



УДК 628.31

Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента

Шилина А.С., Милинчук В.К.

Обнинский институт атомной энергетики - филиал «Национального исследовательского ядерного университета (МИФИ)», Обнинск

Поступила в редакцию 2.02.2010 г.

Аннотация

Исследованы структура и адсорбционные свойства нового микро- и наноструктурированного аморфного алюмосиликатного адсорбента, синтезированного авторами. Удельная площадь поверхности адсорбента составляет ~ 1000 м²/г, размеры частиц порошка адсорбента лежат в интервале от 2 до 20 мкм, насыпная плотность 0.3 г/см³. Сорбционная емкость адсорбента составляет по катионам (мг/г): железа - 580, никеля - 100, свинца - 240, меди - 160, цезия - 2350 и стронция - 220. Определена структурная формула алюмосиликатного адсорбента. Приведены результаты исследований сорбционных свойств термически модифицированного адсорбента. Установлено, что после нагревания при 600 °С статическая сорбционная емкость адсорбента по отношению к катионам никеля и свинца возрастает в $\sim 2-3$ раза. Адсорбент эффективно удаляет катионы металлов из кипящих водных растворов, что свидетельствует о перспективности его применения для очистки водных сред при высоких температурах.

Ключевые слова: адсорбент, сорбционная емкость

The structure and sorption properties of new type of micro- and nanostructured aluminosilicate adsorbent was studied. The specific area of the surface sorbent is equal about 1000 m²/g, the sizes of sorbent particles is equal from 2 to 20 μ, the density of the sorbent powder is equal 0.3 g/cm³. The sorption capacity of the sorbent is equal by the cations (mg/g): iron - 580, nickel - 100, lead -240, copper - 160, caesium - 2350 and strontium - 220. The structural formula of aluminosilicate adsorbent was defined. The results of researches of sorption properties of thermally modified sorbent are tested. It's established that after heating at 600°C the static sorption capacity of sorbent in relation to cations of nickel and lead increases in $\sim 2-3$ times. The sorbent effectively deletes the cations of metals from boiling water solutions that testifies to perspective of its application for clearing of water environments at heats.

Key words: sorbent, sorbent capacity

Введение

Природные и синтетические адсорбенты широко применяются в процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах, в различных процессах химической технологии, в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Постоянно возрастает роль адсорбентов в

решении экологических проблем: очистке питьевой воды, жидких радиоактивных отходов, промышленных и коммунальных стоков, нейтрализации вредных соединений в отходящих газах промышленных предприятий.

В настоящее время для очистки водных сред атомных электрических станций (АЭС), подводных и надводных судов с ядерными двигательными установками, тепловых электрических станций (ТЭС) и многих других промышленных объектов с тепловыми котлами от солей жесткости, продуктов коррозии металлов, радионуклидов, органических, механических примесей наиболее широко применяются органические ионообменные смолы. Существенным недостатком ионообменников на органической основе является низкая термическая стойкость, что накладывает жесткое ограничение на верхний предел рабочей температуры для использования как анионитов, так и катионитов, который лежит в области 40⁰- 60⁰С [1, 2]. Так, например, в номинальном режиме водный теплоноситель контура многократно-принудительной циркуляции ядерного реактора РБМК поступает в регенеративный теплообменник, где охлаждается с 270⁰ до 68⁰С за счет отвода тепла, и после дополнительного охлаждения до 50⁰С в доохладителе поступает на установку байпасной очистки реакторной воды, в которой предусмотрены механические и ионообменные фильтры [3, 4].

В практике обработки радиоактивных вод АЭС также используются такие твердые неорганические сорбенты, как: перлит, диатомит, активированный уголь, а также синтетические сорбенты на основе оксидов тяжелых металлов [1]. Однако эти сорбенты очищают воду только от мелкодисперсных и коллоидных примесей. Перлит и диатомит обладают низкой термической стойкостью - до 45⁰С. Активированные угли обладают высокой зольностью (3-10%), и поэтому перед загрузкой в фильтры они промываются раствором соляной или серной кислот. Применение таких сорбентов как цеолиты, обладающих ионообменными свойствами и способностью очищать воду от растворенных солей, ограничено их высокой стоимостью [5].

Из-за высокой стоимости и дефицитности сорбентов, особенно высоко термостойких, сорбционные методы не нашли пока широкого применения для очистки при высоких температурах различных загрязненных вод. В то же время большие коэффициенты очистки и возможность обработки воды без снижения температуры и потери тепла делает сорбционный метод перспективным для удаления продуктов коррозии и других загрязнений из водных сред. В связи с этим актуальным является синтез и применение для очистки вод новых видов сорбентов, с помощью которых можно очищать воду от примесей, в том числе и при высоких температурах.

На кафедре общей и специальной химии института атомной энергетики проводятся систематические исследования, направленные на поиск новых недорогих адсорбентов, которые обладали бы высокой сорбционной способностью по отношению к соединениям различных металлов, находящимся в воде. В настоящей статье приведены результаты исследований структуры и адсорбционных свойств синтезированного авторами нового типа термостойкого алюмосиликатного адсорбента, который может быть применен для очистки природных и промышленных сточных вод.

Методика эксперимента

Синтезированный адсорбент представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц 2-20 мкм и насыпной плотностью 0.3 ± 0.05 г/см³, не растворяющийся в кислотах и щелочах. На рис. 1 представлена СЭМ-микрофотография образца сорбента, полученная на сканирующем электронном микроскопе TESLA BS-340 в институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Видно, что адсорбент содержит огромное количество капилляров и пор микронного размера (не исключено, нанопор). В формировании такой высокоразвитой поверхности предполагается участие молекулярного водорода, образующегося в процессе синтеза сорбента.

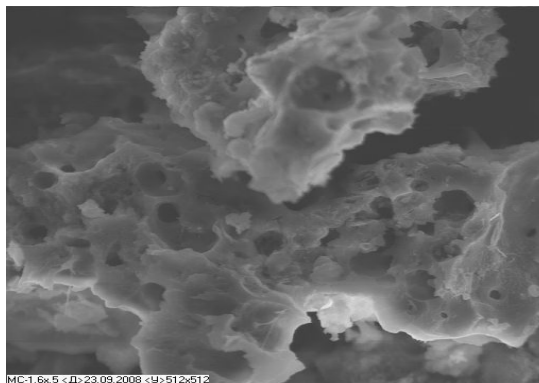


Рис.1. СЭМ-микрофотография аморфного алюмосиликатного адсорбента

Методом рентгеноструктурного анализа, выполненном на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН-2.0, установлено, что синтезированный адсорбент имеет аморфную структуру.

Для идентификации полученного продукта использовали ИК-Фурье спектрометр марки «ИнфраЛЮМ ФТ-02» с компьютерной системой регистрации и обработки спектров. ИК-спектры адсорбента имеют интенсивные полосы в области 950-1050 см⁻¹ (связь Si-O), 1400-1450 см⁻¹(Na-O), 730- 760 см⁻¹(Al-O), 3400-300 см⁻¹ (O-H). Эти полосы регистрируются и в ИК-спектрах природных алюмосиликатов.

Для определения удельной поверхности адсорбента находили максимальную избыточную адсорбцию $\Gamma_{\text{макс}}$ поверхностно-активного вещества на 1 см² поверхности адсорбент – раствор и максимальную адсорбцию a_{max} этого же вещества 1г адсорбента, определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации сталогмометрическим методом [6]. Удельная поверхность адсорбента $S_{\text{уд}} = a/\Gamma_{\text{max}}$ составила 1000 ± 70 м²/г.

Для определения сорбционной емкости сорбента по катионам различных металлов были приготовлены серии модельных растворов солей металлов разной концентрации и вспомогательные растворы из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.». Все растворы готовили на дистиллированной воде. После обработки модельных растворов адсорбентом и достижения сорбционного равновесия (через 2-3 сут.) растворы фильтровали через фильтр «синяя лента» ТУ 6-09-1678-95. Равновесную концентрацию металла определяли спектрофотометрическим (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), потенциометрическим (Pb^{2+}) и гравиметрическим методами (Cs^+ , Sr^{2+}) [7,8]. По полученным данным строили изотермы Ленгмюра $a=f(c_{\text{равн.}})$ и $1/a=f(1/c_{\text{равн.}})$, где a –адсорбция в мг/г, $c_{\text{равн.}}$ - равновесная концентрация металла в мг/мл. Сорбционную емкость сорбента определяли графически с помощью линейной анаморфозы изотермы адсорбции Ленгмюра как максимальную адсорбцию.

Гравиметрический метод анализа использовали для установления химической формулы алюмосиликата, которая имеет следующий вид: $(\text{Na}_2\text{O})_1(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2.6}(\text{SiO}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_{11}$.

Термическую модификацию сорбента проводили в муфельной печи марки SNOL 7/1100 при температурах 100 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С и 700 °С. Образцы сорбента помещали в фарфоровые тигли, взвешивали и выдерживали в муфельной печи при соответствующей температуре в течение 2-х час. Далее образец в тигле помещали в эксикатор, охлаждали и взвешивали. По разнице масс образцов до и после нагревания можно судить о потере массы сорбентом, которая происходит за счет удаления из сорбента молекул воды. Таким способом были получены несколько модификаций сорбента, отличающихся содержанием воды. Для каждой модификации были определены сорбционные емкости по катионам никеля и свинца.

Природу механизма сорбции изучали путем десорбции сорбированных компонентов в дистиллированной воде, насыщенном водном растворе хлорида натрия, в соляной и серной кислотах разных концентраций. Концентрацию десорбированных компонентов находили перечисленными выше методами. Ионообменную часть механизма десорбции определяли методом прямой потенциометрии с использованием стеклянного электрода с Na^+ - функцией.

Обсуждение результатов

Алюмосиликатный адсорбент обладают свободным пористым пространством, представляющим собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы в виде нано- и микропор, придающих адсорбенту высокую удельную поверхность и способность поглощать различные вещества из жидкостей и газов.

Сорбция катионов Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} из водных растворов

Сорбцию катионов никеля из водных растворов изучали на серии модельных растворов сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией катионов никеля 700 - 2000 мг/л. Сорбцию катионов железа изучали на серии модельных растворов сульфата железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией железа 1000-5000 мг/л. Сорбцию катионов меди – на серии модельных растворов сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией катионов меди 500-3000 мг/л. Равновесные концентрации катионов металлов после наступления сорбционного равновесия определяли соответствующими спектрофотометрическими методами на спектрофотометре «КФК-3»[7].

Сорбцию катионов свинца изучали на модельных растворах нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) с концентрацией катионов свинца 200-3000 мг/л. Равновесные концентрации катионов свинца определяли методом прямой потенциометрии на иономере «Анион 104» с использованием ион-селективного электрода на свинец в качестве индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода – в качестве электрода сравнения.

Исходя из полученных экспериментальных результатов по сорбции катионов, были построены изотермы адсорбции Лэнгмюра в координатах $a = f(C_{\text{равн}})$ и $1/a = f(1/C_{\text{равн}})$, где a – адсорбция в мг/г. Определенная графическим путем максимальную адсорбция в мг/г составила для: Ni^{2+} - 100 ± 10 , Fe^{3+} - 580 ± 30 , Cu^{2+} - 160 ± 15 , Pb^{2+} - 240 ± 20 . В качестве примера на рис. 2 приведены изотермы адсорбции для катионов железа (III).

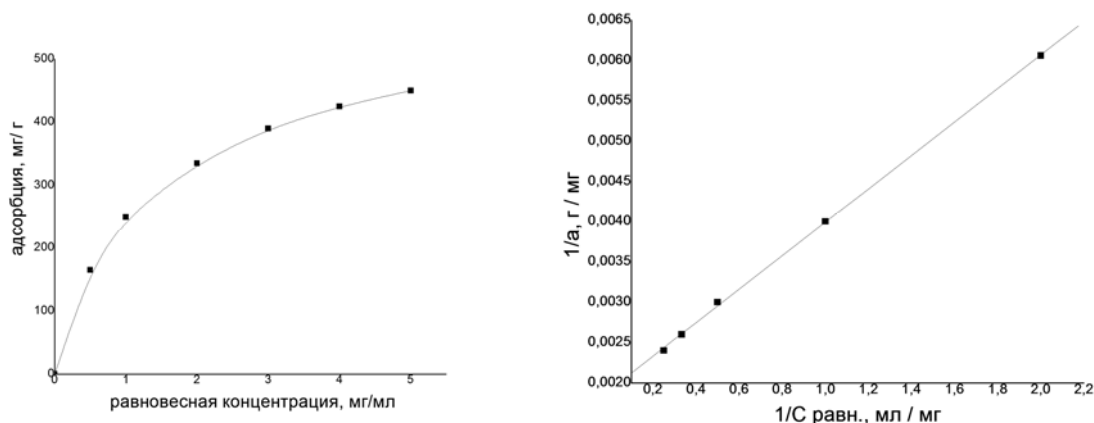


Рис. 2. Изотерма адсорбции (левый рисунок) и линейная анаморфоза изотермы Ленгмюра (правый рисунок) для катиона Fe^{3+}

Сорбция катионов цезия из водных растворов

Сорбцию катионов цезия изучали на модельных растворах бромиды цезия, приготовленных на дистиллированной воде. Концентрация катионов цезия варьировалась от 4 г/л до 400 г/л. Для определения гравиметрическим методом остаточного содержания катионов цезия в растворах после установления сорбционного равновесия цезий осаждали в виде перхлората цезия (CsClO_4).

Максимальная сорбция катионов цезия из водных растворов составила $a_{\text{max}} = 2350 \pm 110$ мг/г. Такая большая сорбционная емкость соответствует практически плотной упаковке сорбированных катионов по всей поверхности сорбента. Ионный радиус катиона цезия 0.165 нм. Площадь, занимаемая одним катионом, $\sim 8.5 \cdot 10^{-20}$ м², площадь, занимаемая 2350 мг катионов цезия, составляет ~ 900 м²/г (удельная площадь поверхности сорбента 1000 м²/г).

Сорбция катионов стронция(II) из водных растворов

Сорбцию катионов стронция изучали на 3-х сериях модельных растворов. Первая содержит хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1500-12000 мг/л по Sr^{2+}) в различных концентрациях и дистиллированную воду. Вторая и третья серии максимально приближены по составу к сливным водам прачечных предприятий атомной промышленности. Вторая серия модельных растворов – слабосоленые растворы – содержит, кроме соли стронция, нитрат натрия - 1 г/л, трилон Б - 1 г/л, щавелевую кислоту -1 г/л, ПАВ - 1 г/л. Третья серия модельных растворов хлорида стронция (среднесоленые растворы) содержит нитрат натрия - 13 г/л, трилон Б - 1 г/л, щавелевую кислоту- 1 г/л, ПАВ - 0.1 г/л. Для определения гравиметрическим методом остаточного содержания катионов стронция в растворах после установления сорбционного равновесия катионы стронция осаждали в виде фосфата стронция ($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$). Результаты по сорбции катионов стронция следующие: максимальная сорбция из растворов, приготовленных на дистиллированной воде составила 220 ± 10 мг/г; максимальная сорбция из слабосоленых растворов - 130 ± 10 мг/г; максимальная сорбция из среднесоленых растворов - 100 ± 10 мг/г.

Сорбционные свойства термически модифицированного алюмосиликатного адсорбента

Синтетический аморфный алюмосиликатный адсорбент подвергали термической обработке в муфельной печи в течение 2-х час. при температурах в диапазоне от 100⁰ до 700 °С. Из результатов гравиметрических исследований по влиянию температурной модификации на состав сорбента было установлено, что в ходе термической обработки сорбент постепенно теряет свою структурную воду и полностью лишается ее после обработки при 600 °С в течение 2 час, т.е. сорбент имеет структуру $(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2.6}(\text{SiO}_2)$. В дальнейшем при длительном выдерживании на воздухе при комнатной температуре сорбент не возвращается к первоначальной структурной формуле, а присоединяет лишь 2-3 молекулы воды на 1 М сорбента.

На полученных модифицированных образцах адсорбента снимали изотермы адсорбции для катионов никеля и свинца по выше описанным методикам. В результате проведенных экспериментов было установлено, что статическая сорбционная емкость адсорбента по отношению к катионам никеля последовательно увеличивается с увеличением температуры обработки и составляет: для сорбента без температурной обработки – 100 ± 10 мг/г, для сорбента, прокаленного при 100 °С – 140 ± 10 мг/г, при 200 °С – 160 ± 10 мг/г, при 400 °С – 180 ± 20 мг/г и при 600 °С – 220 ± 20 мг/г (рис. 3).

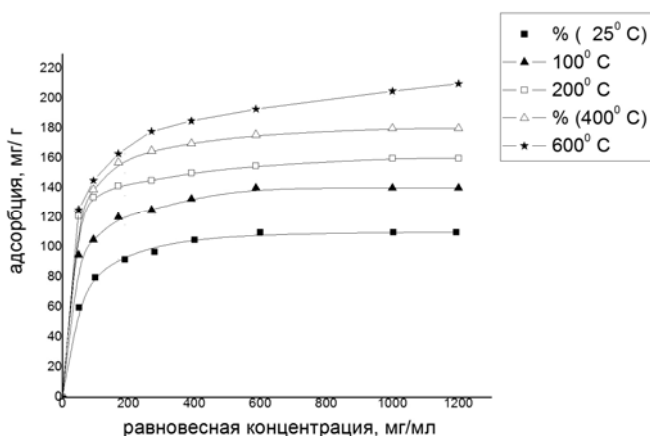


Рис.3. Изотермы адсорбции катионов никеля (II) для термически модифицированного адсорбента

В случае сорбции катионов свинца увеличение сорбционной емкости происходит практически в 2.7 раза - от 240 ± 20 мг/г (25 °С) до 660 ± 30 мг/г (600 °С).

Таким образом, в результате термической обработки происходит значительное увеличение сорбционной емкости сорбента, которое, вероятно, можно связать с ростом количества адсорбционных центров при потере структурной воды адсорбентом. После температурной обработки при 700 °С адсорбент полностью теряет свои сорбционные свойства.

Сорбция катионов никеля и свинца из кипящих водных растворов

Для определения принципиальной возможности осуществления процесса сорбции аморфным алюмосиликатным адсорбентом из водных растворах при высоких температурах были проведены исследования сорбции катионов металлов из кипящих водных растворов. Для этого в водный раствор

соли (никеля или свинца) с концентрацией катионов 100 мг/л объемом 100 мл добавляли 1 г сорбента, раствор в термостойком стакане нагревали до 100 °С и выдерживали при температуре кипения и атмосферном давлении в течение 30 мин. Далее раствор охлаждали, фильтровали, доводили объем раствора до первоначального (до кипения) и определяли общепринятыми методиками остаточное содержание ионов металла. Было установлено, что в этих условиях в водных растворах практически полностью отсутствуют никель и свинец. Статические сорбционные емкости, измеренные при комнатной температуре, для образцов адсорбента не изменяются и составляют для никеля ~100 мг/г и для свинца ~240 мг/г.

Возможный механизм сорбции алюмосиликатным адсорбентом

Как известно, процессы адсорбции подразделяются в соответствии с типом взаимодействия адсорбируемого компонента и адсорбента на физическую адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен. Для определения возможного механизма сорбции катионов металлов алюмосиликатным адсорбентом были проведены эксперименты по десорбции катионов никеля, кальция и меди. В качестве десорбирующих растворов использовали дистиллированную воду, насыщенный водный раствор хлорида натрия и растворы соляной и серной кислот разных концентраций. Предварительно была проведена сорбция соответствующих катионов, в результате чего были получены образцы сорбента, содержащие по 1 мг кальция, никеля или меди на 1 г сорбента. Количество извлеченных катионов никеля и меди определяли спектрофотометрическим методом, а количество извлеченного кальция – методом объемного анализа. В качестве примера в таблице 1 приведены результаты эксперимента по десорбции катионов меди.

Таблица 1. Данные по десорбции из алюмосиликатного адсорбента катионов меди Cu^{2+}

Десорбируемый катион	Десорбирующее средство	Процент десорбции %
Cu^{2+}	Дистиллированная вода	0
	Насыщ. р-р NaCl	2
	0.1M HCl	12
	1 M HCl	20
	3 M HCl	28
	5 M HCl	45
	0.1M H ₂ SO ₄	15
	1 M H ₂ SO ₄	25
	3 M H ₂ SO ₄	55
	5 M H ₂ SO ₄	60

Из полученных результатов видно, что частичная десорбция катионов происходит только при обработке адсорбента концентрированными растворами минеральных кислот, что позволяет предположить установление прочных химических связей между адсорбентом и сорбируемым катионом.

Процесс внедрения катионов металлов в структуру адсорбента может быть представлен следующей схемой. Катионы натрия, входящие в структуру адсорбента, при взаимодействии с раствором покидают места своей локализации. Это подтверждают результаты по определению концентрации катионов натрия в

растворе после установления сорбционного равновесия методом прямой потенциометрии с использованием натрий-селективного электрода (табл.2). Выявлена корреляция между концентрацией катионов натрия в растворе и величиной адсорбции: количество эквивалентов катионов натрия совпадает с количеством эквивалентов сорбируемых катионов меди.

Таблица 2. Соотношение количества сорбируемых катионов меди и концентрации катионов натрия в растворе, из которого ведется сорбция

$C_0(\text{Cu}^{2+})$, мг/л в растворе	Адсорбция, мг/г	Кол-во эквивалентов Cu^{2+} , сорбируемых 1 г адс. из 100 мл раствора	$C(\text{Na}^+)$, моль/л в растворе	Кол-во эквивалентов Na^+ в 100 мл раствора
500	50	0.0016	0.017	0.0017
1000	95	0.0030	0.030	0.0030
1500	150	0.0047	0.045	0.0045
2000	155	0.0049	0.050	0.0050

Адсорбированные катионы металла, имеющие свободные d-орбитали, образуют прочные химические связи с адсорбентом (вероятно, донорно-акцепторного характера), в структуру которого входят атомы кислорода с неподеленными парами электронов.

Выводы

- Алумосиликатный адсорбент обладают большой удельной поверхностью $S_{\text{уд}}=1000\pm 70 \text{ м}^2/\text{г}$.
- Алумосиликатный адсорбент обладает уникально высокой сорбционной ёмкостью (мг/г) по отношению к катионам тяжелых металлов и радиоактивных элементов: Fe^{3+} - 580 ± 30 , Ni^{2+} - 100 ± 10 , Pb^{2+} - 240 ± 20 , Cu^{2+} - 160 ± 15 , Sr^{2+} - 220 ± 10 , Cs^+ - 2350 ± 110 .
- Алумосиликатный адсорбент сохраняет сорбционные свойства вплоть до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о перспективности его применения для очистки горячих промышленных и сточных вод без предварительного охлаждения.
- При термической обработке при нормальном давлении на воздухе происходит модифицирование адсорбента, сопровождающееся изменением химического состава и активацией адсорбента, что приводит к увеличению его сорбционной емкости в ~ 2 -3 раза.

Список литературы

1. Коростелев Д.П. Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 152 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. - 425 с.

3. Справочник по ядерной энерготехнологии: пер. с англ. / Ф. Ран, А. Адамантиадес, Дж. Кентон, Ч. Браун; под ред. В.А. Легасова. - М.: Энергоатомиздат, 1989. - 752 с.
4. Кинле Х., Барерх Х. Активные угли и их практическое применение. - Л.: Химия, 1984. - 534 с.
5. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 6. - С. 45-51.
6. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. -СПб.: Издательство «Лань», 2003. - 336 с.
7. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. и др. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / под ред. Золотова Ю.А. - М.: Высш. шк., 2001. - 463 с.
8. Плющев В.Е. Аналитическая химия рублидия и цезия. - М.: Наука, 1975. -368 с .

Шилина Алла Сергеевна – старший преподаватель кафедры общей и специальной химии Обнинского института атомной энергетики, филиала «Национального исследовательского ядерного университета (МИФИ)», Обнинск

Милинчук Виктор Константинович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и специальной химии Обнинского института атомной энергетики, Обнинск

Shilina Alla S. — competitor of the common and special chemistry of the Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering The Branch of National Investigated Nuclear University –MIPHI, Obninsk , *E-mail:* alla@metal-profi.ru

Milinchuk Victor K. — Dr. Sci. (Chemistry), professor, chief of the department of the common and special chemistry of the Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering The Branch of National Investigated Nuclear University –MIPHI, Obninsk, *E-mail:* milinchuk@iate.obninsk.ru