

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ
АЛЮМОСИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2016 г. П. С. Гордиенко^{*,**}, И. А. Шабалин^{*}, С. Б. Ярусова^{*,**},
А. П. Супонина^{*}, И. Г. Жевтун^{*,**}

^{*} Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

^{**} Владивостокский государственный университет экономики и сервиса

E-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2015 г.

Представлены данные по сорбционным свойствам синтетических наноструктурированных алюмосиликатов кальция (АСК) с соотношением Al:Si, равным 2:2, 2:6, 2:10, полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Проведен анализ изотерм сорбции ионов Cs^+ из водных растворов с концентрацией Cs^+ от 0.2 до 6.0 ммоль л⁻¹. Определены максимальная сорбционная емкость АСК, константы Ленгмюра. Получены данные по кинетике, определена энергия активации катионного обмена при сорбции ионов Cs^+ . Установлено влияние солевого фона (1% KCl + 6% NaCl) на значения коэффициентов межфазного распределения (K_d) и степень извлечения ионов Cs^+ .

Ключевые слова: синтетический алюмосиликат кальция, сорбция, ионы цезия, сорбционная емкость, кинетика сорбции.

DOI: 10.7868/S0044453716100125

К наиболее опасным и распространенным радионуклидам в экологических объектах относятся долгоживущие изотопы ^{134}Cs и ^{137}Cs с периодом полураспада, равным 2.06 года и 30 лет соответственно. Радиационное загрязнение радионуклидами цезия происходит в результате как ядерных испытаний, так и аварий на атомных станциях и на предприятиях, связанных с переработкой и захоронением радиоактивных отходов. В 1950 г., когда в реку Течу на Южном Урале с предприятия “Маяк” было сброшено радиоактивных отходов с активностью по ^{137}Cs в пределах 12.4×10^{15} Бк, следует считать началом ведения учета крупных аварий на предприятиях атомной энергетики. В 1957 г. в результате теплового взрыва хранилища радиоактивных отходов в том же регионе в атмосферу было выброшено радионуклидов с суммарной активностью 0.2×10^{15} Бк по ^{137}Cs , а в Великобритании при аварии на реакторе в Уиндскайле – 46×10^{12} Бк [1]. При катастрофах на атомных электростанциях Чернобыльской и Фукусима-1 на долю радиоактивного заражения по изотопу ^{137}Cs приходится суммарная активность более 500×10^{15} Бк. Радионуклидами ^{137}Cs заражены и территории, где проводились подземные атомные взрывы, как для военных, так и для “мирных” целей.

Цезий – очень активный химический элемент, в воде находится преимущественно в ионной форме, легко аккумулируется в растениях, а его накопление в организмах животных и человека приводит к радиационным поражениям и к лучевой болезни. Эффективное средство для удаления из среды обитания радионуклидов цезия – его связывание в нерастворимые в воде соединения. При всем разнообразии существующих сорбентов, применяемых для сорбции и извлечения из растворов радионуклидов цезия в динамических и статических методах, продолжается поиск и исследование новых сорбционных материалов, способов увеличения их сорбционной емкости, улучшения кинетических показателей, увеличения коэффициента межфазного распределения извлекаемых радионуклидов. Одна из групп сорбентов, привлекающих внимание исследователей, – природные, синтетические и модифицированные алюмосиликаты [2–13].

Для алюмосиликатов характерно изменение структуры и свойств в зависимости от природы катионов, от соотношения Al : Si и кристаллизационной воды в их составе при заданных условиях синтеза, поэтому представляет как научный, так и практический интерес исследование влияния перечисленных параметров на их функциональные свойства. Следует отметить, что в большинстве работ исследуются природные или син-

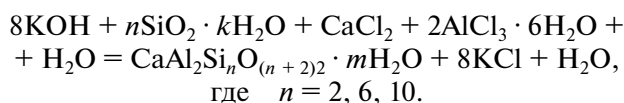
тетические алюмосиликаты определенного состава. Исследований, где подробно рассматривается многокомпонентная система, в которой получены данные соединения, в частности, влияющие соотношения Al : Si, на их физико-химические свойства, сравнительно немного.

Важным прикладным аспектом проводимого исследования является и тот факт, что исходные соединения, используемые для синтеза алюмосиликатов кальция (например, хлорид кальция, аморфный кремнезем), зачастую входят в состав различных техногенных отходов. С этой точки зрения, детальное исследование взаимосвязи соотношения исходных компонентов при синтезе с физико-химическими свойствами получаемых соединений позволит оптимизировать функциональные свойства конечного продукта. Цель данной работы — изучение состава, структуры, морфологии, сорбционных свойств алюмосиликатов кальция (АСК) с различным соотношением Al : Si (2 : 2; 2 : 6; 2 : 10), полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{—AlCl}_3\text{—KOH—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, по отношению к ионам Cs^+ из водных растворов карбоната цезия без солевого фона и из растворов с солевым фоном (1% KCl + 6% NaCl).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликатов кальция

В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов кальция с заданными соотношениями Al : Si, равными 2 : 2; 2 : 6; 2 : 10, использовали следующие реагенты: хлорид кальция CaCl_2 квалификации “ч.”, хлорид алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч.”, диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “ч.” и гидроксид калия KOH квалификации “ч.д.а.”. Исходные компоненты взяты (относительно предполагаемого состава безводного конечного продукта) в стехиометрическом соотношении, соответствующем получению алюмосиликатов состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (I); $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (II); $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (III), согласно химической реакции:



Навеску гидроксида калия растворяли в дистиллированной воде, в полученный раствор, нагретый до 85–95°C, вносили рассчитанное количество диоксида кремния и выдерживали при постоянном перемешивании до его полного растворения (раствор I). В отдельном объеме готовили растворы CaCl_2 и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые затем смешивали с раствором I. При сливании раствор активно перемешивали и поддерживали температуру в пределах 85–95°C. В результате

химической реакции образуется объемный осадок белого цвета. Следует отметить, что уплотнение осадка после синтеза резко замедляется с увеличением содержания SiO_2 в исходной системе. Полученные осадки промывали горячей дистиллированной водой, промывание считали законченным по отрицательной реакции на хлор-ионы в промывных водах. Осадки отделяли фильтрованием с помощью водоструйного насоса, снабженного воронкой Бюхнера, через фильтр “белая лента”. Промытые осадки сушили при 105–110°C в сушильном шкафу в течение 3 сут и хранили в эксикаторе, заполненном подготовленным силикагелем.

Химическое модифицирование алюмосиликатов кальция

Для всех алюмосиликатов характерно химическое модифицирование, связанное с катионным обменом, как в процессе их синтеза, так и при последующей обработке в расплавах или растворах солей при различных температурах. В исследуемой многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{—AlCl}_3\text{—KOH—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ предварительно были получены соли поликремневой кислоты с заданным соотношением KOH/SiO₂ с последующим их смешиванием с растворами хлоридов кальция и алюминия. В результате катионного обмена в системе устанавливается термодинамическое равновесие, определяемое изменением свободной энергии Гиббса, которое равно разности энергий катионов, взаимодействующих с отрицательно заряженным каркасом образовавшегося алюмосиликата, и энергий их гидратации в растворе и алюмосиликате [14].

Эксперименты по сорбции ионов Cs⁺

Раствор соли цезия готовили растворением навески Cs_2CO_3 марки “ч.д.а.” в дистиллированной воде. Из полученного раствора с концентрацией ионов Cs^+ 54.5 ммоль л⁻¹ разбавлением готовили серию исходных водных растворов в интервале концентраций ионов Cs^+ 0.2–6.0 ммоль л⁻¹. Сорбцию ионов Cs^+ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз T : Ж, равном 1 : 1000, и температуре 20°C в течение 3 ч. Для исследования влияния солевого фона на сорбцию ионов цезия подготовленные навески сорбента с водными растворами Cs^+ без солевого фона и на смешанном солевом фоне (1% KCl (“х.ч.”) + 6% NaCl (“х.ч.”)) перемешивали в течение 3 ч. Эксперименты проводили при различном соотношении твердой и жидкой фаз (1 : 40; 1 : 100; 1 : 400; 1 : 1000 и 1 : 2000). Перемешивание проводили с использованием магнитной мешалки. Раствор отделяли от твердой фазы фильтрова-

нием через бумажный фильтр “белая лента” и определяли в фильтрате концентрацию ионов цезия и калия. В каждой серии опытов проводили контрольный опыт, когда в качестве нулевого раствора использовали дистиллированную воду с сорбентом.

Сорбционную емкость (A_c , ммоль $г^{-1}$) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} V, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль $л^{-1}$; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, ммоль $л^{-1}$; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г. Степень извлечения ионов Cs^+ из раствора рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_p)}{C_{исх}} \times 100\%. \quad (2)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d , мл $г^{-1}$) определяли следующим образом:

$$K_d = \frac{(C_{исх} - C_p)V}{C_p m}. \quad (3)$$

Для опытов по кинетике были взяты образцы АСК с соотношением Al : Si, равным 2:10. В серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором соли цезия с концентрацией ионов Cs^+ 1.19 ммоль $л^{-1}$ при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж, равном 1 : 1000, перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение: 1, 5, 10, 20, 60 мин (время фильтрации не учитывали) в условиях термостатирования при температурах 20, 40, 60°C. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от твердой фазы фильтрованием через фильтр “белая лента” и определяли концентрацию ионов Cs^+ .

Методы анализа

Для определения элементного состава АСК применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра EDX-800HS фирмы “Shimadzu” (Япония). Образцы для анализа растирали в агатовой ступке с мелкодисперсным тефлоном (2:1 по массе) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг. Время измерения – 200 с, источник возбуждения – рентгеновская трубка с родиевым анодом. Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$.

Содержание кристаллизационной (цеолитной) воды в полученных алюмосиликатах каль-

ция определяли по разности массы образца, высушенного до постоянного массы при 110°C, и массы после отжига до 900°C.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в $CuK\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. ИК-спектры образцов снимали в области 400–4000 $см^{-1}$ с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 при комнатной температуре. Образцы для регистрации растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложку из стекла KRS-5. Удельную поверхность образцов АСК определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбтомер-М”.

Изучение морфологических характеристик и элементного состава образцов в локальных объемах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific. Содержание ионов Cs^+ и K^+ в фильтра-тах после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом на дуолучевом спектрометре Solar 6 M (Thermo, США) по аналитическим линиям 852.1 и 766.5 нм соответственно. Предел обнаружения ионов Cs^+ в водных растворах составляет 0.01 мкг $мл^{-1}$, калия – 0.002 мкг $мл^{-1}$. Концентрацию ионов водорода во всех опытах контролировали с помощью рН-метра/иономера “Мультитест ИПЛ-102” со стеклянным электродом ЭСК-10601/7, стандартизированным по буферным растворам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика синтезированных алюмосиликатов калия (АСК)

Как упоминалось выше, исходные составы реагентов в системе $CaCl_2-AlCl_3-KOH-SiO_2-H_2O$ были взяты в стехиометрическом соотношении из расчета получения соответствующего алюмосиликата кальция: $CaAl_2Si_2O_8 \cdot mH_2O$ (I); $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot mH_2O$ (II), $CaAl_2Si_{10}O_{24} \cdot mH_2O$ (III). Количественное определение элементного состава полученных образцов показало следующие содержания элементов в полученных АСК, мас. % (моль):

АСК(I) – Si–31.4 (1.12); Al–29.3 (1.08);

Ca–22.5 (0.56); K–16.8 (0.43);

АСК(II) – Si–61.2 (2.18); Al–20.0 (0.74);

Ca–5.8 (0.14); K–13.0 (0.33);

АСК(III) – Si–63.1 (2.25); Al–12.7 (0.47);

Ca–8.2 (0.2); K–16.0 (0.41).

Из полученных данных следует, что отношение Al : Si в образцах соответствует заданному (2 : 2; 2 : 6; 2 : 10), но суммарное количество катионов – кальция и калия (их суммарный заряд) свидетельствует о том, что состав алюмосиликата кальция не является однофазным. В их составе могут быть как алюмосиликаты, так и силикаты кальция и алюминия. В составе АСК установлено наличие кристаллизационной воды: для АСК (I) – 3 молекулы H₂O, а для АСК (II) и АСК (III) – по 4 молекулы H₂O.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе полученных АСК установили наличие только рентгеноаморфных фаз. Из дифрактограмм следует, что межплоскостное расстояние *d* (Е) для алюмосиликатов изменяется в последовательности: I < II < III (3.2200 < 3.5344 < 3.5432). Это косвенно подтверждает образование соединений с различными параметрами кристаллической решетки в зависимости от соотношения Al:Si. На рентгенограммах образцов после их отжига при 920°C в течение 4 ч на фоне аморфного пика в диапазоне углов 15°–35° зарегистрированы пики, относящиеся к гидроксиду алюминия и к силикату алюминия Al₂SiO₅. После отжига образцов при 1100°C в течение 5–6 ч на рентгенограммах зарегистрированы пики, относящиеся к кристаллической фазе анортита (CaAl₂Si₂O₈) триклинной модификации (с параметрами кристаллической ячейки: *a* = 8.173; *b* = 12.869; *c* = 14.165; α = 93.113°; β = 115.913°; γ = 91.261°), и пики, относящиеся к фазе муллита (Al_{2.4}Si_{0.6}O_{4.8}) орторомбической модификации (с параметрами кристаллической ячейки: *a* = 7.583; *b* = 7.681; *c* = 2.6854; α = β = γ = 90°).

ИК-спектры исследуемых АСК характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в области 850–1100 см⁻¹, которые, согласно [15, 16], относятся к валентным колебаниям связей Si–O–Si и Al–O–Al, а низкочастотные полосы в области 450–600 см⁻¹ – к деформационным колебаниям связей Si–O–Si и Al–O–Si. С увеличением соотношения Si:Al в алюмосиликатах максимум пика поглощения [7, 18], отнесенного к валентному колебанию Si–O, смещается в область высоких частот: для АСК(I) – 1010.7 см⁻¹, АСК(II) – 1056.99 см⁻¹, АСК(III) – 1064.71 см⁻¹. Такое смещение может быть следствием увеличения энергии решетки алюмосиликатов кальция с увеличением соотношения Si:Al [17]. Наличие воды в АСК подтверждается довольно интенсивным пиком поглощения в области частот 3000–3800 см⁻¹, характерным для валентных колебаний с участи-

Таблица 1. Значения коэффициентов межфазного распределения K_d при различных соотношениях Т : Ж, степень извлечения ионов Cs⁺ АСК из растворов без солевого фона и из растворов с солевым фоном (1% KCl + 6% NaCl)

п/п	<i>m</i> , г	Т : Ж	<i>c</i> ₁ , ммоль л ⁻¹	K_d , мл г ⁻¹	α , %
Сорбент АСК (I)					
без солевого фона, <i>c</i> = 0.219					
1	0.5011	1 : 40	0.006	1427	97
2	0.2008	1 : 100	0.0133	1539	94
3	0.0502	1 : 400	0.058	1098	74
4	0.0200	1 : 1000	0.112	948	49
солевого фона, <i>c</i> = 0.266					
5	0.5038	1 : 40	0.205	12	23
6	0.2028	1 : 100	0.23	12	14
7	0.0509	1 : 400	0.255	16	4
8	0.0207	1 : 1000	0.262	13	2
9	0.0100	1 : 2000	0.262	28	0.4
Сорбент АСК (II)					
без солевого фона, <i>c</i> = 0.251					
1	0.5012	1 : 40	0.0015	6719	99.4
2	0.2029	1 : 100	0.0033	7497	98.7
3	0.0500	1 : 400	0.0074	13225	97
4	0.0212	1 : 1000	0.0233	9215	91
5	0.0100	1 : 2000	0.0516	7728	79
солевого фона, <i>c</i> = 0.251					
6	0.5000	1 : 40	0.113	49	55
7	0.2002	1 : 100	0.173	45	49
8	0.0503	1 : 400	0.223	50	10
9	0.0218	1 : 1000	0.232	75	7
10	0.0109	1 : 2000	0.240	86	4
Сорбент АСК(III)					
без солевого фона, <i>c</i> = 0.346					
1	0.5000	1 : 40	0.00145	9528	99.6
2	0.2000	1 : 100	0.0018	19380	99.5
3	0.0500	1 : 400	0.006	22810	98.3
4	0.0212	1 : 1000	0.017	18097	95.1
5	0.012	1 : 2000	0.0346	14988	90
солевого фона, <i>c</i> = 0.251					
6	0.5000	1 : 40	0.092	69.2	63
7	0.2000	1 : 100	0.162	55	35.5
8	0.0500	1 : 400	0.214	70	15
9	0.0210	1 : 1000	0.245	25	2.3
10	0.0100	1 : 2000	0.248	24	1.2

Обозначения: *m* – масса сорбента, *c* и *c*₁ – концентрация ионов Cs⁺ в растворе до и после сорбции, ммоль л⁻¹; α – степень извлечения ионов Cs⁺.

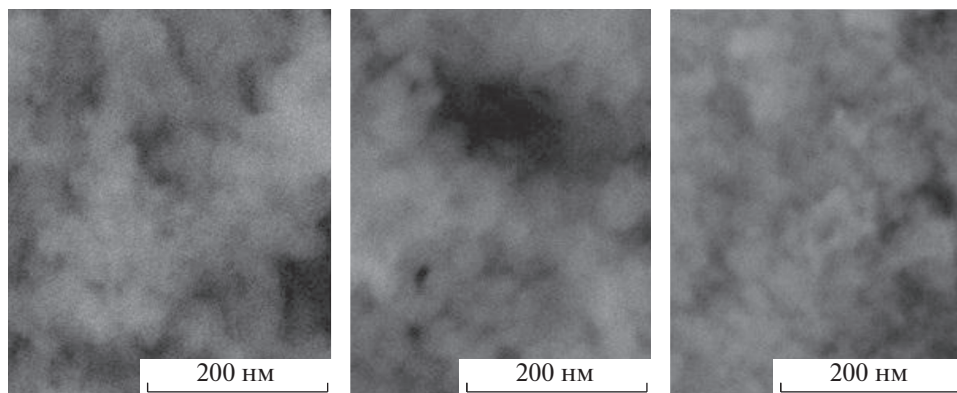


Рис. 1. Изображения микрочастиц образцов АСК, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с использованием приставки для сканирующей просвечивающей микроскопии.

ем атомов водорода [16]. Полосы поглощения в области 1600 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями воды.

Удельная поверхность исследуемых образцов АСК (I, II, III), определенная многоточечным методом БЭТ, составила 83 ± 5.0 ; 90 ± 5.0 и $121 \pm 5.0\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ соответственно, т.е. с увеличением соотношения Si:Al наблюдается рост удельной поверхности синтезированных соединений.

Согласно данным, полученным на электронном микроскопе высокого разрешения (рис. 1), морфологические особенности образцов аналогичны установленным для синтетического алюмосиликата калия [10, 13]. Все они представляют наноструктурированные образования, имеют многоуровневое пористое строение с размерами пор до сотен нм, а размер блоков до десятка нм.

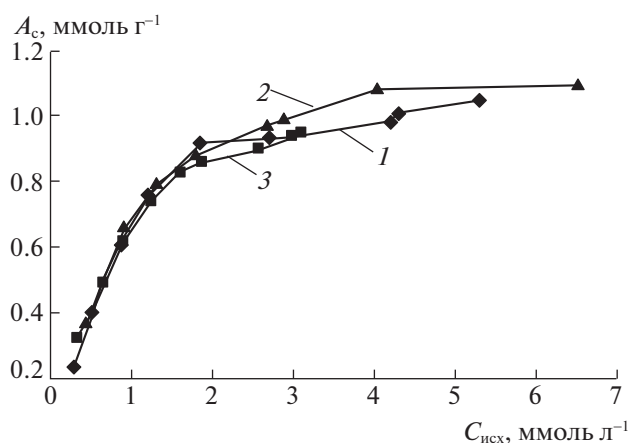


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cs^+ синтетическими алюмосиликатами: 1 – АСК (I), 2 – АСК (II), 3 – АСК (III).

Сорбция ионов цезия

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов Cs^+ образцами АСК(I), АСК(II), АСК(III).

Максимальные сорбционные емкости A_{max} в пределах ошибок измерения равны 1.05, 0.95 и 1.1 ммоль г^{-1} соответственно. Из зависимости сорбционной емкости образца A_c от исходной концентрации ионов цезия $C_{\text{исх}}$ по методике, изложенной в [10], рассчитана константа Ленгмюра K_d для представленных изотерм:

$$K_d = V_0 / (C_{\text{исх}} V_0 - A_c m),$$

где $C_{\text{исх}}$ определяется из графической зависимости A_c от заданной концентрации, когда A_c равна A_{max} ; V_0 – объем раствора, л; m – масса сорбента, г. Для представленных изотерм константа Ленгмюра K_d равна 6.66 л ммоль $^{-1}$. Максимальная сорбционная емкость A_{max} для всех образцов, с учетом ошибок измерений, принята равной среднему значению 1.03 ммоль г^{-1} . Для АСК (I, II, III) зависимость сорбционной емкости A_c от равновесной концентрации C_p описывается уравнением Ленгмюра: $A_c = 6.66 A_{\text{max}} C_p / (1 + 6.66 C_p)$.

Значения коэффициентов межфазного распределения K_d при различных соотношениях Т : Ж, степень извлечения ионов Cs^+ из растворов без солевого фона и из растворов с солевым фоном (1% KCl + 6% NaCl) при концентрации ионов Cs^+ в растворе $\sim 0.3\text{ ммоль л}^{-1}$ представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что максимальная степень извлечения ионов Cs^+ АСК из растворов, не содержащих солевого фона, превышает 99.0%, а величина K_d при Т : Ж = 1 : 400 для АСК(III) составляет $2.2 \times 10^4\text{ мл г}^{-1}$. Наличие солевого фона (1% KCl + 6% NaCl) влияет на сорбционные характеристики исследуемых алюмосиликатов, снижая их сорбционную емкость, коэффициент межфазного распределения и степень извлечения (табл. 1).

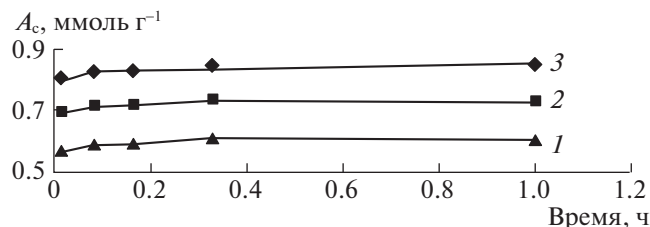


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ сорбентом АСК (III) при различных температурах: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60°C.

Кинетические характеристики сорбента АСК (III)

На рис. 3 приведены зависимости сорбционной емкости АСК (III) по отношению к ионам Cs^+ при различных температурах от времени сорбции.

Как следует из экспериментов, повышение температуры растворов оказывает влияние на величину максимальной сорбционной емкости: A_{\max} повышается с 0.63 ммоль г^{-1} при 20°C до 0.85 ммоль г^{-1} при 60°C. Из полученных кинетических зависимостей установлено, что время выхода на термодинамические равновесные значения концентраций ионов Cs^+ в растворе в статических условиях сорбции не превышает нескольких мин. Зависимости изменения сорбционной емкости во времени проанализированы с привлечением уравнения Колмогорова–Ерофеева:

$$\alpha = 1 - [\exp(-kt^n)], \quad (\text{I})$$

где α – степень прохождения реакции катионного обмена в процессе сорбции; k – константа, характеризующая скорость реакции; t – время сорбции; n – порядок реакции. После двойного логарифмирования уравнения (I) экспериментальные данные приведены в виде зависимости (рис. 4):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t. \quad (\text{II})$$

Представленные на рис. 4 зависимости описываются уравнениями прямых $y = 0.0396x + 0.479$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9989$ (для 60°C); $y = 0.0239x + 0.1835$ с $R^2 = 0.935$ (для 40°C) и $y = 0.0223x - 0.141$ с $R^2 = 0.8813$ (для 20°C). Для анализируемого температурного диапазона порядок реакции сорбции ионов Cs^+ значительно меньше единицы, что характерно для реакций, контролируемых диффузионными процессами. По найденным величинам $\ln k$ из температурных зависимостей (рис. 4), согласно уравнению Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A + Q/RT, \quad (\text{III})$$

где Q – энергия активации; R – газовая постоянная (8.3144 Дж моль $^{-1}$); T – температура, графически определена энергия активации процесса сорбции из зависимости $\ln k$ от обратной абсо-

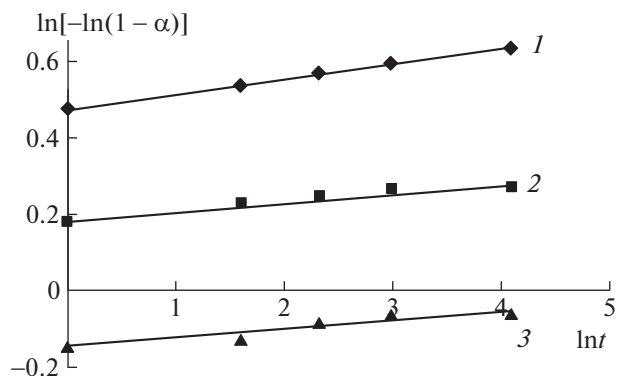


Рис. 4. Логарифмические зависимости степени прохождения реакции катионного обмена $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени ($\ln t$) при сорбции ионов Cs^+ сорбентом АСК (III) при различных температурах: 1 – 60, 2 – 40, 3 – 20°C.

лютной температуры ($1/T$) (рис. 5), которая описывается уравнением прямой $y = -1.55x + 5.1333$ с коэффициентом регрессии $R^2 = 0.9997$.

Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, равна 12.89 кДж моль $^{-1}$. Это довольно низкая величина; характерной особенностью таких процессов является незначительное изменение скорости реакции катионного обмена с изменением температуры, что и подтверждается экспериментально.

Полученные данные по величине сорбционной емкости от времени сорбции обработаны и в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. В линейной интегральной форме кинетическая модель скорости реакции псевдо-первого порядка по модели Лагергрена описывается уравнением:

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - (k_1 t)/2.303, \quad (\text{IV})$$

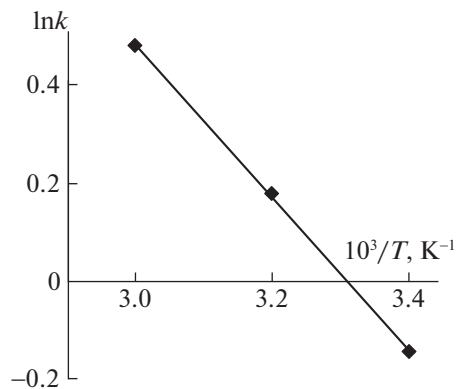


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ сорбции от обратной температуры.

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cs^+ сорбентом АСК (III) моделями химической кинетики

$T, ^\circ\text{C}$	Псевдо-первого порядка		Псевдо-второго порядка	
	$k_1 \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{Г ммоль}^{-1} \text{мин}^{-1}$	R^2
20	12.3	0.9937	37.5	0.7048
40	12.3	0.9937	34.3	0.7493
60	8.2	0.982	22.8	0.8529

где A_e и A_t – величины сорбции в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно; k_1 – кажущаяся константа скорости псевдо-первого порядка (мин^{-1}). Кинетическая модель псевдо-второго порядка:

$$1/A_t = 1/A_e - 1/k_2 A_e^2 t, \quad (\text{V})$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка.

Из зависимости логарифма константы скорости, определенной по модели псевдо-первого порядка $\ln k_1$ от обратной абсолютной температуры определена энергия активации процесса сорбции, которая равна $10.39 \text{ кДж моль}^{-1}$, т.е. такого же порядка, что и по кинетической модели Колмогорова–Ерофеева для топохимических процессов. Кажущиеся псевдо-скоростные константы, k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, приведены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства рентгеноаморфных, наноструктурированных алюмосиликатов кальция с соотношением $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 2; 2 : 6; 2 : 10$. Максимальные сорбционные емкости АСК(I), АСК(II), АСК(III) по отношению к ионам Cs^+ в пределах ошибок измерения равны $1.05, 0.95$ и 1.1 ммоль г^{-1} соответственно. Установлено, что в алюмосиликатах, получаемых в системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, соотношение $\text{Al}:\text{Si}$ соответствует заданному при синтезе, но суммарный заряд катионов кальция и калия и их соотношение изменяются в зависимости от условий проведения эксперимента. Сложные по со-

ставу алюмосиликаты следует рассматривать как продукты химического модифицирования алюмосиликатов в процессе синтеза и их взаимодействия с раствором, содержащим соль щелочного металла.

Максимальная степень извлечения ионов Cs^+ АСК (для всех рассматриваемых соотношений $\text{Al} : \text{Si}$) из растворов, не содержащих солевого фона, достигает $95.0\text{--}99.0\%$, а величина K_d при $T : \text{Ж} = 1 : 400$ для АСК(III) находится в пределах $2.2 \times 10^4 \text{ мл г}^{-1}$. Наличие солевого фона ($1\% \text{ KCl} + 6\% \text{ NaCl}$) влияет на сорбционные характеристики исследуемых алюмосиликатов, снижая их сорбционную емкость, коэффициент межфазного распределения и степень извлечения. Таким образом, АСК можно рекомендовать для эффективного извлечения ионов цезия из водных растворов с низким солевым фоном в статических условиях.

Для наноструктурированных алюмосиликатов характерны высокие скорости катионного обмена в статических условиях сорбции (не более нескольких минут), что обусловлено низкой энергией активации процесса, которая составляет $\sim 10\text{--}13 \text{ кДж моль}^{-1}$, и морфологией образцов. Для сорбентов на основе природных алюмосиликатов этот параметр равен от нескольких часов до нескольких суток. Исследованные алюмосиликаты кальция следует рекомендовать не только для извлечения цезия из различных водных растворов, но и для быстрой детоксикации живых организмов.

Работа выполнена при поддержке грантов Программы фундаментальных исследований ДВО РАН “Дальний Восток” (проект № 15-I-3-017 и проект № 15-II-3-015) Министерства образования и науки Российской Федерации (постановление Правительства № 218 от 09.04.2010 г., договор № 02.G25.31.0166 от 01.12.2015 г. между открытым акционерным обществом “Дальневосточный завод “Звезда” и Министерством образования и науки Российской Федерации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко И.Я. // Природа. 1999. № 3. С. 70.
2. El-Naggar I.M., Mowafy E.A., El-Aryan Y.F., El-Wahed M.G.A. // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 741.
3. El-Naggar I.M., Ibrahim G.M., El-Kady E.A. // Adv. Chem. Engineer. Sci. 2012. V. 2. P. 180.
4. Singh B.K., Tomar Radha, Kumar Sumit et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771.
5. Баранова О.Ю. Защита водных объектов от техногенных радионуклидов сорбентами на основе опалкристобалитовых пород: Автореф. дис. ...канд. тех. наук. Екатеринбург, 2006. 19 с.
6. Tachi Y., Yotsuji K., Seida Y., Yui M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 6742.

7. *Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P.* // *Waste Management*. 2006. V. 26. P. 260.
8. *Ngwenya N., Chirwa E.M.N.* // *Minerals Engineering*. 2010. V. 23. P. 463.
9. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др.* // *Хим. технология*. 2013. Т. 14. № 3. С. 185.
10. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б.* Способ получения сорбента цезия: Патент 2510292 РФ // Б.И. 2014. № 9. 15 с.
11. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б.* Способ получения сорбента цезия: Патент 2516639 РФ // Б.И. 2014. № 9. 15 с.
12. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др.* // *Радиохимия*. 2014. Т. 56. Вып. 6. С. 518.
13. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 261 с.
14. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
15. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 410 с.
16. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
17. *Shrivastava O.P., Shrivastava R.* // *Cem. Concr. Res.* 2001. V. 31. P. 1251.