

# МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФЕРРОЦИАНИДАМИ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ В УСЛОВИЯХ ИХ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ

© 2021 г. А. В. Воронина\*, П. А. Орлов

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
\*e-mail: av.voronina@mail.ru

Получена 16.07.2019, после доработки 28.08.2019, принята к публикации 04.09.2019

Исследованы кинетика сорбции цезия и стронция природным клиноптилолитом и ферроцианидными сорбентами на его основе НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из растворов различного состава с концентрацией сорбата 100 мг/л, текстура поверхности и пористость образцов сорбента до и после сорбции цезия и стронция. Показано, что процесс сорбции является трехстадийным и лимитируется протеканием гетерогенной ионообменной реакции (ГИОР) на ферроцианидной фазе, расположенной на внешней поверхности и в макропорах клиноптилолита, внутренней диффузией цезия и стронция в глубь гранулы сорбента и осаждением ферроцианидных фаз сложного состава в мелких мезопорах и микропорах сорбентов. ГИОР и осаждение протекают с участием компонентов раствора (натрия, кальция и железа). Сорбция цезия и стронция сопровождается значительным изменением текстуры и пористости сорбентов.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, клиноптилолит, ферроцианиды, сорбция, цезий, стронций, кинетика, механизм сорбции.

**DOI:** 10.31857/S003383112101007X

Понимание механизмов сорбции имеет очень важное практическое значение для определения областей применения сорбентов, выбора технологических параметров процессов сорбции. Особое значение механизмы сорбции приобретают при извлечении сорбата из растворов сложного солевого состава, таких как природные воды различной минерализации (слабоминерализованные, подземные и морские воды), почвенные растворы, жидкие радиоактивные отходы. Для очистки таких растворов от радионуклидов цезия и стронция используют природные алюмосиликаты и модифицированные сорбенты на их основе [1–5].

Механизмы сорбции радионуклидов цезия и стронция природными алюмосиликатами, в том числе клиноптилолитами, достаточно хорошо изучены. Кинетика ионного обмена на клиноптилолитах является двухстадийной и описывается в рамках внутридиффузионной [6, 7] или смешанно-диффу-

зионной [8] моделей сорбции. Особенности кинетики сорбции определяются концентрацией и природой ионов, особенностями порового пространства и кристаллической структуры. Так, для разбавленных растворов характерны линейные изотермы сорбции, поглощение цезия и стронция происходит в смешанно-диффузионном режиме. В условиях их более высоких концентраций в растворе, когда поверхностных центров недостаточно для сорбции ионов, кинетика описывается как внутридиффузионная. При внутридиффузионной кинетике выделяют две стадии сорбции: первую стадию связывают с диффузией в макропоры цеолитов, вторую стадию описывают как внутрикристаллическую диффузию [8–10].

Режим сорбции зависит от пористости сорбента. Если диаметр ионов (молекул) при сорбции сопоставим с диаметром пор сорбента, то будет иметь место физическое взаимодействие сорбируемых

ионов со стенками пор. Такие эффекты показаны при диффузии в микропорах цеолитов [11]. Коэффициенты диффузии в этом случае будут сильно зависеть от взаимодействия между поверхностными атомами и диффундирующими молекулами, формы диффундирующих молекул, а также структурных характеристик сорбентов: диаметра пор, формы пор, связи поровых каналов друг с другом, особенностями структуры стенок пор. Вследствие этого коэффициенты внутренней диффузии могут изменяться в широких диапазонах от  $10^{-8}$  до  $10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с [12]. Коэффициент диффузии ионов в порах цеолитов снижается и может сильно зависеть от температуры [13]. Тепловые эффекты могут возрастать при увеличении концентрации сорбата для сорбентов с развитой поверхностью.

Вопросы остаются в отношении механизмов сорбции радионуклидов модифицированными образцами клиноптилолитов. При поверхностном модифицировании алюмосиликатов (глауконита, клиноптилолита) ферроцианидами получают полифункциональные сорбенты, обладающие разными типами сорбционных центров с достаточно сильно отличающейся специфичностью и высокой сорбционной емкостью [14]. Для таких сорбентов характерны изотермы сорбции ступенчатого вида, имеющие плато различной протяженности [14, 15]. Механизмы сорбции радионуклидов в условиях различных концентраций в растворе могут отличаться вследствие работы разных сорбционных центров. При сорбции цезия модифицированным ферроцианидом никеля-калия клиноптилолитом в области концентраций цезия  $10^{-3}$ –1 мг/л реализуется внутридиффузионный режим сорбции с вкладом в лимитирование на первой стадии сорбции химической реакции [16–18]. В природных водах радионуклиды цезия и стронция могут образовывать псевдорadioколлоиды, что может оказывать влияние на кинетику сорбции [19]. В работах [14, 18] сделано предположение, что для поверхностно-модифицированного ферроцианидами клиноптилолита поглощение цезия при концентрациях в растворе более 50 мг/л происходит за счет осаждения в поровом пространстве сорбента смешанных фаз ферроцианидов. Интерес представляет исследование механизмов сорбции цезия и стронция модифицированными алюмосиликатами в области высоких концентраций в растворе (более 50 мг/л).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механизмы сорбции цезия и стронция исследовали для природного клиноптилолита (Кл) Шивертуйского месторождения (Чита, Россия) и поверхностно-модифицированных образцов, полученных на его основе: смешанного ферроцианида никеля-калия (НКФ-Кл) и его кальциевой форма (НКФ-Кл (Са-форма)). Гранулометрический состав сорбентов 0.2–0.4 мм.

При сорбции цезия и стронция удельное содержание сорбента в растворе составляло 50 мг/100 мл. Концентрацию цезия и стронция задавали растворами CsCl и SrCl<sub>2</sub>, в качестве радиоактивных индикаторов использовали <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. Химический состав водопроводной воды определяли масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Для выявления влияния компонентов растворов (натрия, кальция, железа) на сорбцию <sup>137</sup>Cs кинетические зависимости получали из водопроводной воды (pH 7.4±0.1), 0.01 М раствора NaCl (pH 6.8±0.1), раствора 0.01 М NaCl + 0.1 М CaCl<sub>2</sub> (pH 5.1±0.1), 0.01 М NaCl + 5×10<sup>-5</sup> М Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (pH 4.8±0.1). Растворы перемешивали мешалкой Heidolph Schwabach RZR-2021 (Германия) со скоростью 180 об/мин.

Удельная активность растворов по <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr составляла 1×10<sup>4</sup> Бк/л. Радиометрирование проб проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000. По экспериментальным результатам строили зависимость в координатах  $-\ln(1-F)-t$ . Степень достижения сорбционного равновесия рассчитывали по формуле

$$F = S_t/S_{\infty} \quad (1)$$

где  $S_t$  – степень извлечения цезия в текущий момент времени,  $S_{\infty}$  – равновесная степень извлечения цезия.

Для исследования возможного преобразования сорбентов в результате сорбции цезия и стронция готовили образцы сорбентов, насыщенные из растворов CsCl или SrCl<sub>2</sub> с концентрацией 0.01 и 100 мг/л на основе водопроводной воды. Сорбцию цезия и стронция проводили в статических условиях в течение 1 недели, после чего сорбенты высушивали при комнатной температуре на воздухе. Образцы, насыщенные из растворов с концентрацией цезия или стронция 0.01 мг/л, обозначали Кл (0.01 мг/л), НКФ-Кл (0.01 мг/л), НКФ-Кл (Са-фор-

**Таблица 1.** Кажущиеся константы скорости сорбции ( $\gamma$ ) цезия и стронция из водопроводной воды с концентрацией цезия (стронция) 100 мг/л, мин<sup>-1</sup>

Сорбент	Радионуклид	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
НКФ-Кл	Цезий	0.065±0.007	-0.003±0.005	0.042
НКФ-Кл (Са-форма)	Цезий	0.056±0.005	0.007±0.004	0.040
Кл	Цезий	0.030±0.011	-0.003±0.009	–
НКФ-Кл	Стронций	0.04±0.03	0.003±0.004	0.038
Кл	Стронций	0.08±0.02	-0.002±0.002	–

ма, 0.01 мг/л). Образцы, насыщенные из растворов с концентрацией цезия или стронция 100 мг/л, обозначали Кл (100 мг/л), НКФ-Кл (100 мг/л), НКФ-Кл (Са-форма, 100 мг/л). Изменение удельной поверхности и поровой структуры сорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e. Температура дегазации образцов составляла 100°C, время дегазации 2 ч, масса сорбента НКФ-Кл составляла 200±5, Кл – 300±5 мг. Для клиноптилолита большие массы использовали вследствие более низкой удельной поверхности, чем для модифицированных образцов. Удельную поверхность сорбентов рассчитывали по многоточечным изотермам БЭТ, распределение пор сорбентов по размерам, диаметр и объем пор определяли методом ВЖН, объем микропор – методом Хилла.

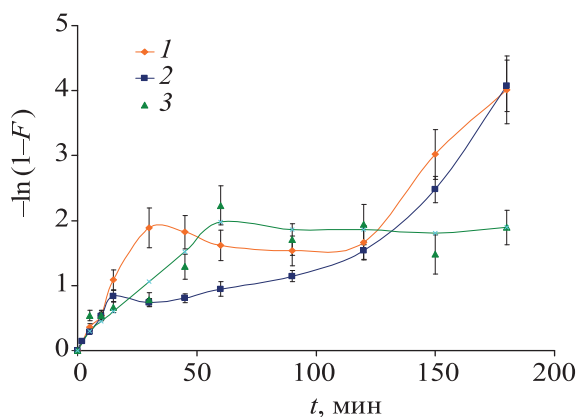
Электронные снимки получали на сканирующем электронном микроскопе SIGMA VP. Снимки обра-

батывали с определением размера частиц, формирующих внешнюю поверхность. За размер частицы принимали наибольший размер ее проекции. По снимкам строили распределение частиц поверхности сорбентов по размерам.

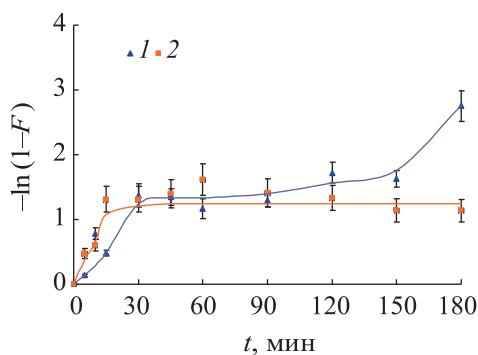
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав водопроводной воды следующий (мг/л): К 0.9, Na 4.9, Са 25.0, Mg 7.7, Fe 0.2, Si 1.4, Sr 0.1, Cs  $7.2 \times 10^{-6}$ ; pH 7.4±0.1.

**Кинетика сорбции цезия и стронция из водопроводной воды.** На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости сорбции цезия и стронция природным клиноптилолитом и образцами ферроцианидных сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из водопроводной воды. Кинетические зависимости в координатах  $-\ln(1-F)-t$  разбивали на участки, которые обрабатывали методом наименьших квадратов. По результатам



**Рис. 1.** Кинетические зависимости сорбции цезия из водопроводной воды сорбентами НКФ-Кл (1), НКФ-Кл (Са-форма) (2) и Кл (3) при концентрации цезия в растворе 100 мг/л, скорость перемешивания 180 об/мин.



**Рис. 2.** Кинетические зависимости сорбции стронция из водопроводной воды при концентрации стронция в растворе 100 мг/л, скорость перемешивания 180 об/мин: 1 – НКФ-Кл, 2 – Кл.

**Таблица 2.** Кажущиеся константы скорости сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл из растворов различного состава, мин<sup>-1</sup>

Тип раствора	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
0.01 М NaCl	0.046±0.007	0.003±0.005	0.015±0.006
0.1 М CaCl <sub>2</sub> + 0.01 М NaCl	0.054±0.011	-0.003±0.008	0.037
Водопроводная вода	0.065±0.007	-0.003±0.005	0.042±0.007
0.01 М NaCl + 5×10 <sup>-5</sup> М Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.089±0.030	0.004±0.009	0.032±0.004

математической обработки прямолинейных участков рассчитывали кажущуюся константу скорости сорбции с погрешностью при доверительной вероятности 0.95. Результаты математической обработки кинетических кривых приведены в табл. 1.

Для модифицированных образцов клиноптилолита НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) сорбция цезия протекает в три стадии. Длительность первой стадии составляет 15–30 мин. На второй стадии в интервале времени до 120 мин процесс входит в стадию стационарности (скорость сорбции уменьшается примерно в 10 раз и практически не изменяется во времени) с последующим резким ростом степени сорбции цезия на третьей стадии. Ранее нами было показано, что длительность первой стадии зависит от концентрации цезия в растворе и увеличение концентрации цезия в растворе до 300 мг/л приводит к сокращению длительности этой стадии до 5 мин [18]. Влияние скорости перемешивания на константу скорости сорбции на 1-й и 2-й стадии отсутствует [18].

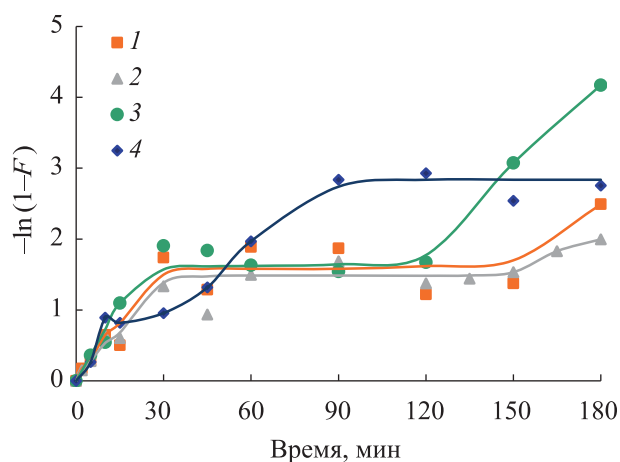
Сорбция цезия природным клиноптилолитом протекает в две стадии. Кажущиеся константы скорости сорбции на 1-й стадии для Кл и модифицированных образцов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) отличаются в ~2 раза ( $\gamma_1 = 0.065 \pm 0.007$ ,  $0.056 \pm 0.005$  и  $0.030 \pm 0.011$  соответственно). Очевидно, что при сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л для природных и модифицированных образцов клиноптилолита наблюдается различие в механизмах сорбции цезия.

При сорбции стронция сорбентом НКФ-Кл кинетические зависимости также указывают на трехстадийность процесса и отличаются от зависимостей для Кл. На начальной стадии скорости сорбции стронция сорбентами Кл и НКФ-Кл сопоставимы в пределах погрешности определения. Кажущаяся

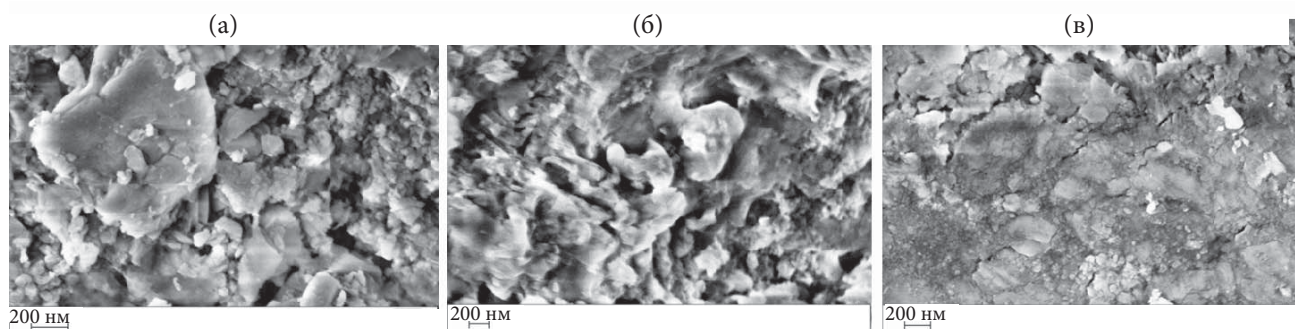
константа скорости сорбции стронция НКФ-Кл из водопроводной воды на третьей стадии сопоставима с константами сорбции цезия на этой стадии из водопроводной воды. Для сорбента Кл 3-я стадия сорбции стронция отсутствует.

**Влияния состава раствора на кинетику сорбции.** Кинетические зависимости сорбции цезия из растворов различного состава сорбентом НКФ-Кл представлены на рис. 3. В табл. 2 приведены кажущиеся константы скорости сорбции цезия. При сорбции из раствора 0.1 М CaCl<sub>2</sub> + 0.01 М NaCl малое количество экспериментальных точек на 3-й стадии кинетической кривой не позволяет определить погрешность константы скорости сорбции.

Установлено, что для всех типов рассматриваемых растворов (водопроводная вода, раствор 0.01 М NaCl + 0.1 М CaCl<sub>2</sub> и раствор 0.01 М NaCl) сорбция цезия протекает в три стадии. Выявлено влияние состава раствора на константу скорости сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл на первой и тре-

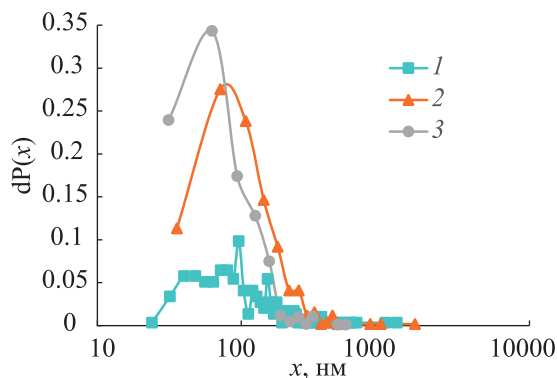


**Рис. 3.** Кинетические кривые сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл из растворов разного состава: 1 – 0.1 М CaCl<sub>2</sub> + 0.01 М NaCl, 2 – 0.01 М NaCl, 3 – водопроводная вода, 4 – 0.01 М NaCl + 5 × 10<sup>-5</sup> М Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Скорость перемешивания 180 об/мин, концентрация цезия 100 мг/л.



**Рис. 4.** Текстура поверхности образцов сорбента НКФ-Кл (Са-форма): исходный образец (а), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (б) и 100 мг/л (в).

твѐй стадии (рис. 3). Длительность 1-й стадии сорбции для всех растворов (кроме раствора, содержащего  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) одинакова и составляет 30 мин. Константы скорости сорбции на первой стадии в растворах разного состава отличаются и составляют для водопроводной воды, раствора 0.1 М  $\text{CaCl}_2 + 0.01$  М  $\text{NaCl}$  и 0.01 М  $\text{NaCl}$  соответственно,  $\text{мин}^{-1}$ :  $0.065 \pm 0.007$ ,  $0.054 \pm 0.011$  и  $0.046 \pm 0.007$ . Длительность второй и третьей стадии различаются. Очевидно, что компоненты раствора (натрий, кальций и железо) принимают участие в процессе сорбции. Введение кальция в раствор приводит к увеличению константы скорости сорбции цезия на 1-й и 3-й стадии. Введение железа(III) в раствор увеличивает константу скорости сорбции на 1-й и 3-й стадии, а также существенно сокращает длительность 2-й стадии. Наибольший синергический эффект кальция и железа наблюдается при сорбции из водопроводной воды. Константа скорости сорбции цезия на третьей стадии составляет  $0.042 \pm 0.007 \text{ мин}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл (Са-форма): исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

Таким образом, кальций не подавляет сорбцию цезия как конкурирующий катион, а оказывает положительное влияние, ускоряя процесс сорбции. Более высокая концентрация железа, чем в водопроводной воде, ускоряет первую стадию сорбции, сокращает длительность второй стадии, ускоряет 3-ю стадию. Стимулирующее влияние кальция и железа может проявляться только в случае формирования с их участием в процессе сорбции новых фаз, обладающих меньшей растворимостью, чем фаза смешанного ферроцианида никеля-калия. В случае формирования новых ферроцианидных фаз должна изменяться текстура поверхности и пористость сорбентов.

**Текстура сорбентов.** На рис. 4 приведены электронные снимки образцов сорбентов НКФ-Кл (Са-форма) после сорбции цезия из растворов с различной концентрацией. СЭМ показывают, что при сорбции цезия происходит изменение текстуры поверхности. На рис. 5 представлены распределения частиц сорбента НКФ-Кл (Са-форма) до и после сорбции цезия из растворов с различной концентрацией цезия по размеру.

Для ненасыщенного образца наблюдается полимодальное распределение частиц внешней поверхности с модами 40–48, 72–96 и 152 нм. Частицы имеют неправильную форму. Максимальный размер частиц, формирующих поверхность, достигает 1200 нм. При сорбции цезия происходит изменение текстуры поверхности. При концентрации цезия в растворе 0.01 мг/л происходит укрупнение мелких частиц с ростом доли частиц размером 40–320 нм. Распределение частиц становится мономодальным с модой 72 нм. При этом максимальный размер частиц составил 1600 нм. Так как преимущественно

Таблица 3. Параметры пористой структуры сорбентов

Сорбент	Метод ВЖН ( по десорбции азота)			Метод БЭТ	Метод V-T		
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Площадь микропор, м <sup>2</sup> /г
Кл	31.8±1.6	0.082±0.008	3.7±0.4	21±1	(2.0±0.2)×10 <sup>-3</sup>	4.4±0.2	16.1±0.8
Кл (0.01 мг/л)	33.1±1.7	0.079±0.008	3.7±0.4	23±1	(3.0±0.3)×10 <sup>-3</sup>	5.9±0.3	16.8±0.8
Кл (100 мг/л)	30.6±1.5	0.071±0.007	3.7±0.4	22±1	(4.0±0.4) 10 <sup>-3</sup>	7.1±0.4	14.8±0.8
НКФ-Кл	26.9±1.3	0.059±0.006	4.0±0.4	56±2	(1.9±0.2)×10 <sup>-2</sup>	37.2±1.9	19.0±0.9
НКФ-Кл (0.01 мг/л)	50.7±2.5	0.115±0.012	3.7±0.4	66±3	(1.4±0.1)×10 <sup>-2</sup>	27.3±1.4	38.9±2.0
НКФ-Кл (100 мг/л)	53.1±2.6	0.132±0.013	3.7±0.4	59±3	(9.0±0.9)×10 <sup>-3</sup>	16.7±0.8	42.5±2.0
НКФ-Кл (Са-форма)	29.2±1.5	0.056±0.006	4.0±0.4	65±3	(2.5±0.3)×10 <sup>-2</sup>	46.0±2.3	18.7±0.9
НКФ-Кл (Са-форма, 0.01 мг/л)	47.4±2.4	0.095±0.010	3.7±0.4	52.1±2.6	(5.0±0.5)×10 <sup>-2</sup>	8.1±0.4	44.1±2.2
НКФ-Кл (Са-форма, 100 мг/л)	52.0±2.6	0.121±0.012	3.7±0.4	57.4±2.9	(5.0±0.5)×10 <sup>-2</sup>	9.2±0.5	48.2±2.4

внешняя поверхность клиноптилолита покрыта ферроцианидной фазой, то очевидно, что преобразование с укрупнением частиц претерпевает ферроцианидная фаза сорбента. Для образца, насыщенного цезием из раствора с концентрацией сорбата 100 мг/л, распределение частиц внешней поверхности также является мономодальным с модой 62.5 нм, однако происходит уменьшение среднего размера частиц, максимальный размер частиц, формирующих поверхность, составил 530 нм. Уменьшение моды частиц поверхности для образцов насыщенных из растворов с концентрацией 100 мг/л может происходить за счет образования новых зародышевых частиц на поверхности существующих в результате осаждения новой цезийсодержащей ферроцианидной фазы и зарастания поверхности сорбента этой фазой.

Закономерности преобразования текстуры поверхности сорбента НКФ-Кл при сорбции цезия и стронция схожи. Внешняя поверхность сорбента НКФ-Кл имеет иерархическую структуру и сформирована частицами, близкими к кубической форме. На рис. 6 приведены электронные снимки образцов сорбента НКФ-Кл после сорбции стронция из растворов с различной концентрацией. На рис. 7 показано распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл до и после сорбции по размеру.

Распределение частиц образца сорбента НКФ-Кл по размеру является полимодальным с модами 91, 127–145 и 182 нм. Максимальный размер частиц 800 нм. Насыщение стронцием сорбента из раствора с концентрацией стронция 0.01 мг/л приводит к

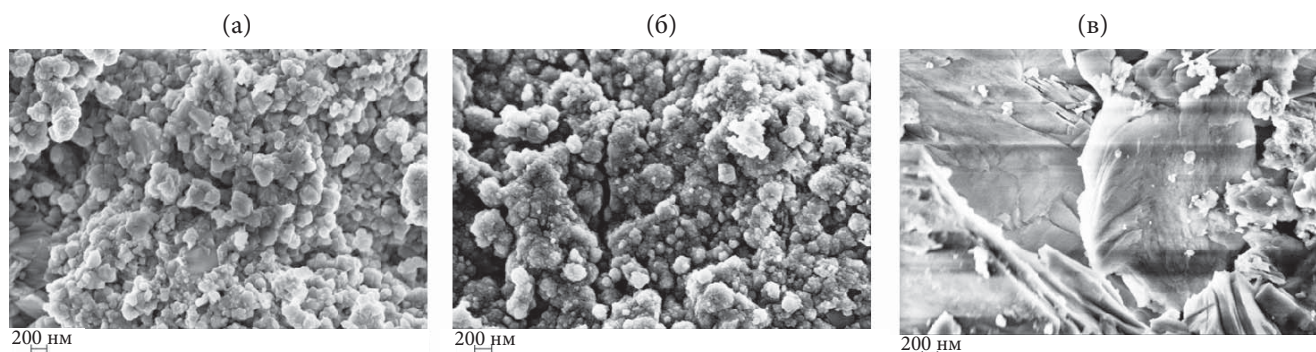


Рис. 6. Текстура поверхности образцов сорбента НКФ-Кл: исходный (а), насыщенный стронцием из растворов с концентрацией стронция 0.01 мг/л (б) и 100 мг/л (в).

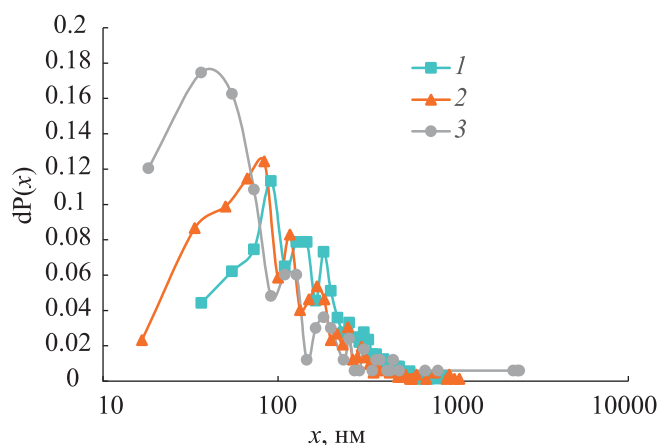


Рис. 7. Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл по размерам: исходный образец (1), насыщенный стронцием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

изменению текстуры поверхности, частицы становятся более округлыми, моды распределения равны 83, 117, 167 нм. Эти значения близки к модам для ненасыщенного образца. Максимальный размер частиц увеличивается до 1080 нм. При насыщении стронцием образца из раствора с концентрацией стронция 100 мг/л поверхность плотно заросла новой стронцийсодержащей ферроцианидной фазой. Повышение концентрации стронция в растворе приводит к увеличению размера частиц, формирующих внешнюю поверхность сорбента. Основная доля внешней поверхности сформирована частицами с размером 1.1–1.9 мкм. При этом на внешней поверхности можно выделить более мелкие частицы. Моды их распределения составляют 36, 109 и 182 нм. Очевидно, что это вновь образованные частицы.

На рис. 8 представлены распределения частиц внешней поверхности образцов сорбента НКФ-Кл до и после сорбции цезия по размерам. Распределение частиц поверхности образца НКФ-Кл является полимодальным с модами 57, 86, 114 и 143 нм. Максимальный размер частиц 600 нм. При сорбции цезия из растворов с концентрацией 0.01 мг/л частицы имеют максимальный размер 133 нм. Распределение становится мономодальным, происходит уменьшение среднего размера частиц, мода составляет 21 нм. Для образца, насыщенного цезием из раствора с концентрацией сорбата 100 мг/л, распределение также мономодально с модой 67 нм. Максимальный размер частиц 1330 нм.

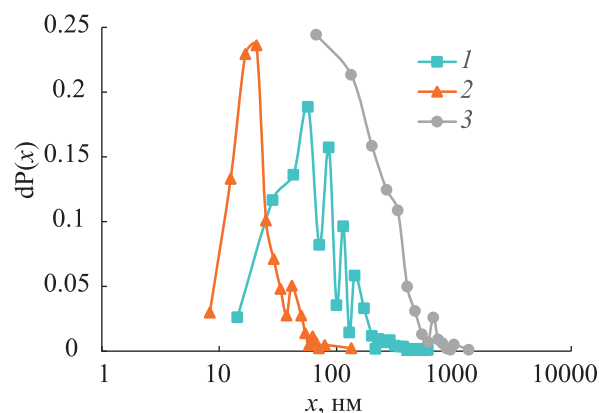


Рис. 8. Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл: исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

**Пористость сорбентов.** На рис. 9 представлены распределения пор сорбентов Кл, НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) до и после сорбции цезия по размерам. Можно увидеть отличия в пористости исходных и насыщенных цезием при разных концентрациях модифицированных ферроцианидами образцов сорбентов. У природного клиноптилолита изменения пористости в процессе сорбции цезия не происходит, что может говорить об ионообменном механизме его поглощения. В табл. 3 приведены параметры пористой структуры сорбентов.

Представленные на рис. 9 распределения пор по объему для сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (кальциевая форма) схожи. Исходные сорбенты имеют распределение пор с модой 3.9 нм. Наблюдается различие в динамике изменения распределений при насыщении сорбентов цезием из растворов с концентрацией 0.01 и 100 мг/л. При сорбции цезия сорбентами НКФ-Кл и НКФ-Кл (кальциевая форма) из растворов с концентрацией 0.01 мг/л происходит увеличение объема пор размерами 3.7–4.2 и 4.7–100 нм, уменьшается объем макропор размером более 120 нм. Такое изменение пористости может говорить о химическом преобразовании внешней поверхности сорбентов с участием макропор, приводящем к формированию фаз, обладающих другой пористостью.

При сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л уменьшается объем пор размером 3.7–4.8 и 120 нм. Оценить изменение объема более крупных пор не представляется возможным. При

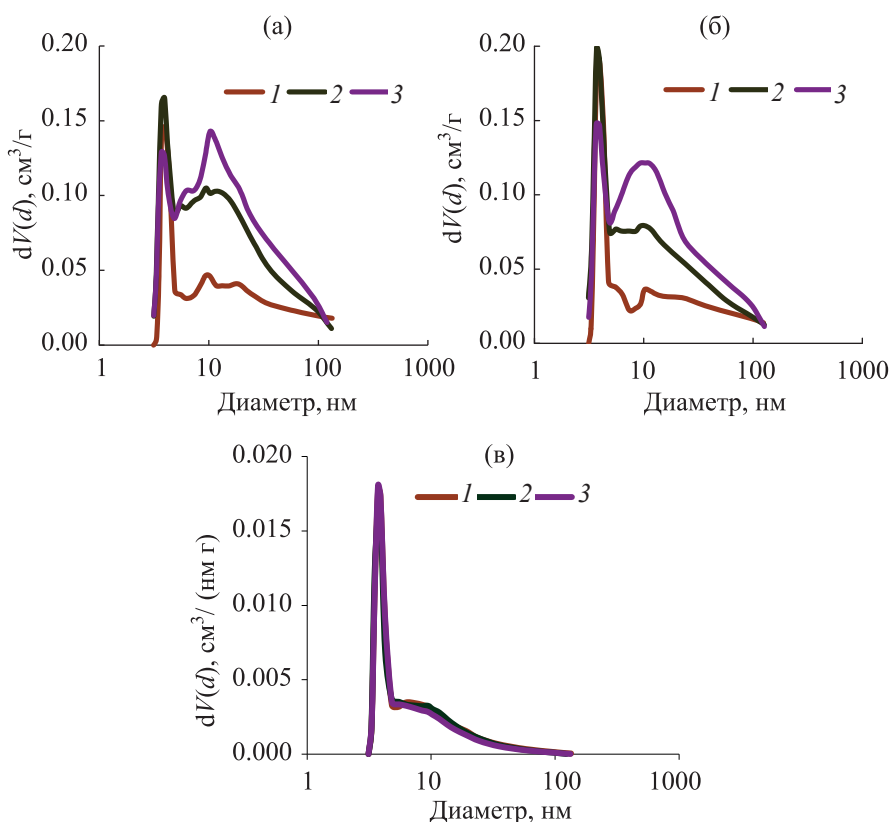


Рис. 9. Дифференциальные зависимости объема пор сорбентов НКФ-Кл (а), НКФ-Кл (Са- форма) (б), клиноптилолит (в) от их диаметра: исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

этом объем пор диаметром 5–120 нм еще больше увеличивается по сравнению с сорбцией из растворов с концентрацией цезия 0.01 мг/л. При насыщении сорбентов цезием из растворов с концентрацией 100 мг/л распределение пор становится бимодальным. Вторая мода соответствует диаметру пор 10 нм. Таким образом, при сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л продолжается химическое преобразование ферроцианидной фазы на внешней поверхности и поверхности макропор. Преобразование протекает более глубоко, чем из растворов с концентрацией 0.01 мг/л. Но при этом наблюдается и другой процесс, характерный только для данной области концентраций цезия в растворе, протекающий в мелких мезопорах размером 3.7–4.8 нм и микропорах сорбента и приводящий к уменьшению их объема и поверхности. Таким процессом может являться осаждение новых смешанных ферроцианидных фаз в условиях создания пересыщения в мезо- и микропорах сорбентов. На-

более ярко этот процесс наблюдается для сорбента НКФ-Кл (Са-форма).

На рис. 10 представлены распределения пор сорбентов НКФ-Кл и Кл до и после сорбции стронция по размерам. Можно увидеть отличия в распределении пор для исходных и насыщенных стронцием при разных концентрациях сорбентов. Сорбент НКФ-Кл имеет распределение пор с модой 3.5 нм. Распределения пор образцов сорбента, насыщенных при концентрациях стронция 0.01 и 100 мг/л, близки друг к другу. При сорбции стронция из растворов с концентрацией 0.01 и 100 мг/л происходит увеличение объема пор размерами 3.5–4.8 и 5.5–120 нм. Оценить изменение объема более крупных пор не представляется возможным. В результате сорбции стронция происходит увеличение удельной поверхности почти в 3 раза, тогда как при сорбции цезия – только в 2 раза, уменьшение объема и площади микропор, сопровождающееся значительным ростом доступной поверхности с 19.1



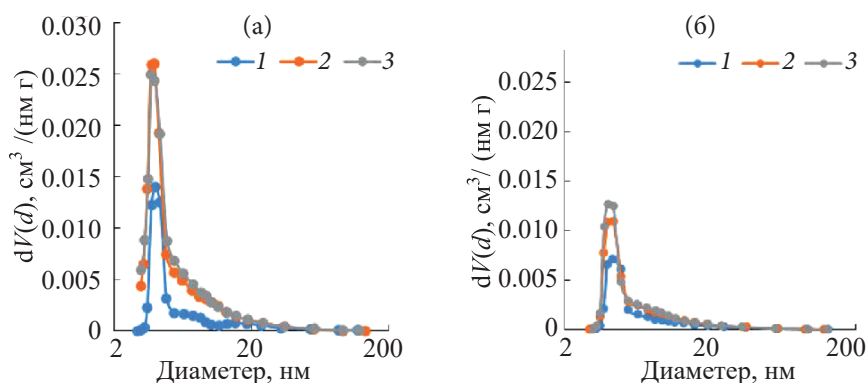


Рис. 10. Дифференциальные зависимости объема пор сорбентов НКФ-Кл (а), Кл (б) от их диаметра: исходный образец (1), насыщенный стронцием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

до 64.5 м<sup>2</sup>/г. Установленные закономерности изменения пористости сорбента НКФ-Кл при сорбции стронция аналогичны закономерностям описанным при сорбции цезия. Но наблюдаются и отличия. Очевидно, что химическое преобразование ферроцианидной фазы на внешней поверхности и в макропорах протекает более глубоко и приводит к появлению большего количества преобразованной фазы и существенному увеличению удельной поверхности сорбента при сорбции стронция. Объяснением этого может быть большее сходство кальция и стронция по свойствам, что играет роль при химическом преобразовании. А вот осаждение новой фазы с участием стронция происходит только в микропорах сорбента и не затрагивает мелкие мезопоры сорбента размером 3.7–4.8 нм, как при сорбции цезия. Можно предположить, что при сорбции стронция количество осаждающейся фазы будет меньше, чем при сорбции цезия, и вследствие этого она осаждается только в микропорах.

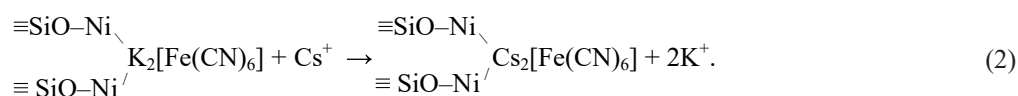
При сорбции стронция клиноптилолитом также наблюдаются некоторые отличия в пористости сорбентов, тогда как при сорбции цезия они полностью отсутствовали. Происходит незначительное увеличение удельной поверхности, уменьшение объема и площади микропор. Эти изменения наблюдаются при сорбции стронция из растворов с концентрацией 0.01 мг/л, и увеличение концентрации стронция не приводит к дальнейшему усилению процесса. Осаждение в микропорах сульфата или карбоната стронция при сорбции стронция из водопроводной воды в данной области концентраций невозможно вследствие не достижения произведения растворимости сульфата стронция

PP(SrSO<sub>4</sub>) = 3.2×10<sup>-7</sup> [20] и отсутствия карбонат-ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в питьевой воде. Количественные изменения удельной поверхности, объема и площади микропор при сорбции стронция Кл несопоставимы с изменениями, происходящими при сорбции стронция НКФ-Кл, что говорит о различии в механизмах сорбции.

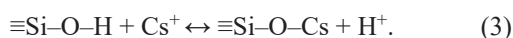
**Механизмы сорбции цезия и стронция.** С учетом всех полученных результатов можно предположить, что на первой стадии происходит параллельное протекание ионообменной сорбции цезия ферроцианидной фазой [реакция (1)] и клиноптилолитом [реакция (2)], завершающееся переходом ионного обмена на ферроцианиде в гетерогенную ионообменную реакцию (ГИОР) с участием компонентов раствора и химическим преобразованием поверхности [реакции (3), (4)]. Протекание ГИОР на ферроцианидах при сорбции ионов металлов многократно подтверждено.

Ранее было показано, что при синтезе ферроцианидная фаза покрывает поверхность клиноптилолита не полностью, есть доступ к силанольным группам, изолированным и связанным водородными связями [21]. При поверхностном модифицировании клиноптилолита силанольные группы Si–O–H преобразуются в ферроцианидные центры, селективные к цезию. Такое преобразование существенно повышает селективность поверхностно-модифицированного образца и приводит к более высоким коэффициентам разделения цезия и натрия.

Ион цезия легко обменивается на ион калия в смешанном ферроцианиде никеля-калия:



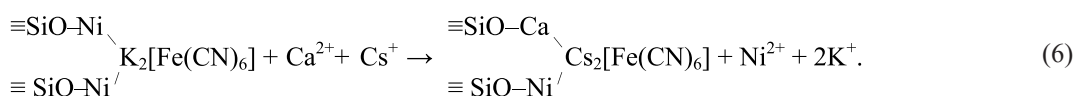
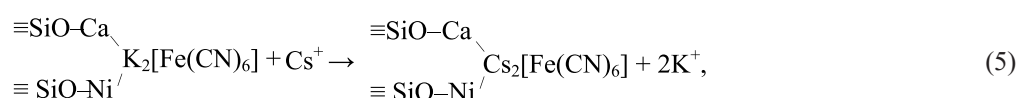
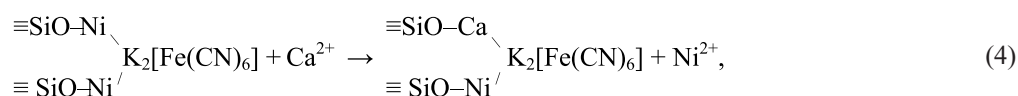
Для природного клиноптилолита характерно протекание реакции (2)



Ранее нами было показано, что присутствие натрия в растворе в концентрационном диапазоне от  $1.3 \cdot 10^{-4}$  до 2.7 моль/л [21] и кальция от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до 1.0 моль/л [14] подавляет сорбцию цезия клиноп-

тилолитом вследствие конкуренции в сорбционном процессе.

Для сорбента НКФ-Кл в растворах, содержащих кальций, происходит твердофазное замещение никеля кальцием с последующей сорбцией цезия по реакциям (3) и (4) или брутто-реакции (5) в случае параллельного протекания реакций (3) и (4):

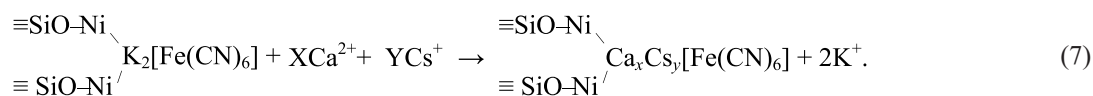


В случае сорбции стронция могут протекать аналогичные реакции. В работе [22] показано, что у смешанных ферроцианидов меди на основе глинистых минералов увеличивается емкость по стронцию по сравнению с нормальными ферроцианидами, что говорит о дополнительном обмене калия на стронций. При этом в растворах после сорбции обнаружено присутствие ионов-модификаторов Э(II), что говорит об их возможном замещении стронцием. В работе [23] было показано, что часть Э(II) удерживается

в ферроцианиде слабее за счет неравноценной связи между атомами тяжелого металла Э(II) и группой  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и может быть вытеснена при сорбции.

Очевидно, что реакция (3) протекает также при получении кальциевой формы НКФ-Кл. Тогда реакция (4) протекает при сорбции цезия НКФ-Кл (Са-форма).

Протекание реакции (6) при сорбции цезия маловероятно, хотя в литературе описан ионный обмен в смешанных ферроцианидах одновалентных катионов Э(I) на кальций [24].



В случае протекания реакции (6) при сорбции  $\text{Cs}^+$  сорбентом НКФ-Кл кальций выступал бы конкурентом при сорбции и уменьшал бы сорбционную емкость по цезию. В случае сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) в присутствии кальция в растворе наблюдается увеличение коэффициента распределения цезия и статической обменной емкости [15, 25].

Вторая стадия сорбции может быть описана как диффузия цезия к мелким мезопорам и микропорам,

стронция – к микропорам. Третья стадия сорбции отсутствует у клиноптилолита и характерна только для поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов, причем константы скорости сорбции на этой стадии близки для цезия и стронция. Предположительно третья стадия – осаждение в микропорах и мелких мезопорах порах сорбентов новых смешанных ферроцианидных фаз сложного состава, включающих несколько ионов (4 связи ферроцианид-иона могут быть заняты 3–4 различ-

ными ионами). Для таких ферроцианидов растворимость ниже, чем для нормальных и смешанных ферроцианидов никеля-калия [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики сорбции цезия и стронция ферроцианидными сорбентами на основе клиноптилолита НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из растворов различного состава с концентрацией 100 мг/л показало, что сорбция может быть описана как трехстадийный процесс. Сопоставление результатов кинетических экспериментов, изменения текстуры внешней поверхности и пористости сорбентов при сорбции цезия и стронция позволяет предположить, что на первой стадии происходит сорбция цезия и стронция ферроцианидной фазой, расположенной на внешней поверхности и в макропорах сорбентов диаметром  $\geq 120$  нм, сопровождающаяся химическим преобразованием фазы и уменьшением объема макропор. При этом макропоры преобразуются в мезопоры диаметром более 4.8 нм и их объем увеличивается. На второй стадии происходит диффузия цезия и стронция в глубь гранулы сорбента. При достижении цезием мелких мезопор и микропор, стронцием – микропор наступает третья стадия сорбции, которая может быть связана с поглощением цезия и стронция за счет осаждения новых ферроцианидных фаз сложного состава с участием компонентом раствора. Третья стадия приводит к уменьшению объема и поверхности мелких мезопор и микропор. В результате протекающих при сорбции цезия и стронция процессов происходит изменение текстуры поверхности, рост удельной поверхности образцов, увеличение объема мезопор размером 5.5–120 нм, уменьшение объема и площади микропор. Количество образующейся фазы, ее пористость зависят от концентрации в растворе и степени его пересыщения по формирующейся ферроцианидной фазе. Более значительное увеличение удельной поверхности наблюдается при сорбции стронция, более существенное уменьшение объема и площади микропор – при сорбции цезия, что может говорить об осаждении при сорбции цезия большего количества фазы смешанных ферроцианидов в микропорах сорбента.

Реализация ГИОР и осаждения с участием компонентов растворов может являться объяснением

высокой емкости поверхностно-модифицированных ферроцианидами алюмосиликатов по цезию и стронцию.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания (проект № FEUZ-2020-0060).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronina A.V., Kutergin A.S., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Nikiforov A.F. // Impact of Cesium on Plants and the Environment / Eds D.K. Gupta, C. Walther. Springer, 2016. P. 231–252.
2. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Gupta D.K. // Strontium Contamination in the Environment / Eds P. Pathak, D.K. Gupta. Springer, 2019.
3. Чернявская Н.Б., Константинович А.А., Андреева Н.П., Воробьева Г.Е., Скрипак И.Я. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 3. С. 441–414.
4. Ратько А.И., Панасюгин А.С. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 1. С. 66–68.
5. Dyer A., Chimedtsogzol A., Campbell L., Williams G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. Vol. 95. P. 172–175.
6. Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 6. С. 949–959.
7. Никашина В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 2. С. 227–240.
8. Senyavin M.M., Nikashina V.A., Novikova V.A., Gradev G.D., Stefanova I.G., Avramova A.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 130, N 2. P. 293–298.
9. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75, N 25. P. 3846–3855.
10. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45–63.
11. Weisz P.B. // ChemTech. 1973. Vol. 3. P. 498.
12. Chen N.Y., Degnan T.F., Jr., Smith C.M. Molecular Transport and Reaction in Zeolites. Design and Application of Shape-Selective Catalysis. New York: VCH, 1994. 328 p.
13. Курмашева Д.М. Адсорбция и процессы переноса

- молекул воды в пористых и мелкодисперсных средах: Дис. к.ф.-м.н. М., 2015. 112 с.
14. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulyaeva I.O., Sanin P.Yu., Semenishchev V.S., Afonin Yu.D.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 5. P. 446–452.
  15. *Orlov P.A., Voronina A.V., Blinova M.O., Yakovlev G.A., Semenishchev V.S.* // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1886. Paper 020058 (1–7).
  16. *Санин П.Ю., Блинова М.О., Воронина А.В.* // Тез. докл. VII Междунар. научно-практической конф. «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития». Павлодар: Дом печати, 2016. С. 27–28.
  17. *Блинова М.О.* Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий: Автореф. дис. к.х.н. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т, 2017. 24 с.
  18. *Voronina A.V., Orlov P.A., Mashkovtsev M.A., Semenishchev V.S.* // AIP Conf. Proc. 2015. Vol. 2018. Paper 020112.
  19. *Blinova M.O., Voronina A.V., Semenishchev V.S.* // AIP Conf. Proc. 2015. Vol. 2018. Paper 020011.
  20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 346 с.
  21. *Voronina A.V., Gorbunova T.V., Semenishchev V.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 312, N 2. P. 241–254.
  22. *Петрова М.А., Флауерс А.Дж., Крип И.М., Шимчук Т.В., Петрушка И.М.* // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 5. С. 434–438.
  23. *Ионный обмен: сб. работ / Под ред. М.М. Сенявина.* М.: Наука, 1981. 270 с.
  24. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
  25. *Воронина А.В., Куляева И.О., Гунта Д.К.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 35–40.