

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Т.С. Псарева, О.И. Закутевский, И.В. Бачерикова, К. Вечорек-Цюрова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164, psareva@ispe.kiev.ua*

Изучено влияние механохимической активации природных цеолитов на их сорбционные свойства по отношению к ионам U(VI). Показано, что механохимическое активирование приводит к накоплению дефектов структуры и увеличению площади поверхности вермикулита и апатита, и, следовательно, улучшает сорбционные свойства этих материалов. Установлено, что для получения сорбента с оптимальной сорбционной емкостью достаточно проводить механохимическую обработку в течение 30 мин.

Введение

Механохимическую активацию твердых тел достаточно широко используют как при модификации, так и при получении катализаторов. В последние годы появились работа по механохимической модификации и синтезу сорбентов. Механохимическая обработка изменяет такие параметры сорбентов как пористость, удельная поверхность, размеры частиц, селективность и сорбционную емкость. Вследствие механохимической активации происходит разупорядочение кристаллической структуры, накопление дефектов вплоть до образования аморфной фазы. Авторы работы [1] установили, что при механохимической обработке каолинита начальная стадия активации связана со сдвигом одного пласта структуры относительно другого, с диспергированием кристаллов и последующим образованием рентгеноаморфной фазы.

Увеличение сорбционной емкости сорбентов происходит с изменением дефектности структуры под влиянием нагрузки и среды обработки. Так, при синтезе апатита из смеси CaHPO_4 с CaF_2 в атмосфере воздуха аморфное состояние, которое определяет дефектность образцов, достигается за 10 мин [2].

В данной работе изучалось влияние механохимической активации природных цеолитов на их сорбционные свойства по отношению к ионам U(VI). Природные цеолиты перспективны благодаря невысокой стоимости, хотя их сорбционная емкость невысока.

Результаты и их обсуждение

Механохимической активации подвергались такие природные цеолиты: вермикулит, палыгорскит и клиноптилолит, а также апатит. Механохимическую обработку проводили в течение 30, 60 и 120 мин в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-6 фирмы "Fritsch" при 600 rpm. Рабочими телами служили 10 шаров из нитрида кремния диаметром 15 мм (общая масса шаров – 130 г). Среда обработки – воздух. Загрузка ТОВ в емкость (250 мл) из нитрида кремния составляла 10 г.

Влияние механохимической обработки оценивали, сравнивая кинетические кривые сорбции ионов U(VI) из раствора ацетата уранила исходной концентрации $2,1 \cdot 10^{-5}$ М (UO_2^{2+}), полученные в статических условиях при pH 5,3. Навеска сорбента

равна 0,025 г, Т:Ж=1:2000. Для сорбции была отобрана фракция с размером зерна $0,25 \div 0,5$ мм.

Из всех изученных нами природных цеолитов только вермикулит в исходном состоянии поглощает ионы U(VI) из водных сред (кр. 1, рис. 1, а). После механохимического активирования вермикулита в течение 30 мин его сорбционные свойства по отношению к урану существенно улучшились (кр. 2, рис. 1, а): активированный вермикулит сорбирует практически весь уран (при данной концентрации) за 60 мин, тогда как исходный вермикулит за такое же время поглощает в 5 раз меньше урана из раствора. Дальнейшее механохимическое активирование вермикулита существенно не изменило его сорбционную емкость (кр. 3, рис. 1, а). Увеличение времени механохимической обработки приводит к энергетической стабилизации системы и, как следствие, ухудшению сорбционных свойств полученных материалов [2].

Исходный палыгорскит и клиноптилолит вследствие несоответствия параметров кристаллической решетки и размеров ионов уранила и его комплексов ($3 - 10 \text{ \AA}$) (т.н. «ситовый эффект») практически не сорбируют уран. Механохимическое активирование даже в течении 120 мин не привело к разрушению их кристаллической решетки или изменению ее параметров, что подтверждает идентичность рентгенограмм исходных и активированных цеолитов. Поэтому и после механохимической обработки сорбционные емкости палыгорскита и клиноптилолита по отношению к ионам U(VI) не изменились.

Механохимическое активирование апатита существенно увеличило сорбционную емкость и улучшило кинетику сорбции U(VI) (рис. 1, б). Рентгенограммы показали, что после меления в течение 30 мин происходит хаотичное изменение структуры с изменением плоскости поверхности. Дальнейшее механохимическое активирование существенно не изменяет свойства апатита (рис. 2).

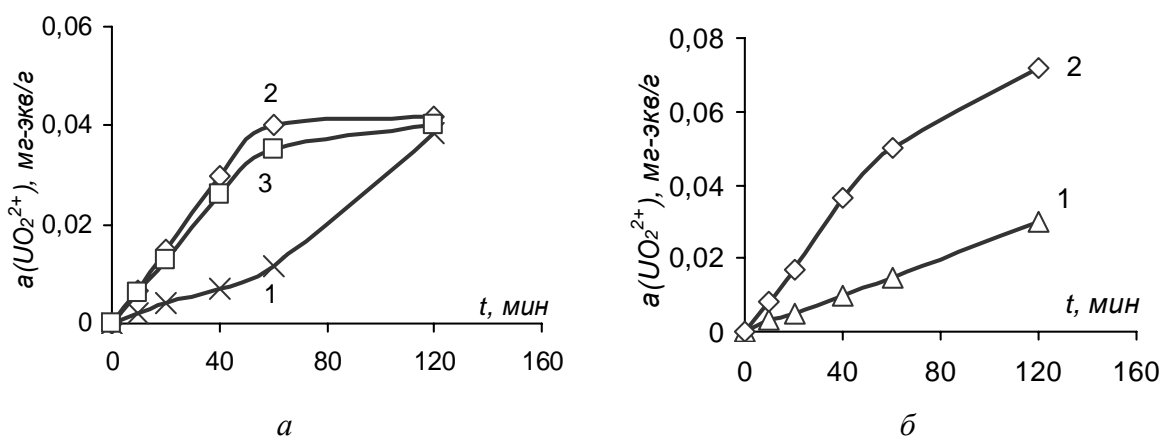


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов U(VI) исходными и механохимически активированными природными минералами: вермикулит (а), апатит (б). 1 – исходный; 2, 3 – активированный в течении 30 мин (2), 120 мин (3).

Выводы

1. Механохимическое активирование улучшает сорбционные свойства вермикулита и апатита, очевидно, вследствие накопления дефектов структуры и увеличения площади поверхности.

2. Выбор времени механохимической обработки является важным условием для получения сорбента с оптимальными сорбционными свойствами. В большинстве случаев для этого достаточно 30 мин.

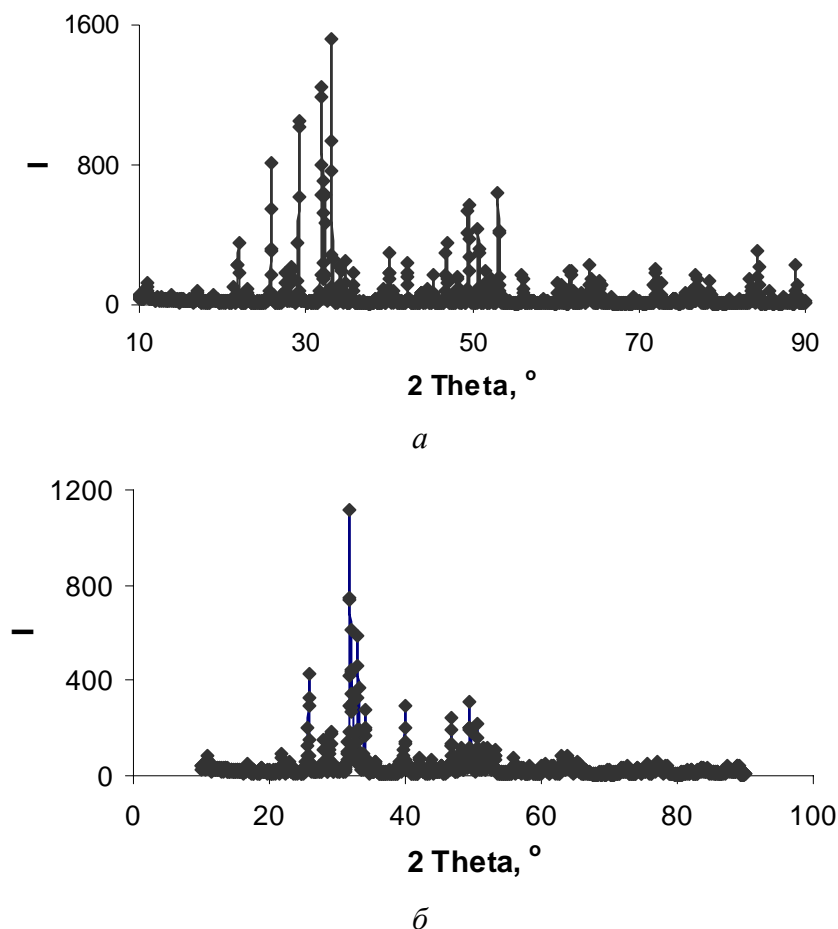


Рис. 2. Рентгенограммы апатита до (а) и после (б) механохимической обработки.

Литература

1. Аввакумов Е.Г., Шапкин В.Л., Чайкина М.В. и др. // Тез. докл. IX всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. – Алма-Ата, 1986. – С. 70 – 71.
2. Шапкин В.Л. Роль промежуточной аморфной фазы в реакциях твердофазного механохимического синтеза / Механохимический синтез в неорганической химии / под ред. Аввакумова Е.Г. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 237 – 242.

EFFECT OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON SORPTION PROPERTIES OF RAW MINERALS

T.S. Psareva, O.I. Zakutevsky, I.V. Bachericova, K. Wiczorek–Ciurova

*Institute for sorption and problem of endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 13, 03164, Kyiv-164, psareva@ispe.kiev.ua*

An effect has been studied of mechanochemical activation on sorption properties of raw zeolites toward U(VI). Mechanochemical activation was shown to result in the accumulation of structure defects and to increase of vermiculite and apatite surface areas so improving their sorption properties. A mechanochemical activation for 30 min was found to be enough to produce a sorbent with optimum sorption capacity.