

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ Cs^+ И Sr^{++} МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ

© 2023 г. Е. А. Кутихина¹, *, Е. В. Мазурова¹, О. В. Буйко²,
Т. А. Верещагина¹, А. Г. Аншиц^{1, 2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, “Красноярский научный центр СО РАН”,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: kutikhina@icct.ru,

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние условий гидротермального синтеза (температура, длительность, перемешивание), состава и предсинтетической обработки узких фракций ценосфер летучих энергетических зол, выполняющих функцию темплата и источника Si и Al, на получение микросферических цеолитных материалов заданного структурного типа в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ двух мольных составов. Продукты синтеза охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} . Выявлены факторы, способствующие преимущественному формированию цеолита NaX структурного типа фожазит. Установлено, что цеолитные продукты на основе ценосфер с содержанием стеклофазы около 95 мас. % демонстрируют наиболее высокие сорбционные параметры, включая максимальную емкость по Cs^+ и Sr^{2+} – до 250 и 180 мг/г, коэффициент распределения – порядка 10^4 и 10^6 мл/г, степень извлечения – 99.1 и 99.9% соответственно.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, ценосферы, фожазит, жисмондин, цеолитные сорбенты, радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S0132665122600352, **EDN:** NRSIFT

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты – это микропористые гидратированные алюмосиликаты каркасного строения с общей формулой $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где Me – катион щелочного ($n = 1$) или щелочноземельного металла ($n = 2$) [1–3]. Такие свойства цеолитов, как высокая термостабильность, однородная кристаллическая структура, большая площадь поверхности, способность к ионному обмену, селективность и наличие кислотных центров делают их подходящими для широкого спектра промышленных процессов. Так, цеолиты находят применение в качестве ионообменников, адсорбентов, селективных гетерогенных катализаторов в нефтехимической и тонкой химической промышленности, носителей для доставки лекарственных веществ и др. [4–6]. Природные цеолиты (клиноптилолит, шабазит, морденит, жисмондин) уже более 20 лет используются в мире для очистки водных радиоактивных отходов от ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Co , тория, урана и

других радиоизотопов [7, 8] с возможностью иммобилизации сорбированных радионуклидов в алюмосиликатной матрице на основе минералоподобных фаз (поллуцит, полевой шпат) [9–11].

Цеолиты синтезируются в гидротермальных условиях исходя из чистых химических реактивов [12], природных и техногенных алюмосиликатных материалов [13], глин [14] и алюмосиликатных стекол [15]. В качестве дешевого и доступного алюмосиликатного сырья рассматриваются также летучие золы от сжигания угля [16, 17].

Наряду с этим, для повышения эффективности функционирования цеолитов разрабатываются способы создания в объеме цеолита дополнительных пор большего размера – мезо- (2–50 нм) и/или макропор (>50 нм) [18]. С точки зрения получения цеолитных материалов с микро/макропористой структурой представляют интерес микросферические стеклокристаллические полые образования с монолитной или пористой стенкой, присутствующие в составе летучих зол от сжигания угля и известные как ценосферы [19–21]. Основанием для их использования в синтезе низкомодульных цеолитов в качестве источника кремния и алюминия является высокое (до 95 мас. %) содержание стеклофазы с массовым соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 1.2–3.4, соответствующим аналогичной величине для цеолитов, полевых шпатов и фельдшпатоидов [22–25]. Применительно к процессам сорбции из жидких сред пористая структура такого типа способствует облегчению доступа адсорбтива к микропористому нано-/микроразмерному цеолитному компоненту за счет его распределения на внешней поверхности сферического полого темплата или внутренней поверхности макроразмерных полостей различного типа – от макропор в оболочке ценосфер диаметром 5–20 мкм до монополости ($D_{\text{макро}} \sim 100\text{--}200$ мкм) и поликамерных пустот ($D_{\text{макро}} \sim 20\text{--}60$ мкм) в ценосферах кольцевого и сетчатого строения соответственно [19–21].

Ранее показано, что в зависимости от состава реакционных сред и условий синтеза (температура, длительность, концентрация щелочи, отношение “жидкое/твердое”) стеклофаза ценосфер в гидротермальных условиях претерпевает превращение в цеолиты разных структурных типов, включая NaX (FAU, JCPDS 12-0228), NaA (LTA, JCPDS 43-0142), различные модификации цеолита типа жисмондина, преимущественно NaP1 (GIS, JCPDS 40-1464), шабазит (CHA, JCPDS 12-0194), анальцит (ANA, JCPDS 19-1180) и/или гидроксисодалит (JCPDS 11-401) [22, 23]. Среди перечисленных цеолитов в качестве индивидуальных фаз получены лишь цеолиты NaP1 [22] и анальцит [25]. Продемонстрирована перспективность использования микросферических цеолитных материалов на основе фазы NaP1 для сорбционного извлечения из водных радиоактивных отходов катионов Cs^+ и Sr^{2+} с последующей фиксацией сорбированных катионов в фазах поллуцита и Sr-анортита при термическом воздействии на $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ -обменные формы цеолита [24, 26]. Данные по ионообменным свойствам цеолитных продуктов других составов отсутствуют.

Наряду с этим, представляет интерес синтез на основе ценосфер монофазного цеолита типа фожазит, поскольку этот крупнопористый цеолит ($D_{\text{пор}} \sim 7.4 \text{ \AA}$) также может быть перспективным в сорбции крупных катионов, в том числе катионов цезия ($r = 1.7 \text{ \AA}$) [27]. Ранее полученные результаты показали, что статические условия синтеза способствуют преимущественной кристаллизации микросферического цеолита NaX с локализацией цеолитной фазы на внешней поверхности микросфер [23]. Можно ожидать, что предсинтетическая перфорация стенки ценосфер, обеспечивающая доступ реакционной среде во внутренний объем полых глобул с определенным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, будет определяющим фактором формирования целевой цео-

Таблица 1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных ценосфер

Обра- зец	Фракция, мм	ρ , г/см ³	$D_{\text{ср}}$, мкм	Кажущаяся толщина оболочки, мкм	Макроэлементный состав			$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ст.}}$	Фазовый состав			
					SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3			кварц	муллит	кальцит	стеклофаза
1*	−0.18 + 0.16	0.38	170	6.9	67.6	21.0	3.2	3.1	2.6	3.4	0.8	0.5	95.4
2**	−0.25 + 0.2	0.44	224	13.0	56.2	38.1	1.7	7.1	6.0	2.4	40.3	0.1	57.2

* Кольцевое строение. ** Сетчатое строение.

литной фазы как на внешней, так и внутренней поверхности макроразмерных полостей ценосфер в статических условиях синтеза.

Цель работы — определение условий получения микросферических цеолитных материалов с преимущественным формированием цеолита одного типа с использованием в качестве темплата и источника Si и Al узких фракций ценосфер двух морфологических типов разного состава и изучение ионообменных свойств цеолитных продуктов в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза цеолитов использовали: натрий гидроокись, “ч. д. а.”, ГОСТ 4328-77. Для травления ценосфер использовали: кислота соляная HCl, “х. ч.”, ГОСТ 3118-77; аммоний фтористый NH_4F , “ч. д. а.”, ГОСТ 4518-75. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

В качестве сферического темплата и источника кремния и алюминия использовали две узкие фракции ценосфер, выделенные из концентрата ценосфер летучих зол, полученных от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Томь-Усинской ГРЭС (табл. 1, образец 1; рис. 1а) и каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (табл. 1, образец 2; рис. 1б). Учитывая, что в гидротермальном синтезе цеолитов принимает участие в основном алюмосиликатная стеклофаза [23], то в дальнейшем ценосферы обозначены как $(\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$.

Выделение узких фракций ценосфер проводили с использованием технологической схемы [19–21, 28], включающей стадии аэродинамического разделения, гранулометрической классификации, магнитной сепарации, гидростатического отделения разрушенных и перфорированных глобул.

Для каждой полученной узкой фракции были определены следующие физико-химические параметры: химический и фазовый составы, насыпная плотность, распределение по размерам, средний диаметр глобул, кажущаяся толщина оболочки, содержание глобул определенного морфологического типа. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в работах [19–21, 28].

Макроэлементный и фазовый состав исходных ценосфер приведены в табл. 1. Отличительной особенностью этих фракций является существенное различие в содержании стеклофазы и фазы муллита, величине отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в стекле и в стеклокристаллическом материале в целом, а также строении глобул. Для ценосфер образца 1 характерно наличие одной полости и плотной или пористой оболочки кольцевого

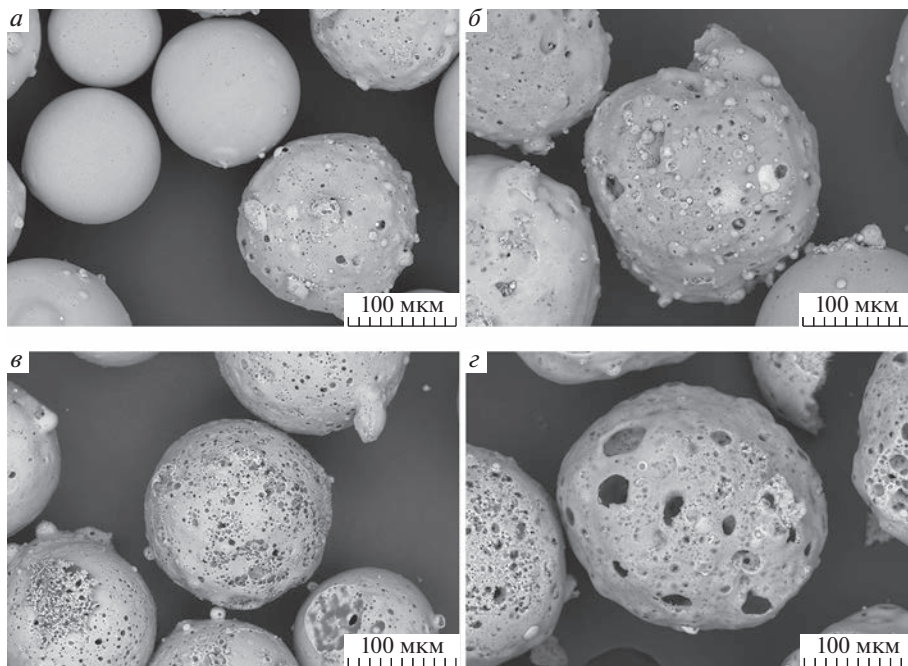


Рис. 1. РЭМ снимки узких фракций ценосфер. *а* — образец № 1; *б* — образец № 2 (до травления в HF) (кольцевое строение). *в* — образец № 1; *з* — образец № 2 (после травления в HF) (сетчатое строение).

строения, а ценосферы образца 2 представляют собой поликамерные глобулы с пористой стенкой (сетчатое строение) (рис. 1*а, б*). Ожидается, что присутствие муллита в составе ценосфер, который не подвергается превращению в условиях синтеза цеолитов [23], способствует повышенной прочности гранул конечного продукта с сохранением формы темплата-прекурсора и образованию дополнительных микро-/мезопор за счет растворения стеклофазы в межкристаллитном пространстве.

Для получения микросфер с доступной внутренней полостью было проведено кислотное травление узких фракций ценосфер реагентом на основе плавиковой кислоты согласно методике [29]. На рис. 1*в, з* представлены микрофотографии узких фракций ценосфер после травления в HF. Как и ожидалось, в результате такой обработки сформировались сквозные макропоры в оболочке ценосфер как кольцевого, так и сетчатого строения, которые обеспечивают ее проницаемость для реагентов и увеличение площади контакта алюмосиликатного стекла ценосфер с реакционной средой в процессе синтеза.

Синтез цеолитов

Синтез цеолитных сорбентов проводили в автоклаве “BELUGA” (Premex AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки при температуре от 80 до 150°C и аутогенном давлении системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ двух мольных составов $1.0\text{SiO}_2/0.18\text{Al}_2\text{O}_3/2.2\text{Na}_2\text{O}/100\text{H}_2\text{O}$ (Состав 1) и $1.0\text{SiO}_2/0.4\text{Al}_2\text{O}_3/2.7\text{Na}_2\text{O}/120\text{H}_2\text{O}$ (Состав 2) при отношении жидкое (ж)/твердое (т) = 6.6/1 (по объему), полученной путем добавления ценосфер (табл. 1) к 100 мл раствора 2.5 М NaOH, и перемешивании со скоростью 50 об./мин или без перемешивания. Время синтеза от 24 до 72 ч.

Методы исследования

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгенодифракционные спектры поликристаллических образцов регистрировали при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для CuK_α -излучения в интервале 2θ от 5° до 120° со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Количественный фазовый состав определяли путем обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [30] и метода минимизации производной разности [31], позволяющего проводить полно-профильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона. Текстуальные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе пористости и удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота (чистота 99.999%; марка 5.0) при 77 К в интервале $P/P_0 = 0.01-0.99$. Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [32] с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор, регламентируемым международным стандартом [33]. Анализ микропористости, а именно определение объема и удельной поверхности микропор, выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Harkins–Jura [34, 35] для расчета толщины статического слоя адсорбата. Измерения проводили непосредственно на сферических полых образцах без их измельчения. Предварительно все образцы дегазировали при температуре 150°C в течение 5–12 ч.

Химический состав исходных фракций ценосфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, а также потери при прокаливании (п.п.п.), определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019 [36], устанавливающего методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Сорбцию катионов проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором CsNO_3 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ заданной концентрации в интервале от 0.5 до 50.0 мг/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (iCap 6500 Duo, Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Равновесную сорбционную емкость (A_p , мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах согласно уравнения (1):

$$A_p = \frac{(c_0 - c_p)V}{m}, \quad (1)$$

где c_0 — исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л, c_p — равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л, V — объем исходного раствора, л, m — масса навески сорбента, г.

Изотермы сорбции были получены путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением Ленгмюра (2) [32]:

$$A = \frac{a_m K_L C_p}{1 + K_L C_p}, \quad (2)$$

где A — количество адсорбированного Cs^+ или Sr^{2+} на 1 г сорбента при равновесии, мг/г, a_m — адсорбционная емкость сорбента при насыщении, мг/г, K_L — константа уравнения Ленгмюра, л/мг, C_p — равновесная концентрация Cs^+ или Sr^{2+} в растворе, мг/л.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (K_D , мл/г) для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/л и эффективность сорбции (E , %) с использованием выражений (3, 4):

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \frac{V}{m}, \quad (3)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\%. \quad (4)$$

Максимальная сорбционная емкость ($A_{\max}$, мг/л) цеолитов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации Cs^+ и Sr^{2+} в растворе 500 мг/л и времени сорбции 24 ч.

Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6.0%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе на начальном этапе в качестве варьируемых параметров изучали влияние температуры, режима перемешивания и времени синтеза на свойства полученных продуктов при использовании неперфорированных ценосфер кольцевого строения с содержанием стеклофазы около 95 мас. % (состав 1).

На рис. 2 представлены РЭМ снимки цеолитных продуктов, полученных при различных температурах (время синтеза 24 ч) и перемешивании реакционной смеси. Как видно из представленных снимков, уже при температуре 80°C и времени контакта 24 ч протекает лишь частичная цеолитизация внешней поверхности ценосфер (рис. 2а). По данным РФА продукт синтеза, полученный при 80°C, представляет собой смесь не до конца сформированных цеолитов различных структурных типов, среди которых основной является фаза NaA (рис. 3). С ростом температуры преобладает фаза цеолита NaP1 со структурой жисмондина тетрагональной модификации (в дальнейшем — NaP1) с выходом 100% при температуре 120°C. Максимальной удельной поверхностью и объемом микропор обладает образец, полученный при температуре 120°C ($S_{уд} = 57$ м²/г, $V_{\text{микропор}} = 0.004$ см³/г).

Результаты изучения влияния времени синтеза на состав полученных цеолитов приведены на рис. 4. При проведении синтеза в течение 24 ч образец плохо окристаллизован, пики неярко выражены. При увеличении времени синтеза до 48 и 72 ч наблюдается появление четких рефлексов, указывающих на образование смеси цеоли-

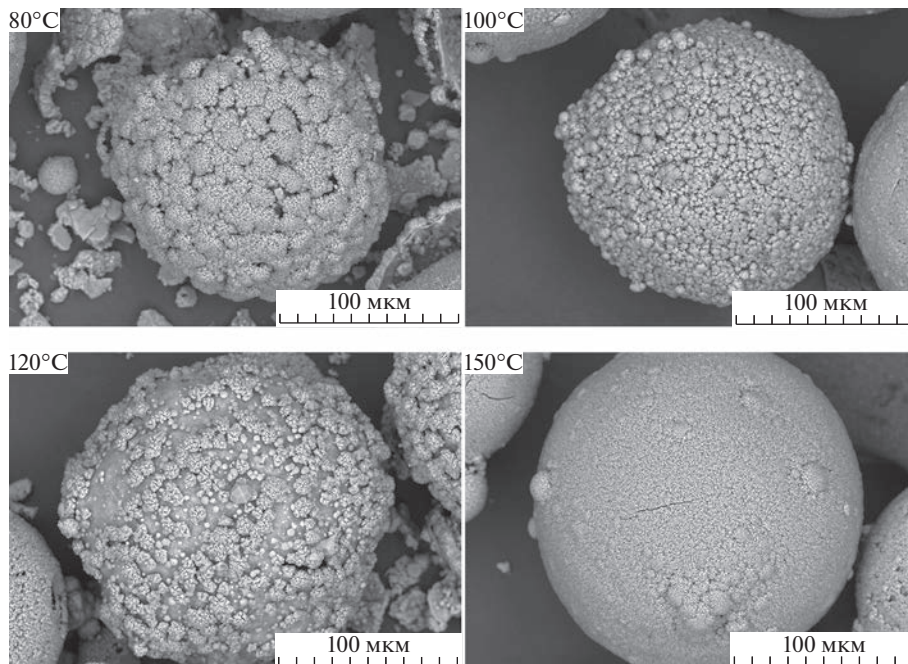


Рис. 2. РЭМ снимки цеолитных продуктов, полученных при различных температурах из неперфорированных ценосфер кольцевого строения при перемешивании.

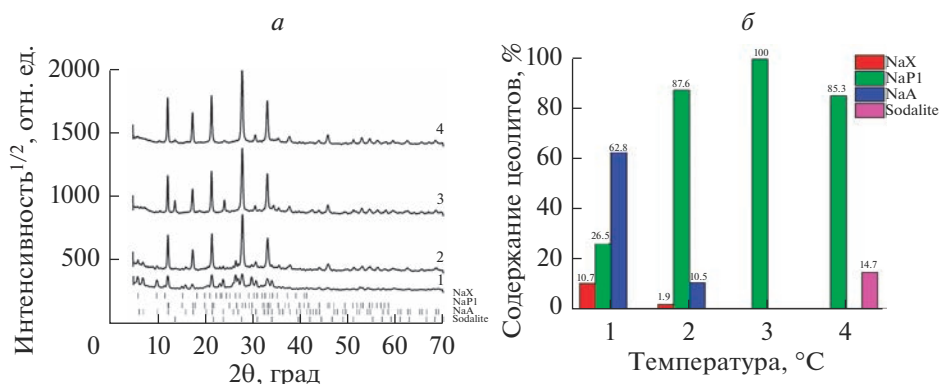


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов синтеза на основе неперфорированных ценосфер кольцевого строения (а) и состав цеолитных фаз в зависимости от температуры синтеза (б) (1 – 80, 2 – 100, 3 – 120, 4 – 150°C).

тов NaX, NaA и NaP1 (рис. 4а), в которой фаза NaP1 является основной цеолитной фазой (рис. 4б).

Таким образом, при использовании неперфорированных ценосфер с содержанием стеклофазы около 95 мас. % в условиях перемешивания реакционной смеси в большинстве случаев наблюдается одновременное образование цеолитов нескольких

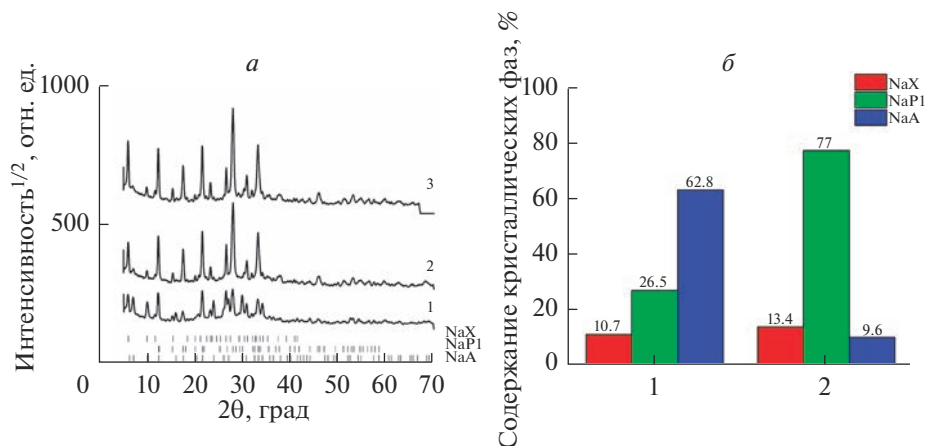


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов синтеза на основе неперфорированных ценосфер кольцевого строения при 80°C (а) и состав цеолитных фаз в зависимости от времени синтеза (б) (1 – 24 ч, 2 – 48 ч, 3 – 72 ч).

структурных типов с преимущественной кристаллизацией цеолита структурного типа жисмондин. Соотношение между отдельными цеолитными фазами изменяется в зависимости от продолжительности синтеза и температуры процесса.

Как было показано ранее [23], возможность кристаллизации фазы структурного типа NaX может быть реализована в обогащенных по кремнию реакционных средах с отношением $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ат.}} > 1.1$, которое должно превышать аналогичную величину для цеолита данного типа [37]. Учитывая, что в стеклофазе кольцевых и сетчатых ценосфер величина $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ат.}}$ составляет 2.6 и 6.0 соответственно, можно ожидать создания требуемых локальных концентраций Si и Al в реакционных средах путем проведения синтеза в статических условиях без перемешивания. Можно предположить, что при заполнении реакционным раствором внутреннего объема ценосфер с перфорированной оболочкой также будут создаваться условия, близкие к статическим. В этом случае рост цеолитных кристаллов будет происходить как на внутренней поверхности глобул, так и на внешней.

Для проверки данного предположения была проведена гидротермальная обработка ($T = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 48$ ч) перфорированных ценосфер кольцевого и сетчатого строения, заполненных реакционным раствором, с перемешиванием и в статических условиях. Как следует из данных количественного рентгенофазового анализа (рис. 5), в цеолитных продуктах, полученных в статических условиях, резко возрастает содержание цеолита NaX – 82.5% в продукте на основе ценосфер кольцевого строения и 68.4% в продукте на основе ценосфер сетчатого строения. В условиях перемешивания содержание фазы NaX в 2 раза ниже или она полностью отсутствует. Основной кристаллической фазой в продуктах синтеза на основе сетчатых ценосфер является муллит, содержание которого составляет 69.1 и 81.4% от суммы всех кристаллических фаз, включая цеолитные. В этих условиях синтеза происходит существенное возрастание объема микропор (до $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$) и удельной площади поверхности (до $200 \text{ м}^2/\text{г}$).

На рис. 6 приведены микрофотографии микросферических цеолитных материалов, полученных на основе перфорированных ценосфер кольцевого и сетчатого строения в статических условиях синтеза. Видно, что внешняя и частично внутренняя поверх-

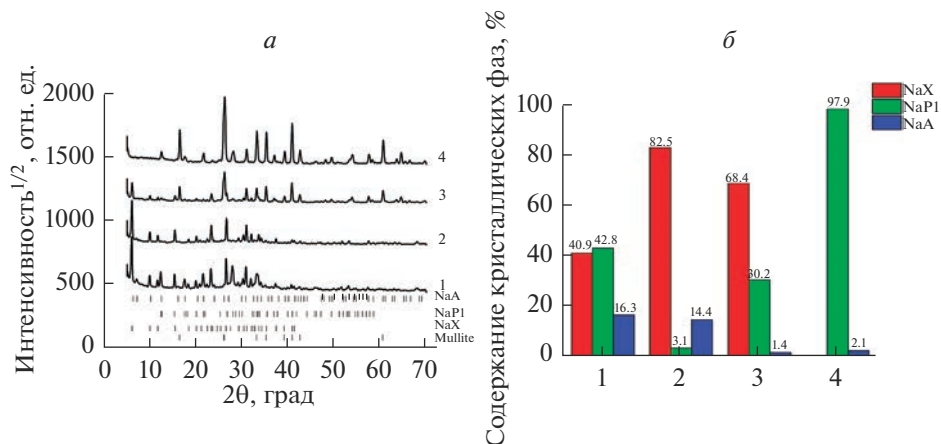


Рис. 5. Дифрактограммы цеолитных продуктов (а) на основе перфорированных ценосфер кольцевого (1, 2) и сетчатого (3, 4) строения, полученных с перемешиванием (1, 4) и без него (2, 3) и состав цеолитных фаз в полученных продуктах.

ность раскристаллизованных ценосфер кольцевого строения (рис. 6а, в, д) покрыта в основном кристаллами в форме усеченных октаэдров/многогранных сферулитов, характерных для фожазита [37].

На поверхности цеолитизированных микросфер на основе сетчатых ценосфер можно различить, по крайней мере, два типа кристаллов — с габитусом усеченного октаэдра (FAU) и пластинчатых сферулитов, типичных для некоторых модификаций цеолита P (GIS) [38].

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Cs^+ и Sr^{2+} , определены изотермы сорбции этих катионов в интервале концентраций, характерных для реальных ^{137}Cs - и ^{90}Sr -содержащих жидких радиоактивных отходов.

Рассчитанные с помощью модели Ленгмюра такие характеристики, как предельная сорбция (a_m , мг/г), коэффициент распределения (K_D , мл/г) и эффективность сорбции (E , %), а также определенная при высокой концентрации катионов сорбционная емкость ($A_{\max}$, мг/г) приведены в табл. 2. Приведенные значения сорбционной емкости, коэффициента распределения и степени извлечения Cs^+ и Sr^{2+} свидетельствуют о высокой эффективности цеолитных сорбентов на основе ценосфер кольцевой структуры.

В области низких концентраций $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ (0.5–50.0 мг/л) для большинства цеолитов процесс извлечения Sr^{2+} характеризуется высоким коэффициентом распределения ($K_D \sim 10^6$ мл/г), на два порядка превосходящем K_D для сорбции Cs^+ . Изотермы Sr^{2+} не достигают уровня насыщения сорбента в интервале низких концентраций Cs^+ и Sr^{2+} , в то время как изотермы сорбции для Cs^+ выходят на плато на уровне 60–80 мг/г. Данные по сорбции исходных ценосфер в отношении Cs^+ и Sr^{2+} показывают низкую предельную сорбцию около 8–10 мг/г и низкий коэффициент распределения ($K_D \sim 10^2$ – 10^3 мл/г) (табл. 2).

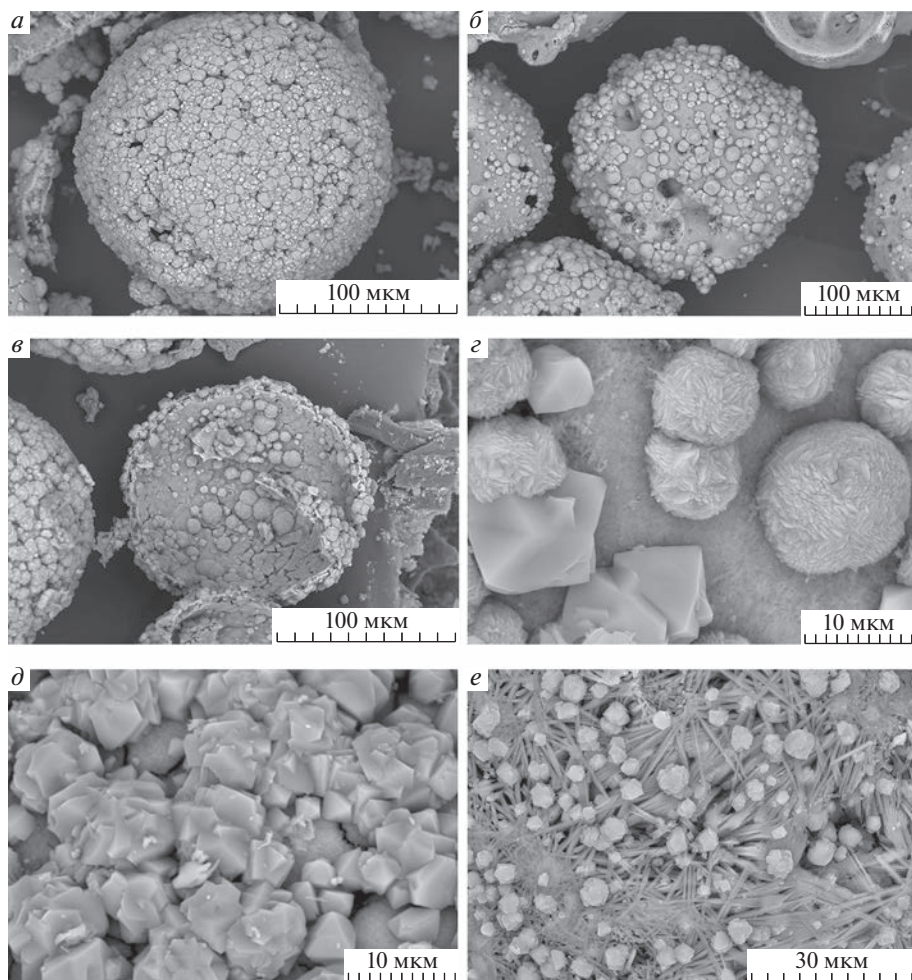


Рис. 6. РЭМ снимки цеолитных материалов, полученных на основе перфорированных ценосфер кольцевого (а, в, д) и сетчатого (б, з, е) строения в статических условиях синтеза.

Следует также отметить, что цеолитные материалы, содержащие преимущественно фазу цеолита NaX (FAU), несколько уступают по максимальной сорбционной емкости ($A_{\max}$) продуктам на основе фазы жисмондина (табл. 2), что не противоречит известным данным в этой области [39, 40].

Цеолиты на основе сетчатых ценосфер, содержащих около 57 мас. % стеклофазы и 40 мас. % фазы муллита, проявляют гораздо более низкую сорбционную емкость (не выше 99 мг/г Cs^+ и 44 мг/г Sr^{2+}) по сравнению с цеолитными материалами на основе ценосфер кольцевой структуры, что скорее всего связано с низким выходом цеолитных фаз из-за низкого содержания реакционноспособной стеклофазы в составе стеклокристаллического материала ценосфер и избыточного содержания кремния в стекле по сравнению со стехиометрическим составом низкомодульных цеолитов.

Таблица 2. Сорбционная емкость (a_m и $A_{\max}$), коэффициент распределения (K_D) и степень извлечения (E) Cs^+ и Sr^{2+} из растворов для цеолитных материалов, полученных на основе ценосфер кольцевого строения при различных режимах синтеза

Образец	Состав цеолитных фаз*	Катионы	a_m , мг/г	$A_{\max}$, мг/г	K_D , мл/г	E , %
Исходные ценосферы	—	Cs^+	8.0	—	8.0×10^2	50.0
		Sr^{2+}	12.0	—	2.4×10^3	75.0
К-НП-80-24-С/П	NaA , NaX, NaP	Cs^+	61.2	188	1.3×10^5	99.4
		Sr^{2+}	—	155	1.3×10^6	99.9
К-НП-80-48-С/П	NaP , NaX, NaA	Cs^+	55.9	221	1.0×10^5	99.2
		Sr^{2+}	—	155	3.0×10^6	99.9
К-НП-80-72-С/П	NaP , NaX, NaA	Cs^+	61.5	239	8.5×10^4	99.1
		Sr^{2+}	—	176	3.1×10^6	99.9
К-НП-100-24-С/П	NaP , NaX, NaA	Cs^+	61.7	234	9.3×10^4	99.1
		Sr^{2+}	—	162	3.9×10^6	99.9
К-НП-120-24-С/П	NaP	Cs^+	78.7	249	9.2×10^4	99.1
		Sr^{2+}	—	169	3.0×10^6	99.9
К-НП-150-24-С/П	NaP , содалит	Cs^+	63.0	234	8.2×10^4	99.1
		Sr^{2+}	—	135	5.0×10^5	99.9
К-П-80-48-С/П	NaX , NaP , NaA	Cs^+	59.2	214	8.2×10^4	99.1
		Sr^{2+}	—	158	4.4×10^6	99.9
К-П-80-24-С/П	NaP , NaX, NaA	Cs^+	87.7	224	7.2×10^4	98.9
		Sr^{2+}	—	157	3.9×10^6	99.9
К-П-80-48-Б/П	NaX , NaP, NaA	Cs^+	н.о.	177	н.о.**	н.о.
		Sr^{2+}	н.о.	104	н.о.	н.о.

* Выделены основные фазы. ** Не определяли. Условные обозначения: К — кольцевое строение; П — перфорированные; НП — неперфорированные; Б/П — без перемешивания; С/П — с перемешиванием; числовые значения — сначала температура (°С), затем время (ч) синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием узких фракций ценосфер кольцевого и сетчатого строения в качестве темплата и источника Si и Al изучено влияние условий синтеза, состава, строения и предсинтетической обработки ценосфер на получение микросферических моноцеолитных материалов с микро/макропористой структурой. Определены условия синтеза цеолитного сорбента с содержанием фазы цеолита NaX (FAU) в составе образовавшихся цеолитных фаз не менее 80%. Установлено, что основными факторами, способствующими формированию цеолита со структурой фожазита с использованием ценосфер, являются статические условия синтеза, которые обеспечивают создание необходимых локальных концентраций Si и Al за счет растворения алюмосиликатного стекла ценосфер с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, превышающем аналогичную величину для стехиометрического состава цеолита NaX. В условиях перемешивания при 120–150°С формируется преимущественно фаза цеолита NaPl (GIS).

Для цеолитных продуктов изучены сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} в области низких (0.5–50.0 мг/г) и высоких (500 мг/л) концентраций. Цеолитные продукты на основе ценосфер кольцевой структуры с содержанием стеклофазы около 95 мас. % демонстрируют наиболее высокие сорбционные параметры, включая мак-

симальную емкость по Cs^+ и Sr^{2+} — до 250 и 180 мг/г, коэффициент распределения — порядка 10^4 и 10^6 мл/г, степень извлечения — 99.1 и 99.9% соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности, Г.Н. Бондаренко и Л.А. Соловьеву за выполнение РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 606 с.
2. Жданов С.П., Егорова Е.П. Химия цеолитов. Ленинград: Наука, Ленинградское отд., 1968. 158 с.
3. Rhodes C.J. Zeolites: physical aspects and environmental applications // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem. 2007. V. 103. P. 287–325.
4. Golubeva O.Y., Brazovskaya E.Y., Ul'yanova N.Y., Morozova Y.A. Development of Approaches for Designing and Preparing Magnetic Nanocomposites Based on Zeolite Beta and Magnetite Nanoparticles under Hydrothermal Conditions // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 108–114.
5. Golubeva O.Y., Brazovskaya E.Y., Alikina Y.A., D'yachenko S.V., Zhernovoi A.I. Synthesis and Study of Nanocomposites Based on Beta Zeolite and Magnetite for Targeted Drug Delivery // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. № 1. P. 66–73.
6. Grund S., Doussineau T., Fischer D., Mohr G.J. Mitoxantrone-loaded zeolite beta nanoparticles: Preparation, physico-chemical characterization and biological evaluation // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 365. № 1. P. 33–40.
7. Fernandez S., Ostraat M.L., Lawrence J.A., Zhang K. Tailoring the Hierarchical Architecture of Beta Zeolites using Base Leaching and Pore-Directing Agents // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 263. June. P. 201–209.
8. Dyer A. Use of zeolites in the treatment of nuclear waste // Anal. Proc. 1993. V. 30. № P. 190–191.
9. Mimura H., Kobayashi T., Akiba K. Chromatographic separation of strontium and cesium with mixed zeolite column // J. Nucl. Sci. Technol. 1995. V. 32. № 1. P. 60–67.
10. Bosch P., Caputo D., Liguori B., Colella C. Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices // J. Nucl. Mater. 2004. V. 324. № 2–3. P. 183–188.
11. Cappelletti P., Rapisardo G., Gennaro B., Colella A., Langellac A., Graziano F.S., Bish D.L., Gennaro M. Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites // J. Nucl. Mater. 2011. V. 414. P. 451–457.
12. Барпер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. 424 с.
13. Fan J., Jing Z., Zhang Y., Miao J., Chen Y., Jin F. Mild hydrothermal synthesis of pollucite from soil for immobilization of Cs in situ and its characterization // Chem. Eng. J. 2016. V. 304. P. 344–350.
14. Novembre D., Gimeno D., Del Vecchio A. Synthesis and characterization of Na–P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 4872. P. 1–11.
15. Fang J.-N., Lin I.-C., Lo H.-J., Song S.-R., Chen Y.-L.T. The kinetics of analcime synthesis in alkaline solution // J. Chi. Chem. Soc. 2004. V. 51. P. 1267–1272.
16. Querol X., Moreno N., Uman˜a J.C., Alastuey A., Herna˜ndez E., Lo˜pez-Soler A., Plana F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview // Int. J. Coal. Geol. 2002. V. 50. № 1–4. P. 413–423.
17. Franus W., Wdowin M., Franus M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash // Environ. Monit. Assess. 2014. V. 186. P. 5721–5729.
18. Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю. Синтез и исследование цеолитов Beta с иерархической структурой пор // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 74–81.
19. Anshits N.N., Mikhailova O.A., Anshits A.G., Salanov A.N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) // Fuel. 2010. V. 88. № 9. P. 1849–1862.
20. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and Morphology of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Kuznetsk Coal // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 9. P. 5440–5448.
21. Fomenko E.V., Anshits N.N., Vasilieva N.G., Mikhaylova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 8. P. 5390–5403.

22. *Верещагин С.Н., Верещагина Т.А., Шишикина Н.Н., Саланов А.Н., Анишиц А.Г.* Получение микросферических цеолитов из стеклокристаллических ценосфер энергетических зол // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 4. С. 519–527.
23. *Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G.* One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell by direct conversion of coal fly ash cenospheres // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 169. P. 207–211.
24. *Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Vasilieva N.G., Anshits A.G.* Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral like aluminosilicate hosts for ^{135,137}Cs and ⁹⁰Sr // J. Nucl. Mater. 2013. V. 437. № 1–3. P. 11–18.
25. *Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mazurova E.V., Chernykh Y.Y., Anshits A.G.* Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 258. March. P. 228–235.
26. *Верещагина Т.А., Анишиц Н.Н., Шаронова О.М., Васильева Н.Г., Верещагин С.Н., Шишикина Н.Н., Фоменко Е.В., Анишиц А.Г.* Полифункциональные микросферические материалы для длительного захоронения жидких радиоактивных отходов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 712–726.
27. *Panasyugin A.S., Golikova N.B., Strukova O.V.* Concentrating radiocesium with selective sorbents // Radiochemistry. 2003. V. 45. № 3. P. 290–292.
28. *Fomenko E.V., Anshits N.N., Pankova M.V., Mikhaylova O.A., Solovyov L.A., Shishkina N.N., Anshits A.G.* Influence of the composition and structure of the glass-crystalline shell of cenospheres on helium permeability // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. № 2. P. 218–227.
29. Пат. 2262383 Российская Федерация, МПК B01J20/30, B01J20/10. Способ получения микросферического сорбента для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов / *Анишиц А.Г., Верещагина Т.А., Фоменко Е.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН. № 2004112726/15; заявл. 26.04.2004; опубл. 20.10.2005, Бюл. № 26. 10 с.
30. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71.
31. *Solovyov L.A.* Full-profile refinement by derivative difference minimization // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 743–749.
32. *Greg S.J., Singh K.S.W.* Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.
33. ИСО 9277:2010-09 (Е). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (ВЕТ-метод). М.: Стандартинформ, 2016. 30 с.
34. *Harkins W.D., Jura G.* A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1366–1373.
35. *Webb P., Orr C.* Analytical methods in fine particle technology. Norcross, GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.
36. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 70 с.
37. *Robson H.* Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Elsevier Science, 2016. 405 p.
38. *Zubowa H.-L., Kosslick H., Müller D., Richter M., Wilde L., Fricke R.* Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 109. № 1–3. P. 542–548.
39. *Penilla R.P., Bustos A.G., Elizalde S.G.* Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash // Fuel. 2006. V. 85. № 5–6. P. 823–832.
40. *Atkins M., Glasser F.P., Jack J.J.* Zeolite P in cements: its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species // Waste Manage. 1995. V. 15. № 2. P. 127–135.