

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.726

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ И ИХ
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Sr^{2+}

© 2016 г. П. С. Гордиенко*, **, И. А. Шабалин*, А. П. Супонина*, С. Б. Ярусова*, **,
В. Г. Курявый *, В. В. Железнов*, Т. А. Кайдалова*, Д. Х. Шлык*

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток

**Владивостокский государственный университет экономики и сервиса

E-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2015 г.

В работе представлены данные по сорбционным характеристикам синтетических алюмосиликатов кальция (АСК), полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Приведены изотермы сорбции ионов Sr^{2+} АСК из водных растворов без солевого фона с концентрацией ионов Sr^{2+} от 0.5 до 11.1 ммоль/л при соотношении твердой и жидкой фаз $T : Ж = 1 : 100$. Определены максимальная сорбционная емкость синтетических АСК, коэффициенты межфазного распределения ионов Sr^{2+} при различных соотношениях $T : Ж$. Определена степень извлечения ионов Sr^{2+} из растворов с солевым фоном 0.01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и из раствора, имитирующего воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”.

DOI: 10.7868/S0044457X16080092

Долгоживущие изотопы стронция ^{89}Sr с периодом полураспада 50.5 суток и ^{90}Sr с периодом полураспада 28.9 лет (с энергией β -частиц 0.535 МэВ), образующиеся в результате ядерных реакций деления ядер урана ^{235}U при нейтронном облучении в атомных реакторах и при ядерных взрывах, относятся к наиболее опасным изотопам при их распространении в биосфере. Это связано с тем, что, попадая в организм человека, химические соединения радиоактивных изотопов стронция даже при низких значениях произведения растворимости приводят к тому, что стронций в результате катионного обмена вытесняет кальций в основном из костных тканей, накапливается в них, что и приводит к постоянному облучению организма [1, 2]. Но не только радиоактивный изотоп стронция оказывает вредное воздействие на биогенные процессы. В случае поступления в организм взрослого человека более 0.8–3 мг стабильного изотопа стронция в сутки развивается так называемый “стронциевый рахит”, причиной которого также является накопление стронция в костных тканях [3].

Вопросам очистки почвы, воды от стабильных и радиоактивных изотопов тяжелых металлов, в том числе и от ионов Sr^{2+} , уделяется повышенное внимание со стороны исследователей. Спектр сорбентов природного и синтетического происхождения, применяемых для очистки водных растворов от ионов Sr^{2+} , довольно широк [4–12]. При сорбции ионов Sr^{2+} показана высокая эффективность си-

ликатов кальция различного состава и структуры [13–18], причем эффективные сорбенты этого класса могут быть получены из отходов производств – техногенных месторождений, содержащих соединения кальция и кремния [13, 15, 18]. При широком разнообразии уже исследованных сорбентов, применяемых для сорбции ионов Sr^{2+} , продолжается поиск новых путей синтеза сорбентов, в том числе алюмосиликатов кальция (АСК), изучение их структуры, состава, сорбционных свойств. Ранее [19–22] нами были исследованы сорбционные свойства наноструктурированных алюмосиликатов, полученных из водных растворов в системе $\text{AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$.

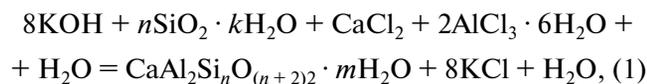
Цель настоящего исследования – изучение состава, структуры, морфологии, сорбционных свойств АСК с различным соотношением $\text{Al} : \text{Si}$ (2 : 2, 2 : 6, 2 : 10), полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, по отношению к ионам Sr^{2+} из водных растворов хлорида стронция без солевого фона и из растворов с разным солевым фоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликатов кальция

В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов кальция с заданными соотношениями $\text{Al} : \text{Si}$, равными 2 : 2, 2 : 6, 2 : 10, использовали CaCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (все квалифика-

ции “ч.”) и КОН квалификации “ч. д. а.”. Исходные компоненты взяты (относительно предполагаемого состава безводного конечного продукта) в стехиометрическом соотношении, соответствующем получению алюмосиликатов состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (III) согласно реакции:



где $n = 2, 6, 10$.

Навеску гидроксида калия растворяли в дистиллированной воде, в полученный раствор, нагретый до 85–95°C, вносили рассчитанное количество диоксида кремния. Раствор выдерживали при постоянном перемешивании до полного растворения диоксида кремния (раствор I). В отдельном объеме готовили растворы CaCl_2 и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые затем смешивали с раствором I. При сливании раствор активно перемешивали и поддерживали температуру в пределах 85–95°C. В результате химической реакции образуется объемный осадок белого цвета. Следует отметить, что уплотнение осадка после синтеза резко замедляется с увеличением содержания SiO_2 в исходной системе. Полученные осадки промывали горячей дистиллированной водой. Промывание считали законченным по отрицательной реакции на хлор-ионы в промывных водах. Осадки отделяли фильтрованием с помощью водоструйного насоса, снабженного воронкой Бюхнера, через фильтр “белая лента”. Промытые осадки сушили при 105–110°C в сушильном шкафу в течение 3 сут и хранили в эксикаторе, заполненном подготовленным силикагелем.

Химическое модифицирование алюмосиликатов кальция

Для всех алюмосиликатов характерно химическое модифицирование, связанное с катионным обменом, как в процессе их синтеза, так и при последующей обработке в расплавах или растворах солей при различных температурах. В исследуемой системе $\text{CaCl}_2\text{—AlCl}_3\text{—KOH—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ предварительно были получены соли поликремниевой кислоты с заданным соотношением KOH/SiO_2 с последующим их смешиванием с раствором хлоридов кальция и алюминия. В результате катионного обмена в системе устанавливается термодинамическое равновесие, определяемое изменением величины свободной энергии Гиббса, которое равно разности энергий катионов, взаимодействующих с отрицательно заряженным каркасом образовавшегося алюмосиликата, и разности энергий их гидратации в растворе и алюмосиликате [23].

В ходе данной работы были получены и алюмосиликаты из реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении согласно уравнению (1) с

$n = 2$, но с последующей термической обработкой в насыщенном растворе хлорида кальция и в дистилляте. Осадки отмывали от хлорида калия и отфильтровывали. В зависимости от термической обработки осадка содержание катионов кальция в алюминате изменялось от 0.3 до 0.5, а калия — от 0.005 до 0.3 моль/л, при этом содержание и соотношение алюминия и кремния соответствовали изначально заданным. Для сорбции ионов Sr^{2+} из этой серии образцов были получены алюмосиликаты с мольным отношением ионов кальция к ионам калия, равным 1.4 (АСК(I¹)) и 3.8 (АСК(I²)).

Сорбция ионов Sr^{2+}

Раствор хлорида стронция с концентрацией ионов Sr^{2+} 40 мг/мл готовили растворением точной навески $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а.” в дистиллированной воде. Из полученного раствора разбавлением готовили серию исходных водных растворов в интервале концентраций ионов Sr^{2+} 0.12–11.1 ммоль/л.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при 20°C. Для получения изотерм сорбции Sr^{2+} из растворов с нулевым солевым фоном в серию пробирок помещали навески сорбента по 0.2 г, заливали их 20 мл водного раствора хлорида стронция с разными начальными концентрациями ионов Sr^{2+} (0.5–11.1 ммоль/л) и перемешивали на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием через бумажный фильтр “белая лента” и определяли в фильтратах концентрацию ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} и K^+ .

Для исследования зависимости коэффициента распределения стронция (K_d) от соотношения твердой и жидкой фаз (1 : 40, 1 : 100, 1 : 400, 1 : 1000, 1 : 2000, 1 : 5000) при сорбции ионов Sr^{2+} АСК из растворов с нулевым солевым фоном, на фоне 0.01 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, в серию пробирок помещали навески сорбента соответствующей массы, заливали их 20 мл соответствующего раствора с начальными концентрациями ионов Sr^{2+} в диапазоне от 0.12 до 0.33 ммоль/л (в зависимости от проводимого эксперимента). Для получения данных по сорбции ионов Sr^{2+} в статических условиях из водных растворов сложного ионного состава были приготовлены растворы, имитирующие состав воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”. Состав раствора, мг/л: Sr^{2+} – 10–12, Ca^{2+} – 100, Mg^{2+} – 75, Na^+ – 132, K^+ – 15, Cl^- – 82, SO_4^{2-} – 650 [24].

В каждой серии опытов проводили контрольный опыт, когда в качестве раствора использовали дистиллированную воду и сорбент.

Сорбционную емкость (A_c , моль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} V, \quad (2)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, ммоль/л; C_p – равновесная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов (α , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_p)}{C_{исх}} \times 100\%. \quad (3)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d , мл/г) определяли следующим образом:

$$K_d = \frac{(C_{исх} - C_p)V}{C_p m}. \quad (4)$$

Методы анализа

Элементный состав АСК определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения составляла $\pm 2\%$.

Содержание кристаллизационной воды в полученных алюмосиликатах кальция определяли по разнице масс образца, высушенного до постоянной массы при 110°C , и после его отжига до 900°C .

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

ИК-спектры образцов снимали в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR Prestige-21 при комнатной температуре. Образцы для регистрации растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложку из стекла KRS-5.

Удельную поверхность образцов АСК определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе “Сорбтомер-М”.

Морфологические характеристики и элементный состав образцов в локальных объемах изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific.

Содержание ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} и K^+ в фильтрах после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре AA-Solaar фирмы Samsung в пламени по аналитическим линиям 460.7, 422.6 и 766.5 нм соответственно. Предел обнаружения ионов в водных растворах составляет (мкг/мл): для стронция – 0.002, для кальция – 0.0005, для калия – 0.002.

Сорбцию стронция из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, определяли методом радиоактивных индикаторов. Активность растворов, содержащих ^{90}Sr , составляла 3×10^4 Бк/л. Степень очистки определяли по разности концентраций ^{90}Sr в растворе до и после сорбции. В растворе содержание радионуклидов определяли методом β -спектрометрии с использованием жидкосцинтилляционного спектрометра TRI-CARB модели 2910 TR (Германия). Зная соотношение V/m , на основании распределения радионуклидов между твердой и жидкой фазами рассчитывали коэффициент распределения по формуле $K_d = (A_T/A_J)(V/m)$, где A_T и A_J – содержание радионуклидов в твердой и жидкой фазах соответственно; V – объем жидкой фазы, мл; m – масса сорбента, г.

Характеристика синтезированных алюмосиликатов калия

Как упоминалось в Экспериментальной части, исходные составы реагентов в системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ были взяты в стехиометрическом соотношении из расчета получения соответствующего алюмосиликата кальция: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (III). Количественное определение элементного состава показало следующее содержание элементов в полученных АСК, мас. % (моль):

АСК(I) – Si – 31.4 (1.12); Al – 29.3 (1.08);
Ca – 22.5 (0.56); K – 16.8 (0.43);

АСК(II) – Si – 61.2 (2.18); Al – 20.0 (0.74);
Ca – 5.8 (0.14); K – 13.0 (0.33);

АСК(III) – Si – 63.1 (2.25); Al – 12.7 (0.47);
Ca – 8.2 (0.2); K – 16.0 (0.41).

Из полученных данных следует, что отношение Al : Si в образцах соответствует заданному (2 : 2; 2 : 6; 2 : 10), но суммарное количество катионов кальция и калия (их суммарный заряд) свидетельствует о том, что состав алюмосиликата кальция не является однофазным. В их составе могут быть как алюмосиликаты, так и силикаты кальция и алюминия. В составе АСК установлено наличие кристаллизационной воды: для АСК(I) – $3\text{H}_2\text{O}$, для АСК(II) и АСК(III) – по $4\text{H}_2\text{O}$.

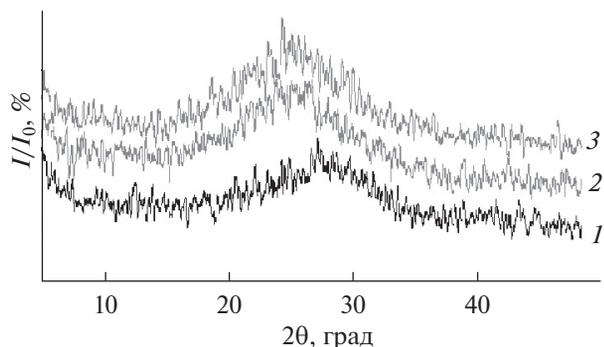


Рис. 1. Дифрактограммы алюмосиликатов кальция: 1 – АСК(I), 2 – АСК(II), 3 – АСК(III).

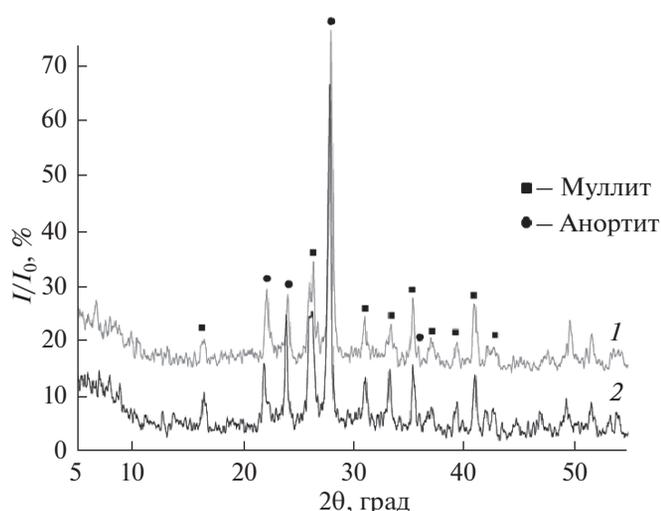


Рис. 2. Дифрактограммы алюмосиликатов кальция после отжига при температуре 1100°C в течение 5–6 ч: 1 – АСК(I), 2 – АСК(I¹).

Согласно данным РФА, в составе полученных АСК установили наличие только рентгеноаморфных фаз (рис. 1). Из представленных дифрактограмм следует, что межплоскостное расстояние (d , Å) для алюмосиликатов изменяется в последовательности: I < II < III ($3.2200 < 3.5344 < 3.5432$), что является косвенным подтверждением образования соединений с различными параметрами элементарной ячейки в зависимости от соотношения Al : Si. На рентгенограммах образцов после их отжига при 920°C в течение 4 ч на фоне аморфного пика в диапазоне углов 15°–35° зарегистрированы пики, относящиеся к гидроксиду алюминия и силикату алюминия Al_2SiO_5 . После отжига образцов (независимо от наличия в них щелочного металла) при 1100°C в течение 5–6 ч на рентгенограммах зарегистрированы пики, относящиеся к кристаллической фазе анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) триклинной модификации (с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.173$, $b = 12.869$, $c = 14.165$, $\alpha = 93.13^\circ$, $\beta = 115.913^\circ$, $\gamma = 91.261^\circ$), и пики, относящиеся к фазе муллита ($Al_2Si_0.6O_{4.8}$) орторомбической модификации (с параметрами кристаллической ячейки: $a = 7.583$, $b = 7.681$, $c = 2.6854$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (рис. 2).

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов АСК(I), АСК(II) и АСК(III). Согласно [25–27], интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах в области 850–1100 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям связей Si–O–Si и Al–O–Al, а низкочастотные полосы в области 450–600 cm^{-1} – к деформационным колебаниям связей Si–O–Si и Al–O–Si. С увеличением соотношения Si/Al в алюмосиликатах максимум пика поглощения, отнесенного к валентному колебанию Si–O, смещается в область высоких частот: для АСК(I) – 1010.7 cm^{-1} , АСК(II) – 1056.99 cm^{-1} , АСК(III) – 1064.71 cm^{-1} (рис. 3). Такое смещение может быть следствием возрастания энергии решетки алюмо-

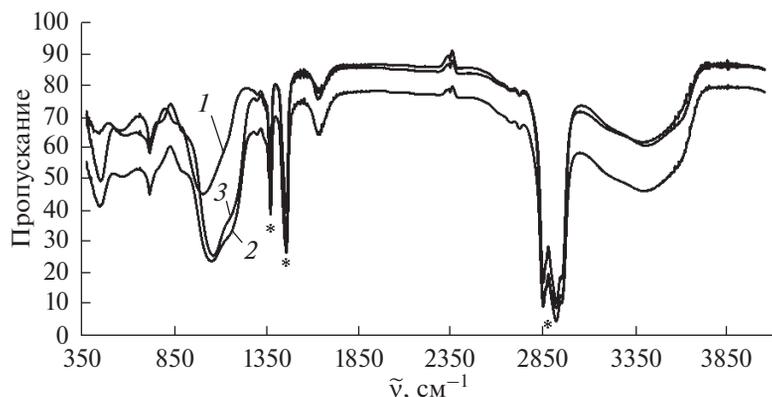


Рис. 3. ИК-спектры образцов АСК: 1 – АСК(I), 2 – АСК(II), 3 – АСК(III). * – пики вазелина.

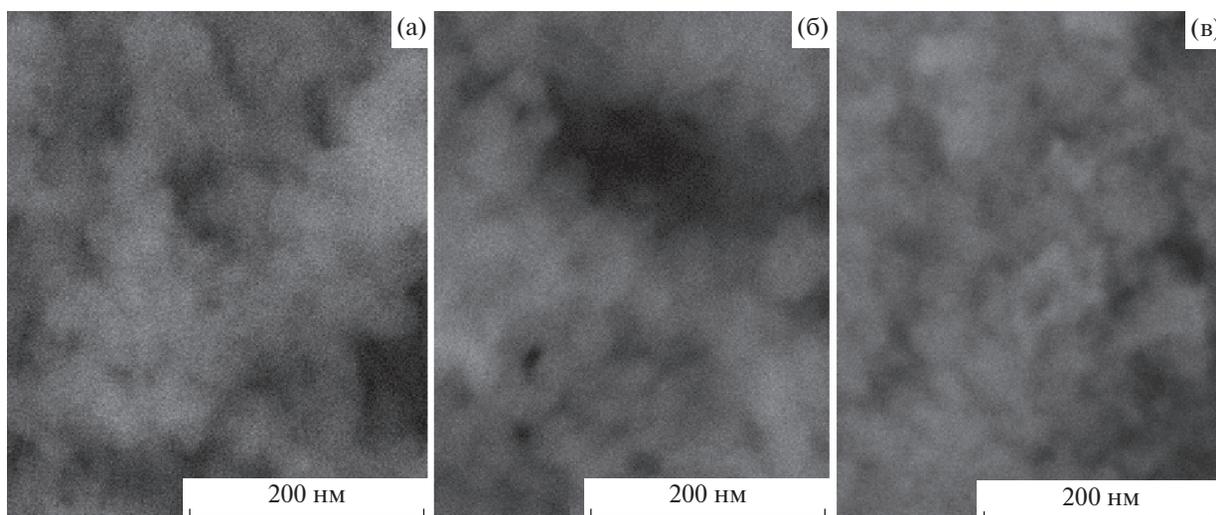


Рис. 4. Изображения микрочастиц образцов АСК, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а – АСК(I), б – АСК(II), в – АСК(III).

силикатов кальция с увеличением соотношения Si/Al [28]. Наличие воды в АСК подтверждается довольно интенсивным пиком поглощения в области частот 3000–3800 см⁻¹, характерных для валентных колебаний с участием атомов водорода [26]. Полосы поглощения в области 1600 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями воды.

Удельная поверхность исследуемых образцов АСК (I, II, III), определенная многоточечным методом БЭТ, составила: 83 ± 5.0, 90 ± 5.0, 121 ± 5.0 м²/г соответственно, т.е. с увеличением соотношения Si/Al наблюдается увеличение удельной поверхности синтезированных соединений.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), морфологических различий между исследуемыми образцами не наблюдается, все они представляют наноструктурированные образования, аналогичные синтетическому алюмосиликату, синтезированному и исследованному в работе [19], имеют многоуровневое пористое строение с размерами пор до сотен нм, а размер блоков – до десятка нм.

Сорбция стронция АСК

На рис. 5 приведены изотермы сорбции ионов Sr²⁺ из растворов хлорида стронция без солевого фона. Как видно из рис. 5, сорбционная емкость снижается от образца I к образцу III. Однако следует отметить, что степень извлечения ионов Sr²⁺ из водных растворов при малой концентрации (до 1 ммоль/л) в пределах ошибки измерений остается постоянной и равной 95–99.7%.

Для оценки сорбционных свойств исследуемых АСК изотермы анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

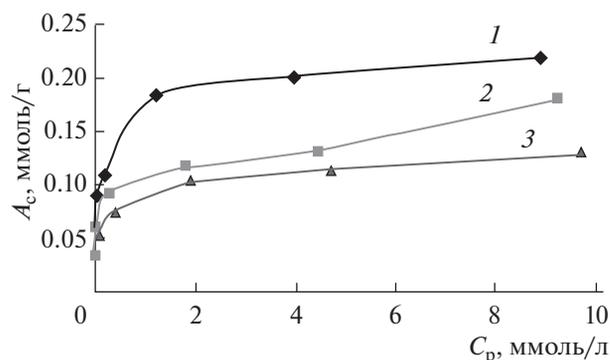


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов Sr²⁺ синтетическими алюмосиликатами: 1 – АСК(I), 2 – АСК(II), 3 – АСК(III).

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_M k} + \frac{C_p}{A_M}, \quad (I)$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Sr²⁺ в растворе, ммоль/л; A_M – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; k – константа Ленгмюра, л/ммоль.

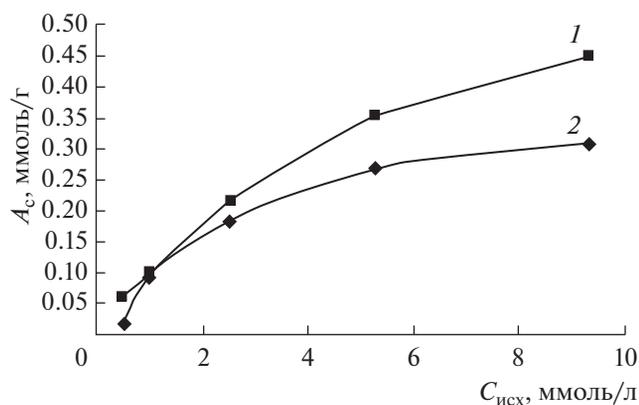
Найденные параметры уравнения Ленгмюра: для всех образцов k = 2.85 л/ммоль, максимальная сорбционная емкость A_M равна для АСК(I) 0.22, для АСК(II) 0.18, для АСК(III) 0.13 ммоль/г.

Из полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением в составе алюмосиликата содержания SiO₂ (для АСК(III) соотношение Al : Si = 2 : 10) наблюдается незначительное снижение сорбционной емкости.

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости образцов АСК(I¹, I²) от концентрации ионов Sr²⁺ в растворе (H₂O – контрольные растворы без соли стронция)

№ п/п	Концентрация Sr ²⁺ в исходном растворе, ммоль/л	Равновесная концентрация Sr ²⁺ в растворе, ммоль/л	Концентрация Ca ²⁺ после сорбции, ммоль/л	Концентрация K ⁺ после сорбции, ммоль/л	A _c , ммоль/г	Степень извлечения, %
АСК(I ¹)						
1	0.52	0.01	0.17	1.2	0.05	98.1
2	1.01	0.08	0.44	1.5	0.1	92.1
3	2.56	0.72	0.61	1.94	0.18	71.9
4	5.29	2.62	1.4	2.24	0.2	50.5
5	9.32	6.16	3.03	2.42	0.3	33.9
6	H ₂ O	0.006	0.02	0.39		
АСК(I ²)						
7	0.52	0.02	0.4	0.57	0.05	96.2
8	1.01	0.07	0.8	0.75	0.1	93.1
9	2.56	0.49	1.8	0.98	0.2	81.0
10	5.29	1.81	3.1	1.13	0.35	65.8
11	9.32	4.71	4.1	1.34	0.45	49.5
12	H ₂ O	0.05	0.1	0.29	–	–

Как и для синтетического наноструктурированного алюмосиликата калия [22], время выхода на равновесную концентрацию при сорбции АСК ионов Sr²⁺ из хлоридных растворов при температуре 20°C в статических условиях составляет несколько минут.

**Рис. 6.** Изотермы сорбции ионов Sr²⁺: 1 – АСК(I²), 2 – АСК(I¹).

Данные по сорбции ионов Sr²⁺ алюмосиликатами с различным содержанием ионов кальция и калия АСК(I¹) и АСК(I²) представлены в табл. 1. Из таблицы следует, что независимо от соотношения ионов кальция и калия в алюмосиликатах кальция степень извлечения ионов Sr²⁺ высокая и составляет при концентрации Sr²⁺ до 1 ммоль/л не менее 92–97%. Сорбционная емкость алюмосиликата с повышенным содержанием ионов кальция (АСК(I²)) при концентрациях ионов Sr²⁺ в растворе >2.5 ммоль/л больше, чем у АСК(I¹) (рис. 6). Для алюмосиликата с более высоким содержанием ионов калия следует отметить повышенное отношение концентрации вытесненных в раствор ионов калия к концентрации ионов кальция. Установлено, что величина коэффициента распределения K_d при соотношениях Т : Ж, равных 1 : 40 и 1 : 100, составляет для АСК(I¹) 176 и 838, для АСК(I²) 176 и 745 мл/г соответственно, т.е. существенных различий не наблюдается. Для алюмосиликатов кальция АСК(I¹), АСК(I²) из раствора, имитирующего состав воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, при Т : Ж = 1 : 100 степень

Таблица 2. Зависимость коэффициента распределения K_d при извлечении ионов Sr^{2+} из водных и солевых растворов АСК(I, II, III) от соотношения Т : Ж

АСК(I), концентрация Sr^{2+} 0.31 ммоль/л, для растворов с солевым фоном – 0.32 ммоль/л						
Т : Ж	Без солевого фона			С солевым фоном*		
	равновесная концентрация Sr^{2+} , ммоль/л	K_d , мл/г	степень извлечения, %	равновесная концентрация Sr^{2+} , ммоль/л	K_d , мл/г	степень извлечения, %
1 : 40	0.018	639	94.2	0.11	74	62.5
1 : 100	0.021	1405	93.2	0.16	103	50.0
1 : 400	0.047	2249	84.8	0.27	80	15.6
1 : 1000	0.095	2232	69.4	0.3	73	6.3
1 : 2000	0.131	2552	57.7	0.31	94	3.1
1 : 5000	0.19	3017	38.7	—	—	—
АСК(II), концентрация Sr^{2+} 0.33 ммоль/л, для растворов с солевым фоном – 0.34 ммоль/л						
1 : 40	0.001	16348	99.7	0.174	60	48.8
1 : 100	0.004	7645	98.8	0.199	72	41.5
1 : 400	0.032	3702	90.3	0.254	137	25.3
1 : 1000	0.097	2431	70.6	0.291	177	14.4
1 : 2000	0.147	2513	55.5	0.298	293	12.4
1 : 5000	0.189	3622	42.7	0.296	792	12.9
АСК(III), концентрация Sr^{2+} для обоих растворов 0.30 ммоль/л						
1 : 40	0.001	12477	99.7	0.06	163	80.0
1 : 100	0.002	14122	99.3	0.122	147	59.3
1 : 400	0.004	27454	98.7	0.212	165	29.3
1 : 1000	0.014	20176	95.3	0.259	163	13.7
1 : 2000	0.043	11909	85.7	0.268	235	10.7
1 : 5000	0.084	13176	72.0	0.295	117	1.7

* Концентрация $Ca(NO_3)_2$ – 0.01 моль/л.

извлечения ионов Sr^{2+} , определенная методом радиоактивных индикаторов, составила 90–90.5%, а $K_d = 980$, что в два раза выше, чем при извлечении ионов природными алюмосиликатами [24].

Для АСК(I, II, III) данные по зависимости K_d из водных растворов с концентрацией ионов Sr^{2+} в пределах 0.3–0.33 ммоль/л с нулевым солевым фоном и с введением в раствор 0.01 моль/л нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, наличие солевого фона 0.01 моль/л $Ca(NO_3)_2$ приблизительно в два раза снижает степень извлечения ионов Sr^{2+} при Т : Ж = 1 : 100 и в несколько раз при увеличении соотношения Т : Ж. По величине максимальной сорбционной емкости АСК(III) уступает АСК(I) и

АСК(II), но характеризуется более высокими значениями K_d .

В табл. 3 приведены данные по степени извлечения ионов Sr^{2+} АСК(I), АСК(II), АСК(III) из раствора сложного ионного состава, имитирующего состав воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, а также коэффициенты распределения K_d в зависимости от соотношения Т : Ж при концентрации ионов Sr^{2+} в пределах 0.12–0.14 ммоль/л, рассчитанные по данным измерения концентрации ионов Sr^{2+} атомно-абсорбционным методом до и после сорбции. Как видно из таблицы, при сорбции ионов Sr^{2+} из растворов со сложным солевым составом наблюдается уменьшение степени извлечения

Таблица 3. Зависимость коэффициента распределения K_d при сорбции ионов Sr^{2+} из растворов, имитирующих воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, АСК(I, II, III) от соотношения Т : Ж

№ п/п	Т : Ж	Равновесная концентрация Sr^{2+} , ммоль/л	K_d , мл/г	Степень извлечения, %
АСК(I), концентрация Sr^{2+} 0.12 ммоль/л				
1	1 : 40	0.018	221	85.0
2	1 : 100	0.04	206	66.7
3	1 : 400	0.079	199	34.2
4	1 : 1000	0.06	246	50.0
5	1 : 2000	0.114	106	5.0
АСК(II), концентрация Sr^{2+} 0.139 ммоль/л				
6	1 : 40	0.032	132	77.0
7	1 : 100	0.052	166	62.6
8	1 : 400	0.074	344	46.8
9	1 : 1000	0.1	379	28.1
10	1 : 2000	0.107	570	23.0
АСК(III), концентрация Sr^{2+} 0.144 ммоль/л				
11	1 : 40	0.019	262	86.8
12	1 : 100	0.032	353	77.8
13	1 : 400	0.066	471	54.2
14	1 : 1000	0.092	559	36.1
16	1 : 2000	0.11	671	23.6

ионов Sr^{2+} , а также величины коэффициентов распределения K_d .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Постановление Правительства № 218 от 09.04.2010 г., договор № 02.G25.31.0166 от 01.12.2015 г. между открытым акционерным обществом “Дальневосточный завод “Звезда” и Министерством образования и науки Российской Федерации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В. Аналитическая химия стронция. М.: Наука, 1978. 223 с.
2. Алейникова М.Л., Клименко И.А. Стронций в природных и сбросных водах и способы его извлечения. М.: ВИЭМС, 1980. 23 с.
3. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: ИД “ОНИКС 21 век”; Мир, 2004. 216 с.
4. Ngwenya N., Chirwa E.M.N. // Miner. Eng. 2010. V. 23. P. 463.
5. Wei Guan, Jianming Pan, Hongxiang Ou et al. // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. P. 215.
6. Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Ghannadi-Maragheh M. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 190. P. 916.
7. Smičiklas I., Onjia A., Raičević S. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 152. P. 876.
8. Ahmadpour A., Zabihi M., Tahmasbi M., Rohani Bastami T. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 182. P. 552.
9. Nemes Z., Nagy N.M., Komlósi A., Kónya J. // Appl. Clay Sci. 2006. V. 32. P. 172.
10. Missana T., Garcia-Gutierrez M., Alonso U. // Phys. Chem. Earth. 2008. V. 33. P. S156.
11. Bašćetin E., Atun G. // Appl. Radiat. Isot. 2006. V. 64. P. 957.
12. Cho Y., Komarneni S. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 44. P. 15.
13. Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. // Waste Management. 2006. V. 26. P. 260.
14. Shrivastava O.P., Shrivastava R. // Cem. Concr. Res. 2001. V. 31. P. 1251.
15. Акатьева Л.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2003. 233 с.
16. Shrivastava O.P., Verma T. // Adv. Cem. Based Mater. 1995. V. 2. P. 119.
17. Tits J., Wieland E., Müller C.J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 300. P. 78.
18. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Азарова Ю.А. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 6. С. 1.
19. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185.
20. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. Пат. РФ 2516639, МПК В01J 20/30; В01J 20/16. № 2012138232/05; заявл. 06.09.12; опубл. 20.05.14. Б.И. № 14.
21. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. Пат. РФ 2510292, МПК В01J 20/30; В01J 20/16. № 2012138231/05; заявл. 06.09.12; опубл. 27.03.14. Б.И. № 9.
22. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.
23. Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 260 с.
24. Баранова О.Ю. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2006. 19 с.
25. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. 189 с.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 410 с.
27. Singh B.K., Tomar R., Kumar S. et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771.
28. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.