

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НА ЕГО ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

В.А. Ломоносов<sup>1</sup>, А.Р. Цыганов<sup>2</sup>, А.С. Панасюгин<sup>3</sup>, Н.П. Машерова<sup>4</sup>, С.В. Григорьев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, Минск

<sup>2</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск

<sup>3</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск

<sup>4</sup> Военная академия Республики Беларусь, Минск

Определены минеральный и элементный состав, изучены особенности микроструктуры природного клиноптилолита и модифицированного путем высокоэнергетического измельчения. Показано, что для модифицированного клиноптилолита возрастают обменная емкость на 22,3 % по отношению к ионам  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и скорость ионного обмена.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, обменная емкость, механохимическая активация, высокоэнергетическое измельчение.

Для очистки вод используется ряд различных методов, которые, как правило, применяются комплексно и поэтапно. Это значительно увеличивает производственные затраты и требует поиска более дешевых и эффективных сорбционных материалов. В связи с этим, интерес представляют природные неорганические сорбенты, которые селективны к широкому ряду элементов, обладают механической, химической и радиационной устойчивостью. Клиноптилолит является одним из представителей данного класса сорбционных материалов. Способность клиноптилолита в ионообменных процессах сорбировать ионы с успехом используется для выделения радиоактивных изотопов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из жидких отходов на АЭС. Его также применяют для удаления катионов  $\text{NH}_4^+$  из промывных и сточных вод, для сорбции из промышленных сбросов соединений, содержащих амины, ионы тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.), а также в качестве матрицы для концентрирования и временного хранения радиоактивных веществ [1-4]. Несмотря на такое многообразие применения клиноптилолита, он имеет недостатки, к которым относятся недостаточные механическая стойкость и селективность при работе с разбавленными растворами радиоизотопов. Данные обстоятельства создают определенные ограничения для его использования в сорбционных процессах.

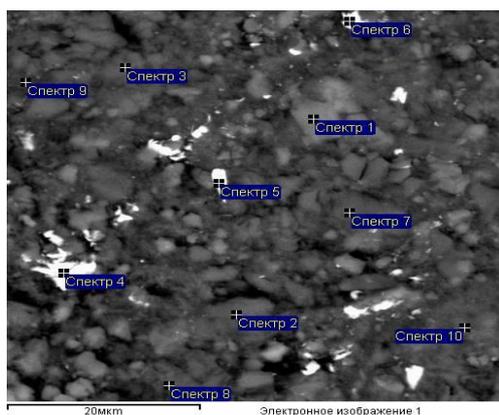
В связи с вышеизложенным, целью представленной работы явилось изучение структурных особенностей клиноптилолита, возможностей его механохимического модифицирования для разработки на его основе высокоселективных сорбционных материалов.

В качестве исходного сорбционного материала был выбран природный клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Украина).

С целью модифицирования исходного материала была проведена его механохимическая активация путем высокоэнергетического измельчения в планетарно-шаровой мельнице Retsch РМ-400. Изменение морфологических особенностей исходного и модифицированного клиноптилолита исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, ионообменные характеристики определялись статическим методом: взвешенные количества образцов помещали в определенные объемы растворов солей и через заданные промежутки времени в фильтрате фиксировали оставшееся количество ионов атомно-абсорбционным методом.

По результатам рентгенофазового анализа исходный образец 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 микроанализ участков исходного

клиноптилолита (рисунок 1) показал наличие целого ряда элементов, которые показаны в таблице.



**Рисунок 1 – Участки проведения рентгеноспектрального микрозондового анализа исходного образца клиноптилолита**

Таблица – Элементный состав исходного клиноптилолита

Спектр	Элемент												
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe
Сп-р 1	15.73	52.74	0.64	2.60	6.44	15.35		0.02	0.98	0.44			5.06
Сп-р 2	9.54	55.92	1.06	0.45	5.70	24.67			1.30	1.17			0.18
Сп-р 3	11.60	55.32	1.23	0.35	5.57	23.57			1.23	1.12			
Сп-р 4	20.62	18.17	1.85		2.47	6.34		0.18	0.44	0.43		5.79	43.70
Сп-р 5	13.27	31.32	0.91	0.21	4.33	14.50			1.80	0.30		3.93	29.41
Сп-р 6	19.52	25.88	4.01		3.92	9.41		0.43	0.65	0.20		4.28	31.71
Сп-р 7	9.68	55.25	1.00	0.37	5.84	25.12			1.17	1.09			0.48
Сп-р 8	6.07	55.27	1.13	0.48	6.51	26.86			1.53	1.35	0.10		0.70
Сп-р 9	16.29	51.87	1.00	0.46	5.43	21.98	0.16		1.23	1.11			0.47
Сп-р10	11.26	54.46	0.70	0.29	4.53	26.11	0.05		1.45	0.60			0.55
Сред.	13,45	45,47	1,53	0,52	5,05	19,29	0,02	0,21	1,17	0,78	0,01	1,4	11,1
Макс.	20,62	55,92	4,01	2,60	6,51	26,86	0,16	0,43	1,80	1,35	0,10	5,79	43,70
Мин.	6,07	18,17	0,64	0,21	2,47	6,34	0,05	0,02	0,44	0,20	0,10	3,93	0,18

Присутствие Fe, Mg, Ca, Ti, Cr подтверждает неоднородность минерала.

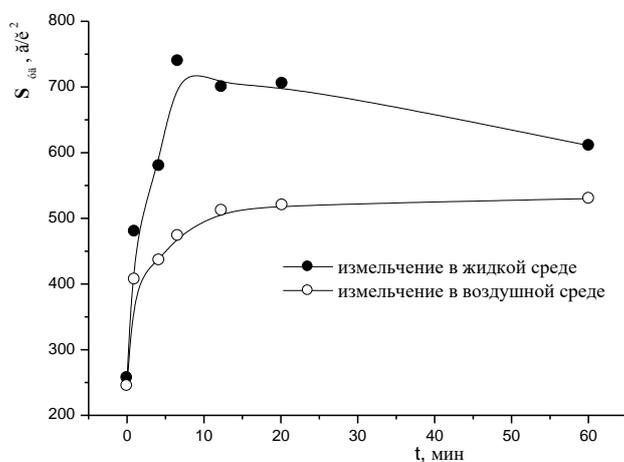


Рисунок 2 – Изменения величины удельной поверхности цеолита в зависимости от времени измельчения

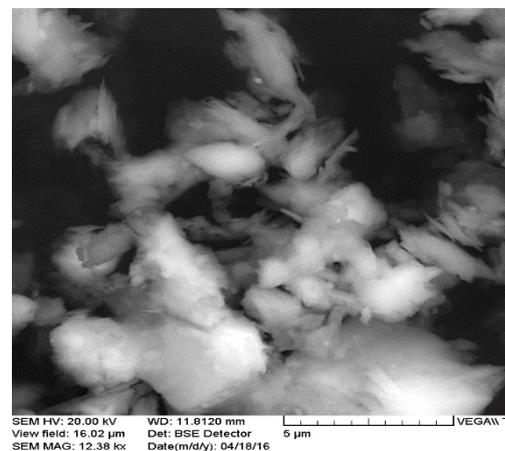


Рисунок 3 – Микроструктура образцов клиноптилолита после механохимической обработки в течение 7 минут

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 высокоэнергетического воздействия является появление мезо- и микродефектов, наблюдается образование разветвленной, фрактальной поверхности частиц клиноптилолита (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.

Установлено, что для модифицированного клиноптилолита возрастает ионообменная емкость на 22,3 % по отношению к ионам  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , а также скорость ионного обмена, что, вероятно, связано с увеличением количества активных центров и дает возможность закреплять на поверхности клиноптилолита большее количество «якорных» группировок. В дальнейшем путем прививки к ним селективных групп (сополимеров  $\text{SiSb}$ ,  $\text{ZrSb}$ ,  $\text{NiSb}$ ,  $\text{TiSb}$ , фосфомолибдаты, ферроцианиды, хроматы и др.) получать высокоселективные к радиоактивным изотомам  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  композитные сорбенты.

Таким образом, механоактивация клиноптилолита способствует увеличению количества активных центров, что дает возможность закреплять на поверхности клиноптилолита большее количество «якорных» группировок, а в дальнейшем путем прививки к ним селективных групп получать высокоселективные к радиоактивным изотомам композитные сорбенты.

#### *Список используемых источников*

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., Pirouzi M. Adsorption of Nitrogen from Natural Gas by Clinoptilolite // J. Iran. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 5. – P. 394-399.
3. Banerjee R., Phan A., Bo Wang, Knobler C., Hiroyasu Furukawa, O’Keeffe M., Omar M. Yaghi. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to  $\text{CO}_2$  Capture // Science. – 2008. – V. 319, № 5865, – P. 939–943.
4. 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.

Lomonosov V.A.<sup>1</sup>, Tsyganov A.R.<sup>2</sup>, Panasugin A.S.<sup>3</sup>, Masherova N.P.<sup>4</sup>, Ghryghoriev S.V.<sup>3</sup>

#### **THE STUDY OF STRUCTURAL PECULIARITIES AND THE CONDITIONS OF MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF CLINOPTILOLITE TO CREATE SELECTIVE SORBENTS**

<sup>1</sup>Belarusian State University (Belarus)

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University (Belarus)

<sup>3</sup>Belarusian National Technical University (Belarus)

<sup>4</sup>Military Academy of the Republic of Belarus (Belarus)

Mineral and element composition, peculiarities of microstructure of natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by high-energy milling are determined. It is shown that the exchange capacity of the modified clinoptilolite increased by 22.3 % relative to the ions of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . The rate of ion exchange also increases.

**Keywords:** clinoptilolite, exchange capacity, mechanochemical activation, high-energy milling.