

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 544.723:546.36/42:549.6

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ

А. Ш. Рамазанов¹, М. Б. Атаев², М. К. Каспарова¹,
И. В. Сараева¹, Р. А. Джамуева¹

¹Дагестанский государственный университет

²Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

Изучен химический и фазовый состав природного алюмосиликата. Определены оптимальные условия адсорбции ионов цезия и стронция из водных растворов алюмосиликатом, обработанным 1М раствором соляной кислоты. Установлено, что адсорбция ионов цезия и стронция алюмосиликатом идет по ионообменному механизму. Показано, что адсорбент на основе природного алюмосиликата может быть использован для извлечения ионов цезия и стронция, в том числе радиоактивных изотопов, из водных растворов.

Chemical and phase structure of natural aluminosilicate is investigated. Optimal conditions of adsorption of ions of cesium and strontium from water solutions by aluminosilicate processed with the 1M solution of hydrochloric acid are determined. It is established that adsorption of ions of cesium and strontium by aluminosilicate goes on according to the ions exchange mechanism. It is shown that the adsorbent based on natural aluminosilicate can be used for extraction of ions of cesium and strontium, including radioactive isotopes from water solutions.

Ключевые слова: адсорбция; ионы цезия и стронция; природный алюмосиликат.

Key words: adsorption; ions of cesium and strontium; natural aluminiumosilicate.

Для очистки воды от неорганических и органических примесей, в том числе от радиоактивных изотопов, все большее применение находят минеральные адсорбенты естественного происхождения (глинистые породы, цеолиты и некоторые другие материалы) [1–3].

Известно [4], что природные алюмосиликаты ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) разнообразны и отличаются соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, содержанием примесей щелочных и щелочноземельных металлов, и их адсорбционная активность определяется наличием особо организованных тетраэдров оксидов кремния и алюминия.

Целью настоящей работы является исследование химического, фазового состава и установление адсорбционной активности природного алюмосиликата по отношению к ионам цезия и стронция.

Экспериментальная часть. Объектом исследований являлся природный $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – опок из Астраханской области массой 5 кг, предоставленный профессором Н.М. Алыковым (Астраханский государственный университет).

Минерал размалывали, отсеивали мелкие и крупные частицы, оставляя гранулы диаметром от 0.25–1.0 мм. Фракцию $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ массой 200 г разделили на две части. Одну часть промыли 200 см³ дистиллированной воды, а другую часть внесли в 200 см³ 1М раствора HCl и встряхивали на качающейся платформе в течение 1 часа, затем твердую фазу отфильтровали, промыли дистиллированной водой до pH 4–7 и обе части высушили до воздушно-сухого состояния.

Фазовый состав $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu. Для поиска соответствующих фаз в образцах использовалась программа Search match из комплекта программ Shimadzu, которая проводила поиск по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 280 000 статей.

Значения pH точек нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) поверхностей образцов сорбентов определяли методом кислотно-основного титрования [5].

Химический состав Al_2O_3/SiO_2 определяли химическими и физико-химическими методами [6-7].

Исследование адсорбционных характеристик алюмосиликата, обработанного 1 М раствором соляной кислоты ($Al_2O_3/SiO_2 - HCl$), относительно ионов щелочных и щелочноземельных металлов проводили на модельных растворах, которые готовили растворением в дистиллированной воде химически чистых реактивов: $CsCl$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$.

Опыты по изучению процесса адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} из водных растворов сорбентом проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании. Для этого в коническую колбу вносили 1 г $Al_2O_3/SiO_2 - HCl$, 50 мл раствора с определенной концентрацией адсорбата, выдерживали при перемешивании в течение заданного времени.

Величину адсорбции оценивали по убыли содержания исследуемого иона в объеме раствора методами атомно-абсорбционной спектрометрии и капиллярного электрофореза.

Таблица 1. Химический состав природного Al_2O_3/SiO_2 Астраханской области

Компоненты	Содержание, %	Содержание по [4], %
SiO_2	78-81	75-80
Al_2O_3	5.3-6.0	18-23
Fe_2O_3	1.8-2.1	0.5-1.0
Na_2O	0.12-0.14	-
K_2O	1.8-1.9	-
MgO	1.0-2.6	-
CaO	1.6-2.8	0.2-0.7
CO_2	1.5-2.2	0.1-0.4
SO_3	0.4-0.5	0.2-0.3
H_2O	0.5-0.6	0.2-0.5

Обсуждение результатов. В табл. 1 представлены полученные нами результаты анализа состава природного Al_2O_3/SiO_2 (опок Астраханской области). Для сравнения также приведены данные по анализу опок из [4].

Как видно из приведенной таблицы, содержание Al_2O_3 в исследуемом образце природного минерала в 3-4 раза меньше, а Fe_2O_3 в 2-4 раза больше, чем в опоках Астраханской области, описанных в [4], при этом молекулярное отношение $SiO_2:R_2O_3$ (полуторные оксиды) составляет 10-11.

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа трех образцов: Al_2O_3/SiO_2 - исходный, Al_2O_3/SiO_2 - обработанный H_2O и Al_2O_3/SiO_2 - обработанный HCl . На дифрактограммах всех образцов

обнаружены схожие наборы линий, принадлежащие нескольким фазам. Судя по форме некоторых пиков и уровню фона, все образцы имеют определенную долю аморфности. Поиск соответствия по базе данных ICDD PDF-4+ позволил идентифицировать их как следующие фазы: SiO_2 (кварц); $CaCO_3$ (кальцит); $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ (жисмондин); $xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$; $(Mg,Al)SiO_3$; $KAl_3Si_3O_{11}$.

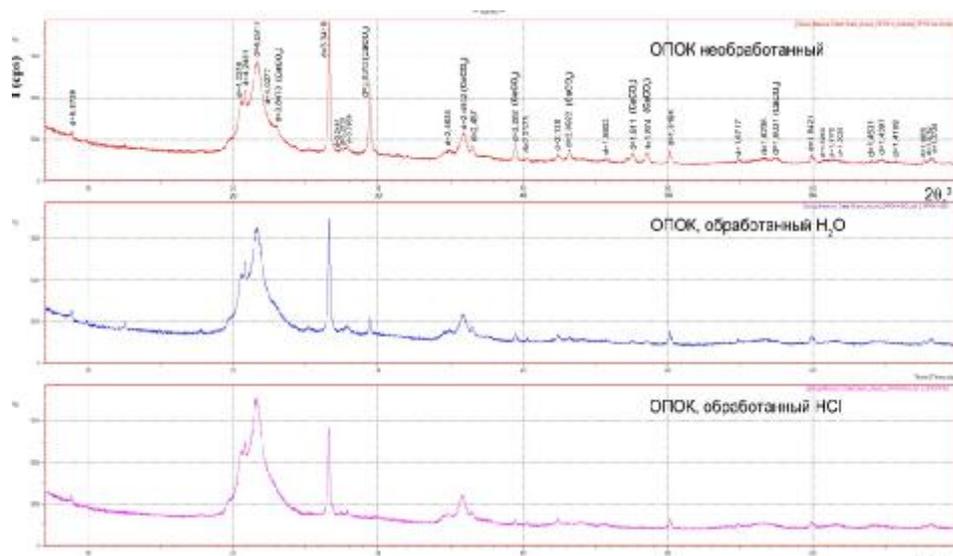


Рис. 1. Дифрактограммы трех образцов алюмосиликата (опок) с указанием пиков $CaCO_3$

Методом кислотно-основного титрования определена точка нулевого заряда поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ ($\text{pH}_{\text{тнз}} = 2.75$). Учитывая, что существует корреляция между ионообменной емкостью адсорбента и зарядом поверхности, а последний зависит от pH раствора, можно предположить, что $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ будет адсорбировать Cs^+ и Sr^{2+} из водного раствора при $\text{pH} > 2.75$.

Изучение влияния pH на величину адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} из водных растворов показало (рис. 2), что в интервале pH 2.5–10.5 адсорбционная емкость (Γ , мг/г) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ с повышением значения pH увеличивается по Cs^+ с 0.5 до 0.6 мг/г, по Sr^{2+} с 2.5 до 5.4 мг/г. Более высокие значения емкости адсорбента по Sr^{2+} объясняются тем, что исходная концентрация модельного раствора Sr^{2+} составляла 1000 мг/дм³, а раствора Cs^+ 15.8 мг/дм³.

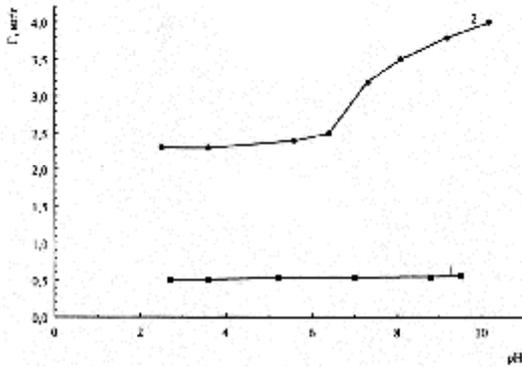


Рис. 2. Зависимость адсорбции Cs^+ (1) и Sr^{2+} (2) алюмосиликатом, обработанным HCl, из водных растворов от pH ($C_{\text{Cs}^+} = 15.8$ мг/дм³; $C_{\text{Sr}^{2+}} = 1000$ мг/дм³; $T = 293$ К; $t = 60$ мин)

Из зависимости адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ от времени в статических условиях (рис. 3) видно, что величина адсорбции достигает постоянных значений в течение 60 минут.

Изучение зависимости адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} из водных растворов от температуры показало, что температурная зависимость адсорбции исследуемых ионов на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ носит достаточно сложный характер (рис. 4). Так, например, при увеличении температуры растворов с 293 до 303 К адсорбция Cs^+ и Sr^{2+} уменьшается, а в интервале температур 313–323 К увеличивается; по-видимому, это связано с суммарным проявлением двух типов адсорбции – физической и химической.

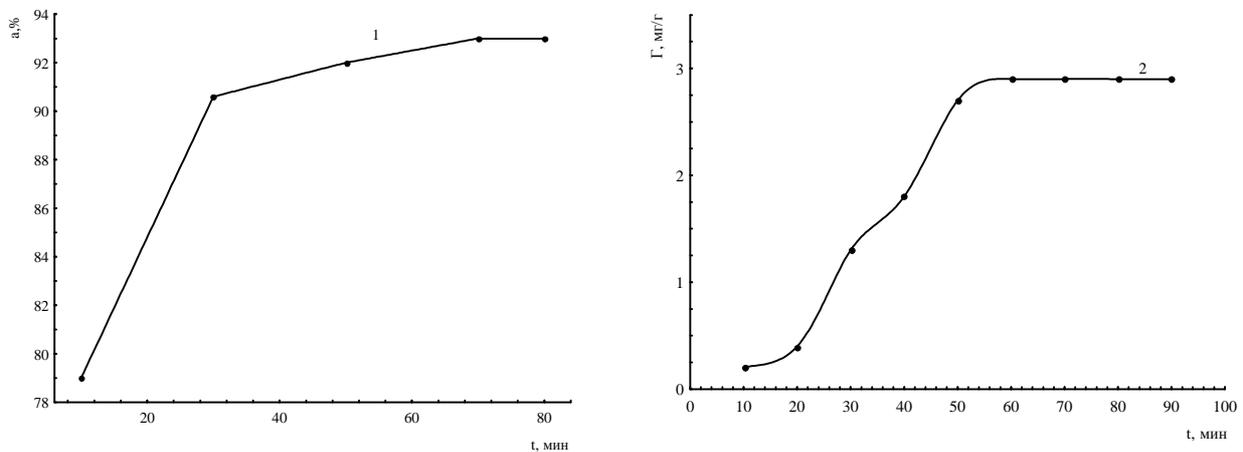


Рис. 3. Зависимость адсорбции Cs^+ (1) и Sr^{2+} (2) алюмосиликатом, обработанным HCl, из водных растворов от времени ($C_{\text{Cs}^+} = 15.8$ мг/дм³; $C_{\text{Sr}^{2+}} = 1000$ мг/дм³; $\text{pH} = 6.4$; $T = 293$ К)

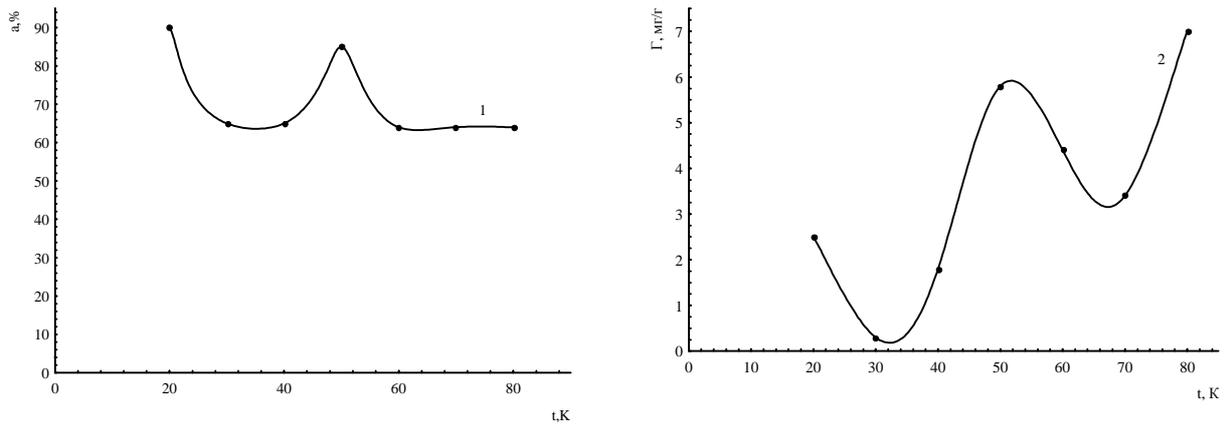


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Cs^+ (1) и Sr^{2+} (2) алюмосиликатом, обработанным HCl, из водных растворов от температуры ($C_{Cs^+} = 15.8 \text{ мг/дм}^3$; $C_{Sr^{2+}} = 1000 \text{ мг/дм}^3$; pH = 6.4)

Изучена зависимость емкости $Al_2O_3/SiO_2 - HCl$ от концентрации Cs^+ и Sr^{2+} в растворе (рис. 5).

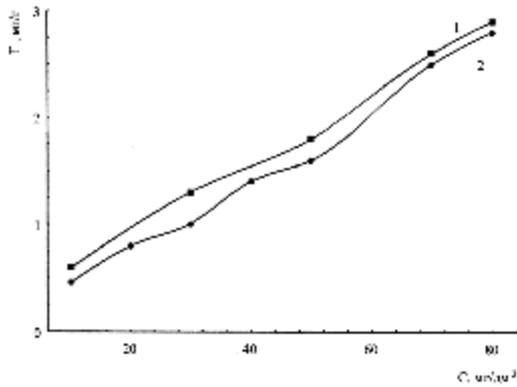


Рис. 5. Зависимость емкости адсорбента от концентрации Cs^+ (1) и Sr^{2+} (2) в растворе

Таблица 2. Адсорбция Cs^+ и Sr^{2+} алюмосиликатом, обработанным HCl, из водных растворов при совместном

Состав раствора, мг/дм ³		Емкость сорбента	
до адсорбции	после адсорбции и	мг/г	10 ³ ммоль/г
Cs^+ – 6.48	Cs^+ – 1.59	0.24	1.8
Sr^{2+} – 7.35	Sr^{2+} – 3.29	0.20	2.3
Cs^+ – 8.64	Cs^+ – 0.88	0.39	2.9
Sr^{2+} – 17.87	Sr^{2+} – 4.79	0.65	7.5
Cs^+ – 27.09	Cs^+ – 1.15	1.15	8.6
Sr^{2+} – 18.43	Sr^{2+} – 4.80	4.80	10.8

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой емкости $Al_2O_3/SiO_2 - HCl$ по отношению к Cs^+ и Sr^{2+} .

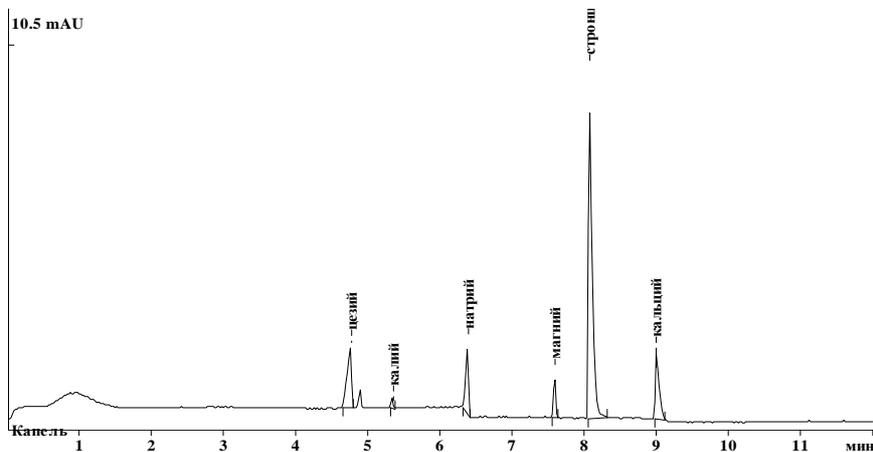


Рис. 6. Электрофореграмма исходного раствора

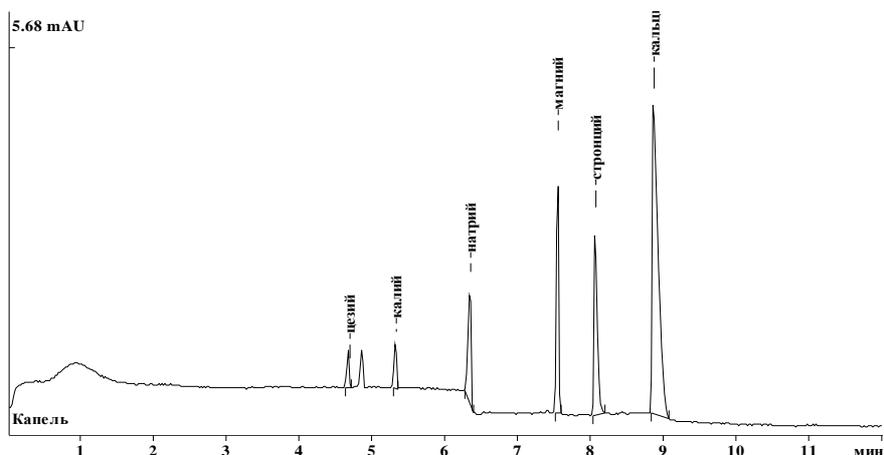


Рис. 7. Электрофореграмма раствора после обработки сорбентом

Изучен также процесс адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} алюмосиликатом, обработанным HCl , из водных растворов при совместном присутствии (табл. 2). Установлено, что $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ способен эффективно поглощать Cs^+ и Sr^{2+} , находящиеся в одном водном растворе. При этом емкость адсорбента по каждому иону зависит от концентрации его и сопутствующего иона в исходном растворе.

Показано, что Cs^+ и Sr^{2+} обратимо связаны с адсорбентом и при обработке 1 М раствором HCl способны переходить в водный раствор на 98–99%.

Для установления механизма адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ в модельный раствор, состав которого представлен на рис. 6 и в табл. 2, в объеме 25 мл ввели 0.5 г сорбента и провели процесс адсорбции при температуре опыта 293 К, pH 7.5 и времени контакта 60 мин, при постоянном встряхивании.

Таблица 3. Результаты обработки электрофореграмм

Название иона	№	Электрофореграмма					
		Исходная			Конечная		
		Время сек.	Площадь $\text{mAU} \cdot \text{сек}$	Конц. $\text{мг}/\text{дм}^3$	Время сек.	Площадь $\text{mAU} \cdot \text{сек}$	Конц. $\text{мг}/\text{дм}^3$
Цезий	1	285.7	7.16	27.79	280.5	1.24	4.827
Калий	2	319.9	0.57	0.4959	319.4	1.73	1.521
Натрий	3	382.7	5.10	1.849	380.8	5.42	1.964
Магний	4	454.8	2.39	2.391	452.5	8.05	8.05
Стронций	5	483.6	32.12	18.43	483.3	8.36	4.799
Кальций	6	539.3	6.64	2.311	531.1	25.88	9.013
		720	53.97	53.27	720	50.68	30.17

Комментарий

Прибор: Капель-103РТ (№ 865)
 Кассета: № 865.1
 Температура: 20°C
 Ввод пробы: 30 мбар, 5 сек
 Буфер: стандартный по методике катионов
 Анализ: +13 кВ, 12 мин
 Ток: 5.5 мкА
 Проба: градуировочная смесь по методике
 Отклик: Площадь

Отчет выдан программой МультиХром

Из представленных результатов (рис. 6 и 7, табл. 3) видно, что адсорбция Cs^+ и Sr^{2+} на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{HCl}$ идет по ионному механизму с вытеснением из адсорбента соответствующего количества ионов магния, кальция, частично калия и натрия.

Таким образом, использование адсорбента на основе природного алюмосиликата для извлечения ионов цезия и стронция, в том числе радиоактивных изотопов, из водных растворов будет обусловлено достаточно высокой емкостью его, ионообменными свойствами, химической и температурной устойчивостью, низкой стоимостью и доступностью иногда как местного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-96506-р_юг_а) и Минобрнауки (госконтракты № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы и перспективы их использования в технологии водоочистки // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 34-42.
2. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И. О новом природном сорбенте для извлечения металлов из водных сред // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1998. № 4. С. 96-101.
3. Мамченко А.В., Максин В.И., Теселкин В.В. Дисперсность, пористость, сорбционные и ионообменные свойства твердых тел // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 84-91.
4. Алыков Н.М., Алыкова Т.В. Опoki Астраханской области. Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. ун-та, 2004. 250 с.
5. Noh J., Schwarz J. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration// J. of Colloid and interface science. 1989. Vol. 130. N 1. P. 157-164.
6. Попов Н.П., Столярова И.А. Химический анализ горных пород и минералов. М.: Недра, 1974. 248 с.
7. Горшков В.С., Тимошев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.

Поступила в редакцию 18.10.2011 г.
Принята к печати 23.12.2011 г.