



УДК 541.64:678.01

Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ®

Ремез В.П.

Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ), Екатеринбург

Зеленин В.И., Смирнов А.Л., Распопин С.П.,
Матерн А.И., Моржерин Ю.Ю.

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

Аннотация

Проведены исследования условий синтеза и свойств целлюлозно-неорганического сорбента для извлечения радионуклидов из водных растворов АНФЕЖ®. Определены оптимальные условия его синтеза для использования в процессе сорбции цезия-137.

Ключевые слова: целлюлозно-неорганические сорбенты, сорбция, ферроциансодержащие растворы, модификация, радиометрический анализ, радионуклиды.

The conditions of synthesis and properties of the cellulose inorganic sorbate АНФЕЖ®, suitable for extraction of radio nuclides from aqueous solutions, have been studied. Optimal conditions of its synthesis were determined for obtaining material suitable for cesium-137 sorption.

Key words: cellulose-inorganic sorbates, sorption, ferrocyanide-containing solutions, modification, radiometric analysis, radio nuclides

Введение

Химическое модифицирование неорганических соединений широко применяется для синтеза сорбентов с заданными свойствами [1, 2]. Использование анионообменной функции оксигидратов для модифицированных ТНС в ферроцианиды, фосфаты и оксисульфиды описано в работах [3]. Особый интерес представляет возможность получения ЦНС ферроцианида железа-калия, обладающего рядом уникальных свойств, благодаря которым он оказался востребованным на протяжении последних десятилетий [4]. Поэтому актуальным представляется оптимизация процессов модифицирования образцов гидроксида железа (III) с использованием различных методов получения ферроцианида железа-калия, например путём обработки гидроксида растворами железисто-синеродистого калия.

Результаты и их обсуждение

Радиохимические эксперименты по исследованию превращения гидроксида железа в ферроцианид проводили по следующей методике: гранулы целлюлозы, покрытые слоями гидроксида, помещали в растворы, содержащие железистосинеродистый калий, меченный углеродом-14. Степень модификации определяли по изменению содержания ферроцианид-ионов в растворе, радиометрируя пробы на установке УМФ-1500 со счётчиком СБТ-13. Поскольку для проведения реакции необходимо, чтобы гидроксид железа диссоциировал по основному типу, модифицирование проводили в кислой среде, в интервале $\text{pH} = 1,0-2,5$. При меньшем содержании кислоты взаимодействие проходит менее активно, так как дегидроксилирование гидроксида железа в этих условиях незначительно. В растворах со значением $\text{pH} < 1$ происходит пептизация образующихся слоев ферроцианида железа, а, следовательно, и снижение выхода ферроцианид-ионов в твёрдую фазу. Зависимость степени сорбции ферроцианид-иона и состава образующегося ферроцианида железа от условий модифицирования показана в табл. 1.

Во всех экспериментах модифицирование проводили при pH равновесного раствора, равного 2,2-2,5. За изменением содержания калия следили, используя радионуклид калий-42.

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что процесс модифицирования происходит в три стадии [5, 6].

На первой стадии, при недостатке цианоферрат-ионов, идёт образование нормального ферроцианида железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Эта стадия идёт при отношениях $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+} \leq 0,5$ в исходной системе "гидроксид железа - железистосинеродистый калий - H_2O ".

Таблица 1. Зависимость состава ферроцианида железа-калия от условий модифицирования растворами железисто-синеродистого калия

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+}$ в исходной системе	Содержание калия, ммоль/(грамм сорбента)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+}$ в сорбенте после модификации
0,1	0,001	0,1
0,3	0,004	0,3
0,5	0,007	0,5
0,7	0,020	0,58
1,0	0,046	0,66
2,0	0,211	1,54
4,0	0,850	2,88
6,0	0,804	2,81
8,0	0,840	2,87

При отношениях в исходной системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+}$ в интервале от 0,5 до 2 происходит поглощение молекул $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ слоями ранее образовавшегося нормального ферроцианида железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. При этом формируются слои смешанного ферроцианида железа-калия состава $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. С дальнейшим увеличением содержания железистосинеродистого калия в исходном

модифицирующем растворе образуются малоустойчивая твёрдая фаза переменного состава $KFe[Fe(CN)_6] \cdot n K[Fe(CN)_6]$, где n - переменная величина, зависящая от концентрации $K_n[Fe(CN)_6]$ в исходном растворе. Это соединение, в отличие от нормального и смешанных ферроцианидов железа растворимо в воде, поэтому в случаях его образования происходит переход некоторой доли ферроцианида железа из твёрдой фазы в раствор, что является причиной снижения сорбции ферроцианид-ионов в процессе модифицирования.

Одновременно с растворением фазы переменного состава в раствор переходит и железо, находящееся в слоях гидроксида железа (III). Это было показано экспериментами, в которых после модифицирования образующийся ферроцианидный слой удаляли трёх молярным раствором едкого натра, а оставшиеся слои гидроксида анализировали на содержание железа (III). Результаты представлены в таблице 2.

Исходя из того, что исследуемый сорбент представляет собой композиционный материал, т.е. инертные в сорбционном отношении гранулы, покрытые слоем ферроцианида, то необходимо оперировать двумя коэффициентами распределения:

K_{d1} - коэффициент распределения микрокомпонента, рассчитанный на грамм сорбирующего вещества;

K_{d2} - коэффициент распределения, рассчитанный на грамм всего композиционного материала.

Первый коэффициент характеризует сорбционные свойства только ферроцианидного слоя, второй является показателем свойств всего ЦНС.

Таблица 2. Зависимость содержания железа в сорбенте от условий модифицирования растворами железисто-синеродистого калия

$[Fe(CN)_6]^{4-}/Fe^{3+}$ в исходной системе	Содержание железа в исходном ЦНС, ммоль/г	Содержание железа в гидроксиде после модифицирования, ммоль/г
0,1	0,35	0,35
0,3	0,35	0,35
0,5	0,35	0,32
1	0,35	0,31
4	0,35	0,29
6	0,35	0,21
8	0,35	0,18

Сорбенты с разным удельным содержанием ферроцианида железа-калия были приготовлены модифицированием тонкослойного гидроксида железа, содержащего 0,30 ммоль железа на грамм целлюлозы, растворами железистосинеродистого калия разной концентрации. Коэффициенты распределения рассчитывали по формулам:

$$K_{d1} = \frac{S}{100 - S} \cdot \frac{V}{m_c} \quad (1)$$

$$K_{d2} = \frac{S}{100 - S} \cdot \frac{V}{m_c + m_n}, \quad (2)$$

где m_c - масса сорбирующего материала; m_n - масса носителя; S - процент сорбции микрокомпонента; V - объём раствора.

Для сорбентов, содержащих от 10 до 70 мг/г ферроцианида, значение K_{d1} постоянно и не зависит от толщины ферроцианидного слоя, то есть толщина слоя ферроцианида железа в данном диапазоне равна толщине сорбционного слоя h_c . Если учесть, что K_{d2} для интервала C_T от 10 до 70 мг/г имеет максимальное значение для сорбента, содержащего 70 мг (или 0,19 ммоль) ферроцианида на грамм ЦНС, то наиболее выгодно использовать именно этот сорбент для извлечения цезия из морской воды. Зная, что содержание железа (III) в гидроксиде железа перед модифицированием в ферроцианид составляло 0,3 ммоль/г, рассчитываем отношение $[Fe(CN)_6]^{4-}/Fe^{3+}$, характеризующее выбранный сорбент: $0,19 / 0,30 = 0,63$. С учётом этого находим, что оптимальное содержание железистосинеродистого калия в модифицирующем растворе, необходимом для получения сорбента с соотношением $[Fe(CN)_6]^{4-}/Fe^{3+} = 0,63$, должно соответствовать соотношению $[Fe(CN)_6]^{4-}/Fe^{3+} = 1$ в исходной системе модифицирования.

В то же время необходимо отметить, что использование для модифицирования растворов с содержанием железистосинеродистого калия соответствующим соотношению в исходной системе $[Fe(CN)_6]^{4-}/Fe^{3+} < 1$, является нецелесообразным, т.к. полученные в таких условиях ферроцианидные сорбенты будут иметь небольшую ёмкость.

Таблица 3. Коэффициенты распределения микрокомпонентов при сорбции ЦНС АНФЕЖ®

Радионуклид	Тип морской воды	Значения коэффициента распределения, мл/г	Режим испытаний
Рубидий-86	Натуральная	$(76 \pm 4) \cdot 10^4$	Статический
Цезий-137	Натуральная	$(9,4 \pm 0,7) \cdot 10^5$	Статический
Цезий-137	Имитат	$(1,1 \pm 0,8) \cdot 10^6$	Статический
Медь-64	Имитат	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^4$	Статический
Цинк-65	Натуральная	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$	Статический
Стронций-89	Имитат	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^2$	Статический
Стронций-89	Натуральная	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$	Статический
Иттрий-91	Имитат	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	Динамический
Иттрий-91	Натуральная	$(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$	Динамический
Хром-51	Имитат	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Статический
Марганец-54	Натуральная	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^3$	Статический
Железо-59	Имитат	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^4$	Динамический
Железо-59	Натуральная	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Динамический
Рутений-106	Имитат	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^2$	Статический
Кобальт-56	Натуральная	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Динамический
Кобальт-56	Имитат	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^4$	Динамический

Исследования химической устойчивости ферроцианида железа-калия показали что он может быть использован для концентрирования микрокомпонентов из растворов, имеющих рН=от 1 до 9.

Сорбционные характеристики ЦНС АНФЕЖ® исследовали в натуральной морской воде и её имитате. В таблице 3 представлены коэффициенты распределения, полученные при исследовании сорбции некоторых радионуклидов в статическом режиме. Состав сорбента соответствовал отношению $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}^{3+} = 0,7$, время выдержки метки в растворе составило 24 часа. Из полученных данных видно, что ЦНС АНФЕЖ® может быть успешно использован для концентрирования цезия, меди, иттрия, хрома, железа и кобальта из морской воды.

Заключение

1. Из данных, полученных при радиохимическом исследовании процесса модифицирования гидроксида железа в смешанный ферроцианид железа-калия, следует, что состав слоев образующегося ферроцианида зависит от мольного соотношения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+}$ в исходной системе. При соотношении менее 0,5 образуется нормальный ферроцианид железа, в интервале от 0,5 до 2 происходит поглощение молекул

2. Железистосинеродистого калия слоями ранее образовавшегося нормального ферроцианида железа, что приводит к образованию смешанного ферроцианида железа-калия. При соотношении $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / \text{Fe}^{3+} > 2$ образуется малоустойчивая твердая фаза переменного состава.

3. Установлено, что оптимальная для модифицирования концентрация ионов водорода в равновесной системе «гидроксид железа – железистосинеродистый калий – вода» находится в интервале $10^{-1} - 10^{-3}$ моль/л.

4. Разработана технология получения сорбента АНФЕЖ® повышенной радиохимической чистоты марки А.

Проведенные исследования сорбции ряда радионуклидов из имитата и натуральной морской воды ЦНС АНФЕЖ® в статических и динамических условиях позволили сделать вывод о возможности применения АНФЕЖ® для концентрирования цезия, кобальта, иттрия, железа, хрома и меди из морской воды.

Список литературы

1. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А. и др. Неорганические сорбенты// Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 25 – 44.

2. Baron V., Caletka R., Tampl M., Urbanek V. Application of the sol-gel method for the preparation of some inorganic ion-exchangers in spherical form // J. of Radioanalyt. Chem. – 1975. – v. 24, № 2. – pp. 353 – 359.

3. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. Применение тонкослойных неорганических сорбентов в гидрометаллургии и радиохимии. - Межвуз. Сб. науч. Трудов. «Химия и технология неорганических сорбентов», Пермь, 1980. – С. 115 – 120.

4. Результаты радиоэкологического обследования района гибели атомной подводной лодки "Курск"// журнал "Метеорология и гидрология", 2000, №10.

5.Ремез В.П., Сингуров С.Ю. Зависимость сорбционных свойств ферроцианида железа от его состава // Тез. докл. конф. «Физико-химические основы природы селективности неорганических сорбентов», Свердловск, 1979. – С. 37 – 40.

6.Ремез В.П., Сингуров С.Ю. Исследование химизма модифицирования оксигидратных пленок железа в смешанные ферроцианиды железа-калия // Тез. докл. II Всесоюзной Конференции «Неорганические ионообменные материалы», Ленинград, 1980. – С.109 – 110.

Ремез Виктор Павлович – д.т.н., зав. лабораторией 420 Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ)

Зеленин Виктор Иванович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Смирнов Алексей Леонидович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Распопин Сергей Павлович – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

Матерн Анатолий Иванович – д.т.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, ректор Уральского государственного технического университета –УПИ

Моржерин Юрий Юрьевич – д.т.н., проф. кафедры технологии органического синтеза Уральского государственного технического университета –УПИ

Remez Victor P. - Dr.Sci.Tech., head of the Laboratory 420 Ural Research Chemical Institutes (URCI)

Zelenin Victor I. - Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI, e-mail: vizel@isnet.ru

Smirnov Alexey L.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Raspopin Sergey P.- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

Matern Anatoly I. - Dr.Sci.Tech., the professor, зав. Faculty of analytical chemistry, the rector of the Ural State Technical University-UPI

Morzherin Jury Ju. – Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of technology of organic synthesis of the Ural State Technical University-UPI