

**ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ
КОБАЛЬТА****А.С. Панасюгин¹, А.Р. Цыганов², Н.П. Машерова³, С.В. Григорьев¹**¹*Белорусский национальный технический университет, Минск*²*Белорусский государственный технологический университет, Минск*³*Военная академия Республики Беларусь, Минск*

Известно, что ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов цезия. Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. При определенных условиях синтеза могут формироваться соединения, имеющие слоистую структуру, например, ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Одним из перспективных способов модифицирования слоистых структур является фиксация слоев сорбента на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими, как полигидроксикомплексы многовалентных металлов. Результатом модифицирования является увеличение удельной поверхности и сорбционного объема, что приводит к более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Целью настоящей работы явились исследования по изучению ионообменных свойств ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных гидроксокомплексами железа (III).

Полученные результаты показали, что введение гидроксокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению обменной емкости по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} , соответственно в 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раза.

Ключевые слова: ферроцианид кобальта, полигидроксикомплексы железа (III), ионообменные свойства, адсорбент.

В настоящее время известно большое количество сорбционно-активных материалов, применяемых для очистки водных сред от радионуклидов. Они объединяют четыре группы сорбентов: природные алюмосиликаты, искусственные неорганические материалы, природные органические вещества и продукты их обработки, ионообменные органические смолы.

Как показала многолетняя практика, ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радиоизотопов цезия [1, 2].

Вместе с тем использование ферроцианидов как сорбентов в чистом виде имеет существенный недостаток – эффект блокировки, который выражается в том, что при фиксации радионуклидов в поверхностных слоях зерен сорбентов более глубокие слои становятся недоступными, т. е. основная масса сорбента не работает [1].

В ряде работ показано, что ферроцианиды могут поглощать из водных растворов катионы и анионы, причем наряду с ионообменным поглощением может иметь место и адсорбция [2].

При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например, ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3].

Одним из наиболее перспективных способов повышения эффективности работы основного объема сорбента является фиксация его слоев на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими, как полигидроксикомплексы многовалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и др.) [4, 5].

Результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности, сорбционного объема и в конечном итоге более эффективная работа основной массы сорбционного материала.

В работе использованы следующие обозначения образцов: 0 – исходный образец ФЦСо (ферроцианида кобальта); модифицированные образцы: 5 – ФЦСо-5, 10 – ФЦСо-10 и 15 – ФЦСо-15, для получения которых 10 %-ую водную суспензию исходного образца

ферроцианида кобальта обрабатывали полигидроксикомплексами трехвалентного железа из расчета 5, 10 и 15 ммоль Fe^{3+} на грамм исходного образца.

В ходе многочисленных исследований показано, что радиоактивные изотопы оказывают сильное негативное воздействие на организм человека, которое приводит к нарушению нормального протекания биохимических циклов, вызывает нарушение структурных связей ДНК и в конечном итоге меняет генетический код.

Одними из наиболее токсичных и распространенных радиоизотопов металлов являются изотопы, свойства которых приведены в таблице.

Таблица – Основные свойства радиоизотопов

№, п.п.	Изотоп	Период полураспада, $T_{1/2}$	Вид и энергия излучения, МэВ (относительная интенсивность, %)	Степень радиотоксичности, группа	Влияние на организм человека
1.	^{134}Cs	2,06 года	$E_{\beta} = 0,662$ (70); $E_{\gamma} = 0,796$ (99); $E_{\gamma} = 0,605$ (98)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки
2.	^{137}Cs	30,17 года	$E_{\beta} = 1,176$ (5); $E_{\beta} = 0,514$ (95); $E_{\gamma} = 0,662$ (85)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки
3.	^{22}Na	2,60 года	$E_{\beta} = 0,545$; $E_{\gamma} = 0,511$ (180); $E_{\gamma} = 1,275$ (100)	Средняя (В)	Почки
4.	^{60}Co	5,27 года	β - $E_{\beta} = 0,314$ (99); $E_{\gamma} = 1,173$ (100); $E_{\gamma} = 1,332$ (100)	Средняя (В)	Печень
5.	^{90}Sr	28,8 года	β - $E_{\beta} = 0,546$	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
6.	^{235}U	7,038- 10^8 лет	$E_{\alpha} = 4,58$ (8); $E_{\alpha} = 4,40$ (62); $E_{\alpha} = 4,36$ (18); $E_{\alpha} = 4,22$ (6); $E_{\gamma} = 0,143$ (11); $E_{\gamma} = 0,185$ (54); $E_{\gamma} = 0,204$ (5)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
7.	^{238}U	4,468- 10^9 лет	$E_{\alpha} = 4,20$ (77); $E_{\alpha} = 4,15$ (23)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
8.	^{125}Sb	2,60 года	$E_{\beta} = 0,61$; $E_{\gamma} = 0,427$ (31); $E_{\gamma} = 0,599$ (24)	Средняя (В)	Щитовидная железа
9.	^{207}Bi	32,9 года	$E_{\gamma} = 0,570$ (98); $E_{\gamma} = 1,064$ (77)	Высокая (Б)	Печень, почки, нервная система

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы явились исследования, направленные на изучение ионообменных свойств ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных гидроксикомплексами железа (III), по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} .

На рисунке изображены данные, отражающие влияние модифицирования гидроксикомплексами железа (III) ферроцианида кобальта состава $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на его ионообменные свойства.

Из представленных данных видно, что в результате модифицирования наблюдается заметный рост значений обменной емкости по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} , соответственно в 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раза.

Следует отметить тот факт, что с увеличением количества модификатора (гидроксикомплексов железа (III)) более 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта ионообменная емкость начинает несколько снижаться.

Данное обстоятельство обусловлено, прежде всего тем, что в ходе синтеза модифицированных сорбентов протекает два встречных процесса: с одной стороны, происходит фиксация слоев $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и увеличивается доступность ионообменных центров, с другой стороны, увеличение количества модификатора с 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта до 10 ммоль и выше приводит к формированию большего количества фазы $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Данная фаза формируется на базе соединения

$K_4[Fe(CN)_6]$, входящего в состав исходного $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6]$, тем самым снижая количество ионообменных центров.

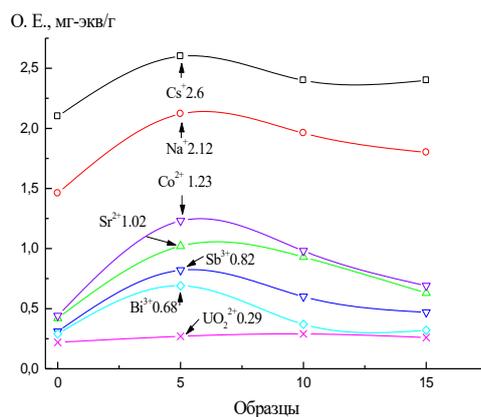


Рисунок — Зависимость изменения значений статической обменной емкости (О.Е.) образцов по отношению к ионам Cs⁺, Na⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и UO₂²⁺, где 0 — исходный образец ФЦСо, модифицированные образцы, соответственно, 5 — ФЦСо-5, 10 — ФЦСо-10 и 15 — ФЦСо-15

Таким образом, установлено, что введение гидроксокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению обменной емкости по отношению к ионам Cs⁺, Na⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и UO₂²⁺, соответственно в 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раз.

Список использованных источников

1. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
2. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. / 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers // Talanta, 1972. Vol. 19, No 3, P. 1248-1253.
3. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. / Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium // J. Radiochimica Acta, 1994. Vol. 64, P. 247-252.
4. Панасюгин А. С., В. С. Комаров [и др.] / Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита // Весці АН БССР. сер. хім. н. 1991. № 5. С. 20-24.
5. Панасюгин А. С. Бондарева Г. В., Китикова Н. В., Струкова О. В. / Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов // Коллоидный журнал. 2003. № 3. С. 520-523.

Panasugin A.S.¹, Tsyganov A.R.², Masherova N.P.³, Ghryghoriev S.V.¹

ION EXCHANGE PROPERTIES OF INTERCALATED COBALT FERROCYANIDES

¹Belarusian National Technical University (Belarus)

²Belarusian State Technological University (Belarus)

³Military Academy of the Republic of Belarus (Belarus)

It is a fact that ferrocyanides of transition metals are the most highly effective and selective sorbents to concentrate radionuclides, in particular cesium. Composition, ion exchange properties and pore structure of ferrocyanides depend on the conditions of their synthesis. Ferrocyanides with layered structure can be formed under definite conditions. For example, ferrocyanide $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ has a layer structure.

One of the promising ways of modifying layered structures is to fix the layers of the sorbent at a certain distance from each other with the aid of polyhydroxocomplexes of polyvalent metals. As a result the values of the specific surface area, the sorption volume increase and sorbent works more effectively due to accessibility of sorption and ionexchange centers.

The aim of the present paper is synthesis of cobalt ferrocyanide intercalated with Fe (III) polyhydroxo complexes and investigation of the ion exchange properties of the samples obtained.

The results obtained showed that the introduction of iron (III) hydroxocomplexes into the cobalt ferrocyanide structure leads to an increase in the exchange capacity with respect to the ions of Cs⁺, Na⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и UO₂²⁺, respectively, 1.2; 1.45; 2.43, 2.8; 2.61; 2.4 and 1.3 times.

Keywords: cobalt ferrocyanide, Fe (III) polyhydroxo complexes, ion exchange properties, adsorbent.