимости $K_{\text{оч}}$ от активности (концентрации). Численное значение коэффициента очистки, как например в случае ионообменных смол [6], будет изменяться при варьировании концентрации и природы макроиона, состава раствора, температуры, природы ионообменника. На процесс извлечения микрокомпонентов из жидких сред будут оказывать влияние и другие факторы [7]: наличие в сорбенте центров различной активности, обусловленное особенностями его химического строения; неравномерное извлечение из раствора различно сорбирующихся частиц микроэлементов, связанное с изменением энергии их взаимодействия с поверхностью сорбента. При этом часть ионов может обладать минимальной энергией, при которой процесс обмена невозможен. Отметим, что аналогичная зависимость $K_{\text{оч}}$ от активности наблюдалась и в работе [8].

Извлечение цезия из растворов сложного состава, включающих ионы магния, кальция, натрия в концентрациях, существенно превышающих содержание радионуклидов, представляет большие трудности и возможно лишь при использовании селективных сорбентов. Из вод с невысокой минерализацией (до 100 мг/л) цезий и стронций могут быть извлечены с помощью цеолитов [1, 9]. Данные по сорбции вышеуказанных радионуклидов из растворов с высокой минерализацией в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе нами была изучена зависимость селективности извлечения радионуклидов цезия и стронция от концентрации солевого фона. При содержании в растворе солей до 0.17 г/л коэффициент очистки на всех синтезированных композиционных сорбентах практически не изменяется. Дальнейшее же увеличение концентрации солей в растворе (до 1.2 г/л) сопровождается снижением величины коэффициента очистки по цезию на 30–40%. При этом наименее чувствителен к концентрации солевого фона дезактивируемого раствора, как и в случае индивидуального ферроцианида [5], оказался образец клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля. Так, при концентрации фона 1.2 г/л $K_{\text{оч}}$ для него уменьшается на 21%.

Список литературы

- [1] Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М., 1985. 184 с.
- [2] Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л., 1983. 144 с.
- [3] Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
- [4] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1967. С. 246–260.
- [5] Танагаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. А. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
- [6] Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
- [7] Егоров Ю. В. // Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.; Л.: Наука, 1965. С. 113–117.
- [8] Del Deblio J. A. // Radiochim. Acta. 1991. Vol. 52–53. Pt 1. P. 181–186.
- [9] Никашина В. А., Заборская Е. Ю., Махалов Е. М. и др. // Радиохимия. 1974. Т. 16, N 6. С. 753–756.