

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**М.А. Сиракян, Г.Ц. Вардерсян, С.Ю. Котикян,
А.Т. Торосян, Н.К. Гаспарян**

Национальный политехнический университет Армении

Получены композиционные сорбенты путем модифицирования вспученного перлита бентонитом Иджеванского (МСИ) и глиной Егегнадзорского (МСЕ) месторождений. Установлены оптимальные условия модифицирования. Проведено изучение физико-химических закономерностей сорбции ионов цезия в статическом режиме. Изучена кинетика сорбции ионов цезия синтезированными сорбентами при различных температурах, рассчитана энергия активации процесса сорбции цезия. Установлено, что степень сорбции цезия достигает 95% на МСЕ.

Ключевые слова: цезий, кинетика сорбции, модифицированный сорбент, вспученный перлит, энергия активации.

Введение. Одной из важнейших экологических проблем в области промышленного использования атомной энергии является очистка жидких радиоактивных отходов (ЖРО). В связи с этим задача разработки эффективных методов очистки стоков от наиболее опасных и долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr является весьма актуальной и имеет большую практическую значимость. Наиболее подходящей технологией для этой цели представляется сорбционная очистка. Для извлечения радионуклидов из ЖРО используют различные сорбенты, как природные (торф, песчаник, трепел, цеолиты, различные виды угля, глинистые минералы и т.д.) [1-4], так и синтетические (органические ионообменники, полимеры, импрегнированные различными металлами силикагели и цеолиты, неорганические соли и т.д.) [5-8]. Разработка новых селективных сорбентов и изучение их физико-химических свойств представляют собой важную задачу, решение которой позволит определить пути усовершенствования технологий переработки различных типов техногенных отходов, в том числе и ЖРО низкого и среднего уровней активности, а также методов аналитического контроля при проведении экологического мониторинга.

В последнее время большое внимание уделяется использованию неорганических сорбентов, в том числе и глинистых минералов. Такие материалы характеризуются высокими значениями обменной емкости и скоростей обмена ионов, они превосходят органические смолы по своей механической, термической и радиационной стойкости. Многие из них имеют невысокую стоимость благодаря наличию крупных освоенных месторождений. К сожалению, большинство неорганических сорбентов представляют собой аморфные и мелкокристаллические осадки, что затрудняет их практическое применение в качестве сорбентов [9]. Поэтому более целесообразным является использование в сорбционных процессах композиционных материалов с фиксированным на разных матрицах неорганическим модификатором. Перспективным направлением синтеза композиционных сорбционных материалов, предназначенных, в частности, для концентрирования ионов цезия, может стать получение сорбентов путем поверхностного модифицирования сорбционно-активных носителей, обладающих высокоразвитой поверхностью.

Постановка задачи. Весьма перспективным является изготовление композиционных сорбционных материалов модифицированием вспученного перлита (ВП) глинистым материалом. Поэтому целью данной работы является синтез сорбционных материалов, полученных путем модифицирования ВП бентонитом Иджеванского (МСИ) и глиной Егегнадзорского (МСЕ) месторождений, и определение их сорбционных характеристик по отношению к ионам цезия. Применение синтезированных сорбентов позволит в дальнейшем осуществить сорбцию радионуклида цезия из ЖРО низкого и среднего уровней активности.

Экспериментальная часть. Оптимальные условия модифицирования ВП различными глинами приведены в работе [10].

Сорбционные свойства синтезированных композиций изучались на модельных растворах CsCl в статических условиях. Соотношение твердая фаза: жидкость составляло 1:100 (к навеске сорбента массой около 1,00 г приливали 100 мл раствора CsCl).

Для исследования кинетики сорбции Cs⁺ модифицированный сорбент в модельном растворе хлорида цезия периодически перемешивали на ротамиксере на протяжении 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 и до 24 ч. По окончании опытов сорбент и раствор разделяли центрифугированием и методом атомно-абсорбционной спектроскопии спектроскопом "КВАНТ -2А" определяли концентрацию ионов цезия. В ряде случаев аликвоты растворов периодически отбирали для анализа в течение всего эксперимента. Общий объем отобранных проб составлял менее 1% ко всему объему системы.

Величину сорбции (S,%) рассчитывали по уменьшению концентрации Cs⁺ в водном растворе по формуле

$$S=(C_{и}-C_{o})/C_{и}\cdot 100\%,$$

где C_и и C_o – соответственно исходная и остаточная концентрации Cs⁺ в растворе, моль/л.

Зная отношение V/m, рассчитывали коэффициент распределения K_d (мл/г) по формуле

$$K_d=(C_{и}-C_{o})\cdot C_{o}^{-1}\cdot (V/m),$$

где V – объем раствора, мл; m – масса сухого сорбционного материала, г.

Скорость сорбции ионов цезия рассчитывали по формуле

$$-dc/d\tau = K(c_{\tau} - c_{\infty}),$$

или в интегрированном виде:

$$\ln(c_{\tau} - c_{\infty}) = \ln(1 - F) = -K\tau,$$

где C_τ и C_∞ – концентрации сорбируемого иона в растворе соответственно в момент времени τ и после установления равновесия, мг/л; K – константа скорости, с⁻¹; F – степень обмена, определяемая как отношение количества ионов цезия, перешедшего в сорбент за время τ в момент равновесия.

Для вычисления энергии активации E_{акт} взаимодействия в рассматриваемых сорбционных системах применяли классическое уравнение Аррениуса:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_{акт}}{RT},$$

где K – константа скорости процесса, с⁻¹; K₀ – величина, называемая предэкспоненциальным множителем; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль); T – температура, К.

Значение энергии активации определяли из соотношения

$$E_{акт} = -R \cdot tg\alpha,$$

где α – угол наклона прямой в координатах lnK – 1/T к оси абсцисс.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Для оценки сорбционной способности материала необходимым критерием является скорость сорбционного процесса, позволяющая определить необходимое эффективное время сорбции для обеспечения достаточной степени извлечения вещества. Нами изучена кинетика сорбции Cs⁺ синтезированными композиционными материалами. Результаты исследования кинетики сорбции ионов цезия сорбентами МСЕ и МСИ из водного раствора при pH=7 представлены на рис. 1.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокие степени сорбции ионов цезия в заданных условиях имеют

место на сорбенте МСЕ. На сорбенте МСИ сорбционное равновесие для цезия наступает через 8 ч, на сорбенте МСЕ – через 6 ч. Значения равновесных коэффициентов распределения ионов цезия составляют *мл/г*: сорбент МСИ – (1340±15), сорбент МСЕ - (1900±10) .

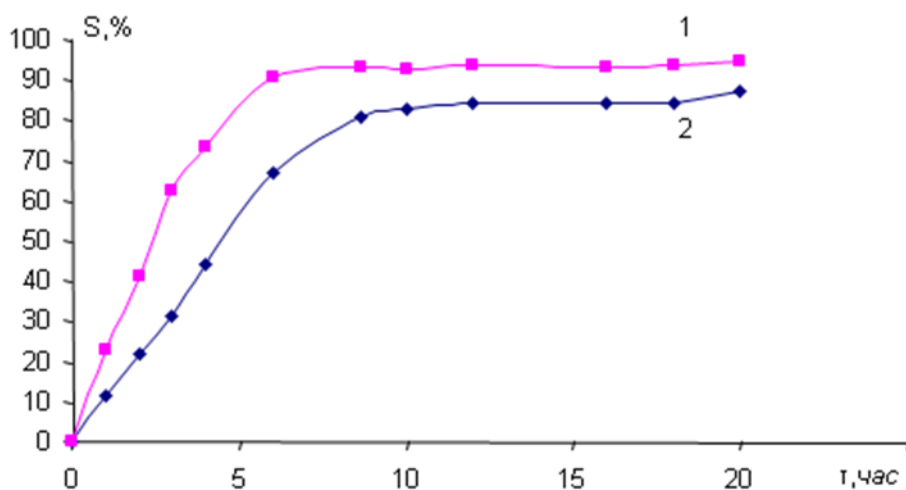


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов цезия из раствора 10^{-4} моль/л CsCl, pH=7, $t=18^{\circ}\text{C}$:
1 – сорбент МСЕ, 2 – сорбент МСИ

Известно, что в большинстве случаев очистке сточных вод с небольшими концентрациями примесей характерна смешанная сорбция, количественной закономерности которой пока не существует. В таких случаях можно говорить о преобладании того или иного механизма. При этом, учитывая, что, поскольку физическая сорбция, как и любой экзотермический процесс, ухудшается с ростом температуры, чтобы исключить этот фактор из результатов эксперимента по кинетике сорбции (или свести его к минимуму), опыты проводили для небольшого интервала температур – от 10 до 25°C .

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции была проведена серия экспериментов по извлечению микроколичеств ионов цезия из модельных растворов CsCl объемом 100 мл сорбентом МСЕ массой $m=1,00$ г для каждой из температур 8; 18; 23°C (соответственно 281, 291 и 296 K). Для поддержания постоянной температуры опыта использовали термостат. Эксперимент продолжали до прекращения значимого изменения степени сорбции.

Кинетические кривые сорбции цезия в координатах $\ln(1-F) = f(\tau)$ при различных температурах приведены на рис. 2.

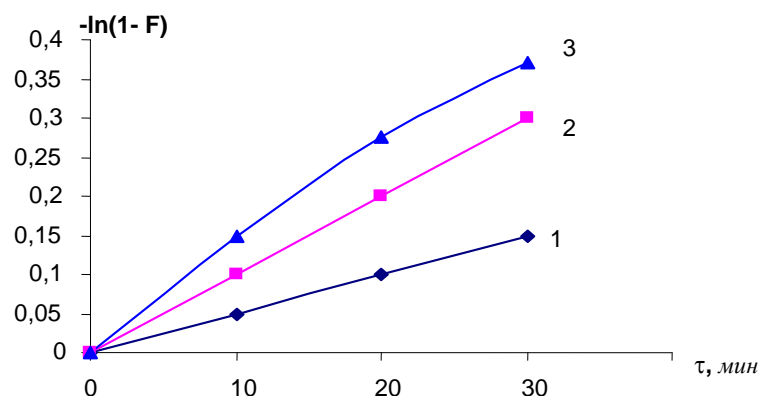


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов цезия сорбентом МСЕ при различных температурах, К: 1– 281, 2– 291, 3– 296

Из представленных данных видно, что скорость сорбции с увеличением температуры возрастает, что связано с увеличением скорости диффузии катионов цезия через границу раздела двух фаз.

При математической обработке полученных кривых были найдены значения констант скорости процесса сорбции цезия сорбентом МСЕ. Полученные величины приведены в таблице.

Таблица
Константы скорости процесса сорбции цезия сорбентом МСЕ

Температура, °С	К, с ⁻¹
8	0,0063
18	0,011
23	0,014

Согласно уравнению Аррениуса, натуральный логарифм константы скорости процесса сорбции линейно зависит от величины обратной температуры. Полученная зависимость ($-\ln K - 1/T$) приведена на рис.3.

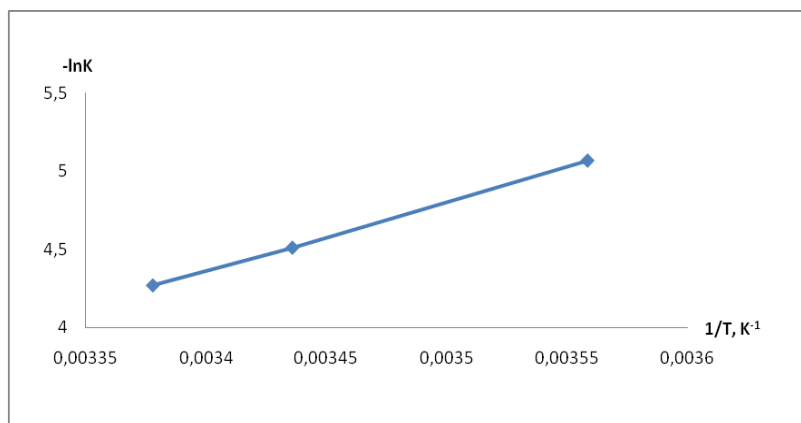


Рис. 3. Зависимость логарифма константы сорбции цезия от обратных значений температур ($pH=7,3$)

По тангенсу угла прямой была определена энергия активации процесса сорбции ионов цезия сорбентом МСЕ, которая составила $38,1 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, лимитирующей стадией процесса сорбции в исследуемом интервале температур является диффузия ионов цезия из водной среды к поверхности сорбента. Перемешивание растворов не привело к изменению скоростей сорбции ионов цезия, что указывает на преобладание внутридиффузионного режима процесса.

Изучена также сорбция ионов цезия модифицированными сорбентами из растворов, содержащих ионы аммония, кальция и магния. Установлено, что с увеличением концентрации электролита наблюдается снижение величины коэффициента распределения K_d . При содержании в системе солей с концентрацией $150...200 \text{ мг/л}$ степень извлечения ионов цезия на сорбентах уменьшается до 10%.

Заключение. Таким образом, путем модифицирования вспученного перлита указанными местными глинистыми материалами можно получить сорбенты (МСИ и МСЕ), имеющие высокую сорбционную эффективность к Cs^+ в водных растворах. Применение данных сорбентов позволит усовершенствовать технологию переработки ЖРО низкого и среднего уровней активности, а также методы аналитического контроля при проведении экологического мониторинга.

Литература

1. **Гоба В.Е., Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Ставицкий В.В.** Эффективность сорбирующих материалов для извлечения радионуклидов из загрязненной воды // Химия и технология воды. - 2003. - Т.25, N 6. - С.574-584.
2. **Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е.** Извлечение радионуклидов из водных сред новым высокотермостойким алюмосиликатным сорбентом // ЖПХ. – 2005. -Т. 68, N 49. - С. 72-76.
3. **Иваненко В.И., Локшин Э.П., Владимирова В.В., Авсарагов Х.Б.** Получение титанофосфатных сорбентов из продуктов переработки сфенового концентрата и исследование их свойств // ЖПХ. – 2005. - Т. 78, N 1. - С. 66-69.
4. **Башарин А.В., Вишневская А.А., Другаченок М.А.** Сорбционное выделение Cs-137 и Sr-90 карбонатосодержащим природным минералом трепелом // Радиохимия. – 2003.- Т. 45, N 3. - С. 262-264.
5. **Мясоедова Г.В., Никашина В.А.** Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. – 2006. - Т. 50, N 5.- С. 55-61.
6. **Лебедев В.Н.** Очистка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. - 2003. - Т. 45, N 2. - С. 140-141.
7. **Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Прокофьев Н.Н., Землина Н.П.** Изучение сорбента ИСМ- S и испытание основанной на нем сорбционной технологии очистки воды водоема-накопителя ПО “Маяк” от Sr-90 // Радиохимия.- 2003.- Т. 45, N 1. - С. 62-65.
8. **Панасюгин А.С., Голикова Н.В., Струкова О.В.** Использование селективных сорбентов для концентрирования радиоактивного цезия // Радиохимия. – 2003. - Т. 45, N 3. - С. 265-274.
9. **Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В.** Сорбционное извлечение стронция из морской воды // Радиохимия. - 2001. - Т.43, N 4. - С.381-388.
10. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами / **М.А. Сиракян, Г.Ц. Вардерсян, С.Ю. Котикян и др.** // Хим. ж. Армении. – 2015. - Т. 68, N 1. - С. 61-70.

*Поступила в редакцию 15.10.2015.
Принята к опубликованию 17.12.2015.*

**ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐՈՎ ՑԵԶԻՈՒՄԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԱՏԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Մ.Ա. Սիրականյան, Գ.Ց. Վարդերեսյան, Ա.Յու.Կոտիկյան, Ա.Թ. Թորոսյան,
Ն.Կ. Գասպարյան**

Ստացվել են փքեցված պեռլիտի՝ Իջևանի բենտոնիտով և Եղեգնաձորի կավով մոդիֆիկացված կոմպոզիտային սորբենտներ: Հաստատվել են մոդիֆիկացման օպտիմալ պայմանները: Ստատիկ պայմաններում իրականացվել են ցեզիումի իոնների սորբման գործընթացի ֆիզիկա-քիմիական օրինաչափությունների ուսումնասիրությունները: Ուսումնասիրվել է սինթեզված սորբենտներով ցեզիումի իոնների սորբման կինետիկան տարբեր ջերմաստիճաններում, որի արդյունքում որոշվել է ցեզիում իոնների սորբման գործընթացի ակտիվացման էներգիա: Ցույց է տրվել, որ սորբման աստիճանը կազմում է 95% (MCE) սորբենտի վրա:

Առանցքային բաներ. ցեզիում, սորբման կինետիկա, մոդիֆիկացված սորբենտ, փքեցված պեռլիտ, ակտիվացման էներգիա:

**INVESTIGATING THE CESIUM ION SORPTION KINETICS BY MODIFIED
SORBENTS UNDER STATIC CONDITIONS**

**M.A. Sirakanyan, G.C. Varderesyan, S.Yu. Kotikyan, A.T. Torosyan,
N.K. Gasparyan**

Composite sorbents obtained by modifying the expanded perlite with bentonite from Idjevan (MCI) and clay from Yeghegnadzor (MCE) deposits are obtained. The optimal conditions of modifying are determined. The physical and chemical laws of sorption of cesium ions in static conditions are studied. The kinetics of sorption of cesium ions by synthesized sorbents at different temperatures is studied, the activation energy of cesium sorption processes are calculated. It is determined that the degree of cesium sorption is 95% on MCE.

Keywords: cesium, sorption kinetics, modified sorbents, expanded perlite, activation energy.