

IGIC NAS RA
25-29 September
Yerevan 2017

*Devoted to the 60-th anniversary of the
Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA*

Armenia, Yerevan - 2017



ИОНХ НАН РА
25-29 сентября
Ереван 2017

*Посвящается 60-летию основания Института Общей и Неорганической Химии
им. академика М.Г.Манвеляна НАН РА*

Армения, Ереван - 2017

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

П 992

Рецензенты: д.х.н. Н.О. Зулумян, д.х.н. А.И. Холькин,
д.т.н. Г.П. Пирумян, д.т.н. М.Г. Амамчян, к.т.н. А.К. Костанян,
к.т.н. А.Н. Овсепян, к.т.н. В.Г. Мартиросян, к.т.н. К.Г. Григорян

П 992

V Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов / Ред.: д.т.н. Н.Б. Князян, к.т.н. Г.Г. Манукян, к.т.н. А.Р. Исаакян, д.т.н. А.Е. Костанян, к.т.н. Л.А. Гаспарян - Ер.: Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения (ИОНХ НАН РА), 2017. - 406 с.

V Международная конференция «Химия и химическая технология» посвящается 60-летию основания Института общей и неорганической химии им. академика М.Г. Манвеляна НАН РА.

Научная тематика V Международной конференции «Химия и химическая технология» охватывает новые направления развития химии и химической технологии в области синтеза неорганических соединений и комплексной переработки природного рудного сырья и отходов производства, химии и технологии сверхтвердых материалов и абразивов, получения нанокomпозиционных, стеклообразных, особо чистых и комплексных материалов, а также экологические задачи химической промышленности и химии окружающей среды.

В сборнике материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология» рассмотрены вопросы, отражающие современное состояние и перспективы развития теоретических и прикладных исследований, а также опыт практической реализации разработок в области химии и химической технологии.

Материалы сборника представляют интерес для ученых и специалистов институтов, вузов и предприятий.

V Международная конференция «Химия и химическая технология» проводится при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА, Российского центра науки и культуры (РЦНК) в Ереване, при содействии Национальной академии наук РА, Отделения химии и наук о земле НАН РА, Армянской химической ассоциации.

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

ISBN 978-9939-1-0619-9

© Институт общей и неорганической химии, 2017

1.13. СОРБЦИЯ ИОНОВ Sr^{2+} НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ СИЛИКАТАМИ БАРИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ ПО ИОННОМУ СОСТАВУ РАСТВОРОВ

Гордиенко П.С.¹, Шабалин И.А.¹, Ярусова С.Б.^{1,2}, Буланова С.Б.¹, Железнов В.В.¹, Курявый В.Г.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС)

Россия, 690014 г. Владивосток, ул. Гоголя, 41

E-mail: yarusova_10@mail.ru

В работе представлены данные по условиям получения рентгеноаморфных наноструктурированных сорбентов – силиката и алюмосиликата бария из водных растворов, их морфологические особенности, данные по степени очистки водных растворов сложного ионного состава от ионов Sr^{2+} . Показано, что синтетические силикаты и алюмосиликаты бария имеют высокие сорбционные и кинетические характеристики в статических условиях сорбции с временем выхода на равновесные значения концентраций сорбируемых ионов в пределах нескольких мин.

Ключевые слова: наноструктурированные силикаты бария, ионы стронция, сорбция, кинетика.

Все радиоактивные изотопы оказывают негативное влияние на биогенные процессы в окружающей среде. К наиболее опасным радиоактивным изотопам в биосфере относятся изотопы таких тяжелых металлов как стронций, цезий, кобальт, железо и др., период полураспада которых составляет десятки лет [1]. С развитием атомной энергетики и сопутствующих производств, обеспечивающих ее безопасное функционирование и переработку отработанного топлива, параллельно интенсивно ведутся работы, связанные с созданием эффективных методов и материалов, позволяющих извлекать и концентрировать радиоизотопы с последующим их захоронением или использованием в определенных отраслях промышленности, медицине. Кроме извлечения радиоактивных изотопов тяжелых металлов, не менее актуальной проблемой является извлечение ионов тяжелых металлов из объектов окружающей среды, в первую очередь, из водных растворов. Как следует из анализа современных методов извлечения ионов тяжелых металлов из объектов окружающей среды, одними из наиболее эффективных являются сорбционные динамические и статические методы. Активно ведутся исследования по созданию новых сорбционных материалов, которые имели бы высокую сорбционную емкость, высокую избирательность извлечения определенного изотопа из сложных по ионному составу растворов и соответствующие кинетические характеристики. Эффективное время сорбции имеет принципиальное значение при использовании сорбентов для дезактивации организма животных и человека. В [2, 3] описана методика получения наноструктурированных силикатов из водных растворов многокомпонентных систем.

В данной работе приведены данные по составу, морфологии, сорбционным свойствам силиката бария, полученного в многокомпонентной системе $BaCl_2 \cdot 2H_2O - KOH - SiO_2 - H_2O$, и алюмосиликата бария $BaAl_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$, полученного в системе $BaCl_2 \cdot 2H_2O - KOH - SiO_2 - AlCl_3 - H_2O$, по отношению к ионам Sr^{2+} , присутствующих в водных растворах сложного ионного состава.

При получении силиката и алюмосиликата бария использовали реактивы: хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч.), диоксид кремния $SiO_2 \cdot nH_2O$ (ч.), гидроксид калия KOH (ч.д.а.), хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.).

Сорбцию ионов стронция проводили:

- из водных растворов хлорида стронция $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ без солевого фона;
- из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО «Маяк» состава [4] ($mg \cdot l^{-1}$): Sr^{2+} –10–12; Ca^{2+} –100; Mg^{2+} –75; Na^+ –132; K^+ –15; Cl^- –82; SO_4^{2-} –650 (рН раствора 7.6);
- из морской воды с элементным составом, $mg \cdot l^{-1}$: Al–0.31; Ca–339.5; Mg>1000; Fe–0.07; Ba–0.02; Cd–0.04; Co< 0.05; Cr–0.03; Cu< 0.01; Mn–0.02; Pb–0.05; Sr–6.28; Zn–0.05.

Элементный состав морской воды определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Electron Scientific, США). Морскую воду отбирали в Амурском заливе Японского моря (г. Владивосток). При приготовлении раствора-имитатора «теченских вод» (вода озера-накопителя № 11 ПО «Маяк») использованы соли: K_2SO_4 (о.с.ч.); Na_2SO_4 (о.с.ч.); $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч.д.а.); $CaCl_2$ (х.ч.); $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.).

Опыты по сорбции проводили в статических условиях из растворов, содержащих хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при 20°C и перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтратах концентрацию ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Измерения pH растворов проведены с использованием иономеров «Мультитест ИПЛ-102» со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7, стандартизованным по буферным растворам. Содержание ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} в фильтратах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) по аналитическим линиям 460.7 нм, 422.6 нм и 553.6 нм, соответственно. Предел обнаружения ионов Sr^{2+} в водных растворах составляет $0.002 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$, Ca^{2+} — $0.0005 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$, Ba^{2+} — $0.01 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Погрешность определения в растворах стронция в диапазоне концентраций 0.001 – $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ составляет 20 %; при концентрации ионов кальция от 0.1 до $50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ погрешность в пределах 10 %; при концентрации бария в растворе 0.01 – $0.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ погрешность определения равна 30 %.

Морфологические особенности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific.

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в Cu K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Данные по степени очистки и коэффициенту распределения стронция из сложных по ионному составу растворов получены с привлечением метода радиоактивных индикаторов. Активность растворов с радиоактивной меткой, содержащих ^{90}Sr , составляла $3 \cdot 10^4 \text{ Бк}\cdot\text{л}^{-1}$. Степень очистки раствора от ионов Sr^{2+} определялась по разности концентраций ^{90}Sr до и после сорбции методом β -спектроскопии с использованием жидкосцинтилляционного спектрометра TRI-CARB модели 2910 IR (Германия).

Полученные образцы силиката бария представляют собой порошок, состоящий из нанодисперсных сферообразных частиц практически одного размера, диаметром не более 50 нм, образующих конгломераты, состоящие из десятка наночастиц (рис. 1 (а)). Для алюмосиликата бария (рис. 1(б)) характерна повышенная дисперсность с размерами наночастиц, не превышающими нескольких нм.

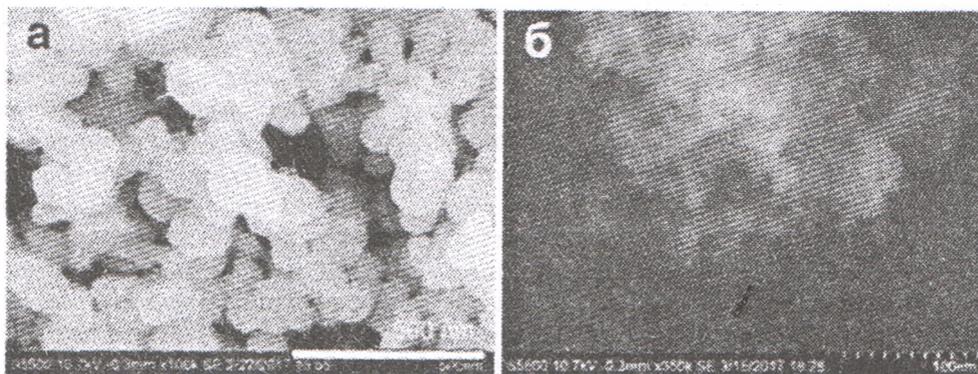


Рис. 1 СЭМ изображения силиката бария (а) и алюмосиликата бария (б).

На рентгенограммах осадков регистрируется гало в диапазоне углов 2-Theta 20 – 35° , и на фоне гало проявляются два слабых пика, соответствующих межплоскостным расстояниям $d=3,62614$ и $d=3,16653 \text{ \AA}$.

Для образцов силиката бария получены данные по степени очистки «теченских вод», с начальной концентрацией ионов Sr^{2+} $12 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при соотношении твердой и жидкой фаз, Т:Ж, равном 1:40, 1:400 и 1:1000. Установлено, что степень извлечения (α) ионов Sr^{2+} составляет при вышеуказанных соотношениях 96, 88 и 84 %, соответственно.

Для сорбента алюмосиликата бария ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) при Т:Ж=1:40; 1:400 и 1:1000 (pH растворов 8.2; 8.5 и 8.8, соответственно) степень извлечения стронция из «теченских» вод с исходной концентрацией ионов стронция $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, составляет 99, 98 и 87 %, соответственно, а коэффициент распределения (K_d) равен 3880; 1593 и 6480, соответственно, что значительно выше, чем для природных силикатных сорбентов, применяемых для очистки подобных растворов [4].

При извлечении ионов Sr^{2+} из морской воды с исходной концентрацией ионов стронция $6.68 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при Т:Ж=1:40, 1:400 и 1:1000 (pH растворов 7.7; 8.0 и 8.1, соответственно), степень извлечения ионов Sr^{2+} равна 97, 83 и 57 %, соответственно.

С привлечением метода радиоактивной метки и ультрафильтрации получены данные по величине коэффициента распределения (K_d) стронция при извлечении ионов Sr^{2+} из морской воды силикатом и алюмосиликатом бария. Исходная концентрация ионов стронция в морской воде составляла $6.68 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Условия сорбции были аналогичные, как и при очистке «теченских вод». Установлено, что при Т:Ж= 1:1000 (рН раствора 8.3), максимальная степень извлечения ионов Sr^{2+} для силиката бария составляет более 99 %, а K_d ионов стронция составляет $0.8 \cdot 10^5$.

Для силиката бария получены данные по кинетике процесса сорбции ионов Sr^{2+} из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО «Маяк» при соотношении Т:Ж=1:40 и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные по кинетике сорбции обработаны с использованием уравнения кинетической модели псевдо-второго порядка [5]:

$$dA_t/dt = k_2(A_m - A_t)^2,$$

где A_t – текущая величина степени извлечения ионов (в относительных ед.), A_m – максимальная величина степени извлечения ионов (в относительных ед.); k_2 – константа реакции псевдо-второго порядка (час^{-1}); t – время сорбции (час).

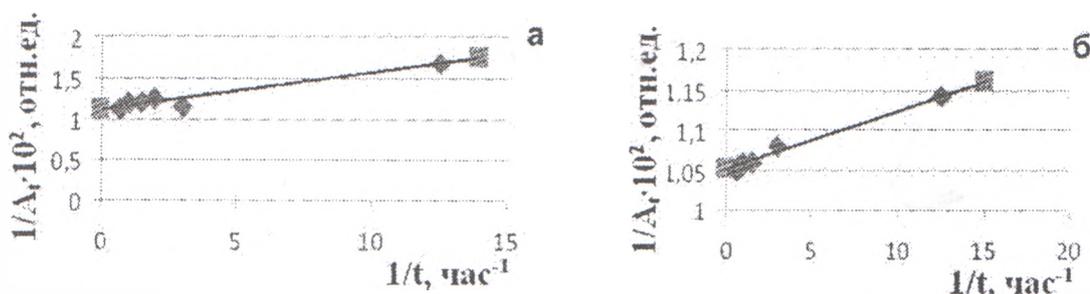


Рис. 2. Кинетическая модель псевдо-второго порядка при сорбции ионов: а – кальция; б – стронция

Временные зависимости степени извлечения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} описываются уравнениями $y=0.0449x+1.107$ и $y=0.0072x+1.051$, соответственно, с коэффициентами корреляции R^2 , близкими к 1. Параметры $A_m=0.9033$ и $k_2=27.3 \text{ час}^{-1}$ – для ионов кальция; $A_m=0.9513$ и $k_2=153.6 \text{ час}^{-1}$ – для ионов стронция.

Из полученных экспериментальных данных следует, что синтетические силикаты и алюмосиликаты бария имеют высокие сорбционные и кинетические характеристики при статических условиях сорбции с временем выхода на равновесные значения концентраций сорбируемых ионов в пределах нескольких минут. Максимальная степень извлечения ионов Sr^{2+} из сложных по ионному составу растворов (содержащих сульфат-ионы), более 99 %, коэффициент распределения ионов стронция при использовании в качестве сорбента синтетического силиката бария составляет $0.8 \cdot 10^5$ (при Т:Ж=1:1000). Таким образом, подобные сорбенты, с учетом их кинетических свойств, могут быть рекомендованы для глубокой очистки растворов сложного ионного состава, в том числе и морской воды, от ионов Sr^{2+} в статических условиях.

Работа выполнена при поддержке проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. Москва: Дели принт, 2008. 516 с.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г. Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Химическая технология. 2013. Т.14, № 3. С. 185–192.
3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б. Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014., Т 56. Вып. 6. С. 518–523.
4. Баранова О.Ю. Защита водных объектов от техногенных радионуклидов сорбентами на основе опалкристобалитовых пород // автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Екатеринбург, 2006. – 19 с.
5. Coleman N. J., Brassington D. S., Raza A., Mendham A. P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite // Waste Management. 2006. Vol. 26. P. 260–267.

ԲԱՐԴ ԻՈՆԱՅԻՆ ԲԱՎԱԴՐՈՒԹՅԱՄԲ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻՑ Sr^{2+} ԻՈՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՑԻԱՆ ԵՎՆՈ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՍԻՆԿԿԱՏՆԵՐՈՎ

Գորդինկո Պ.Ս., Շաքալին Ի.Ա., Յարուսովա Ս.Բ., Բուլանովա Ս.Բ., Ժելեզնով Բ.Բ., Կուրյավի Վ.Գ.

Ներկայացվում են ռենտգենամորֆալիկ նանոկառուցվածքային սորբենտների՝ բարիումի սինկատի և այլումասինկատի ստացման պայմանները ջրային լուծույթներից, դրանց մորֆոլոգիական առանձնահատկությունները, Sr^{2+} -ի իոններից ջրային լուծույթների մաքրման աստիճանի մասին տվյալներ:

1.14. ОБРАБОТКА ДАЦИТОВОГО ТУФА В ГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Григорян К. Г., Базинова Л. Г., Айрапетян С.М., Хачатрян А.А., Арутюнян Г.А., Азнаурян А.Н

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН РА, Khachatryanann@rambler.ru

Ключевые слова: дацитовый туф, известь, гидрохимическая обработка, удобрение

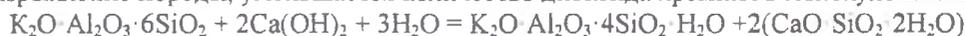
Характерными химическими компонентами ультракалиевых риолит-дацитовых туфов Армении являются SiO_2 , Al_2O_3 и K_2O . При наличии высокого содержания калия эти породы характеризуются ничтожным содержанием натрия. В этих породах проявляется весьма необычное соотношение между K_2O и Na_2O (соотношение K_2O к Na_2O составляет ~20-40), тогда как в других щелочных алюмосиликатах – нефелиновых сиенитах, щелочных сиенитах и псевдолейцитовых сиенитах – это соотношение равняется 1.38, 1.29 и 1.83 соответственно [1].

Для комплексной переработки аналогичные породы не представляют интереса, ввиду того что запасы этих пород ограничены, а сложная технологическая схема окупается лишь при высоких производительностях. Поэтому работы велись в направлении частичного разрушения каркасной структуры полевого шпата, с образованием новых минералов, которые при взаимодействии с почвенным раствором делают K_2O усвояемым для сельскохозяйственных культур.

Главными породообразующими минералами туфов являются калиевый полевой шпат (ортоклаз) ($KAlSi_3O_8$ ~ 58,0 до 78,0 масс.%) и кварц. Встречаются также плагиоклаз, минералы слюды, кальцит, магнетит и т.д. [1].

Калий в полевом шпате находится в недоступной для растений форме. Для перевода калия в усвояемую форму необходима технология, обеспечивающая активацию дацитового туфа – разрушение каркасной структуры полевого шпата.

В работе [2] предложен метод получения гидросиликата кальция на основе калийсодержащего минерального сырья в гидротермальных условиях. Суть этого процесса заключается в следующем: происходит разрыхление породы, уменьшается количество диоксида кремния в молекуле алюмосиликата.



При осуществлении этой реакции получается тонкодисперсный продукт с объемной массой 0.2-0.6 г/см³.

С целью связывания части SiO_2 полевого шпата ранее нами были проведены работы, позволяющие методом обжига туфа с CaO и $CaCO_3$ получить медленно действующее удобрение [3].

Для получения калийных удобрений проводились исследования по взаимодействию дацитового туфа с гидроксидом кальция в гидрохимических условиях. Средний химический состав представительной пробы дацитового туфа приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав туфа.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
70.65	0.40	12.80	2.16	0.88	0.01	0.34	0.97	0.43	10.59

Взаимодействие туфа размером частиц до 20мк с оксидом кальция проводилось в реакторе при 90 °С, мольном соотношении CaO/SiO_2 – 0.3 и Ж/Т= 6:1. При продолжительности опыта 1 – 1.5 ч в продукте присутствовал свободный CaO 5.3 и 3.1 % соответственно. Увеличение продолжительности до 2.5 ч приводит