

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ТИПА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО АДсорбЕНТА

А.С. Шилина, В.К. Милинчук

*Обнинский государственный технический университет атомной энергетики,
г. Обнинск*



Исследованы структура и адсорбционные свойства нового синтезированного авторами аморфного алюмосиликатного сорбента. Удельная площадь поверхности сорбента составляет $700 \text{ м}^2/\text{г}$, размеры частиц порошка сорбента лежат в интервале от 2 до 20 мкм. Сорбционная емкость сорбента составляет по катионам: кальция – 130 мг/г, железа 670 мг/г, кобальта – 60 мг/г, никеля – 100 мг/г, свинца – 40 мг/г и стронция – 300 мг/г. Сорбент может эффективно адсорбировать ионы этих металлов из кипящих растворов, а также сохраняет свои сорбционные свойства после термической обработки до 600°C .

ВВЕДЕНИЕ

В практике обработки загрязненных вод, например, радиоактивных вод АЭС, обычно используются такие твердые 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 45°C . Активированные угли обладают высокой зольностью (6 – 10%) и поэтому перед загрузкой в фильтры они промываются раствором соляной или серной кислот. Применение таких сорбентов как цеолиты, которые обладают ионообменными свойствами и способны очищать воду от растворенных солей, ограничено их высокой стоимостью. Из-за высокой стоимости и дефицитности сорбентов, особенно высокотермостойких, не нашли пока широкого применения сорбционные методы, например, при обработке радиоактивных вод при высоких температурах. В то же время большие коэффициенты очистки и возможность обработки воды без снижения температуры и потери тепла делают сорбционный метод перспективным, например, для удаления радиоактивных продуктов коррозии из воды первого контура ядерного реактора. Таким образом, наиболее широко используемые сорбенты не позволяют удалять из воды растворенные соли и имеют низкую термическую стойкость. Поэтому актуальным является применение для очистки воды новых видов сорбентов, с помощью которых можно очищать воду от примесей, находящихся в молекулярно-дисперсном состоянии, в том числе и при высоких температурах.

На кафедре общей и специальной химии ИАТЭ проводятся систематические исследования, направленные на поиск новых недорогих адсорбентов, которые

обладали бы высокой сорбционной эффективностью по отношению к соединениям различных металлов, находящимся в воде. В настоящей статье приведены результаты исследований структуры и адсорбционных свойств синтезированного авторами нового типа алюмосиликатного адсорбента, который может быть применен для очистки природных и промышленных сточных вод.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Адсорбент представляет собой легкий порошок серого цвета с насыпной плотностью 0.30 ± 0.05 г/см³, не растворяющийся в воде, кислотах и щелочах, очень тугоплавкий, выдерживающий температуру до 600°C. Мельчайшие частицы этого порошка имеют размеры 2–20 мкм, что видно на снимке, сделанном цифровым фотоаппаратом с высоким разрешением Motiс 3 (рис.1).

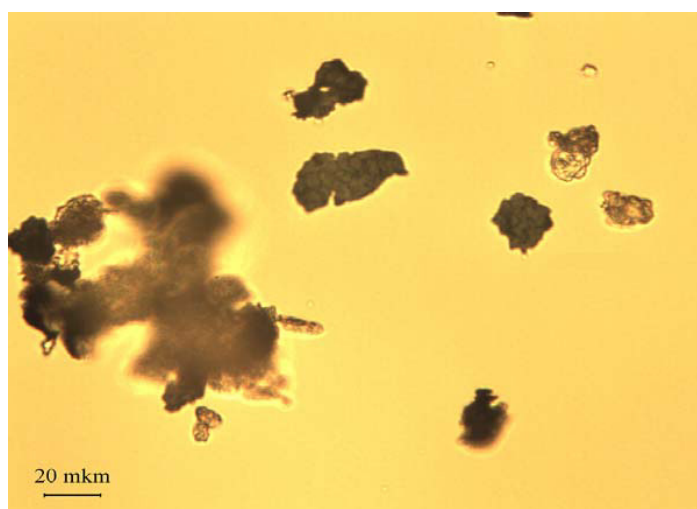


Рис. 1. Фотография образца сорбента

Методом рентгеноструктурного анализа, выполненном на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН-2.0, установлено, что синтезированный адсорбент имеет аморфную структуру. Природные и синтетические алюмосиликаты имеют структуру, представляющую собой бесконечный объемно-увязанный каркас из тетраэдров SiO₄ и AlO₄, в пустотах которого расположены ионы натрия, кальция и калия [2]. В ходе синтеза сорбента образуется большое количество газообразного водорода, который, выделяясь, пронизывает нанопорами конечный продукт, т.е., вероятно, полученный нами образец аморфного алюмосиликата наноструктурирован.

Для определения удельной поверхности адсорбента находили максимальную избыточную $\Gamma_{\text{макс}}$ (гиббсовскую) и максимальную адсорбцию $a_{\text{макс}}$ [3]. Удельная поверхность адсорбента $S_{\text{уд макс}} = a/\Gamma_{\text{макс}}$ составила 700 ± 50 м²/г.

Для определения сорбционной емкости сорбента были приготовлены серии модельных растворов солей металлов разной концентрации и вспомогательные растворы из реактивов марки «хч» и «чда». 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, потенциометрическим, титриметрическим и гравиметрическим методами [4]. По полученным данным строили изотермы Лэн-

гмюра $a=f(c_{\text{равн.}})$ и $1/a=f(1/c_{\text{равн.}})$, где a – адсорбция в мг/г, $c_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в мг/мл. Графически определяли максимальную адсорбцию и считали ее сорбционной емкостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение концентрации кальция и магния при совместном присутствии и сорбционной емкости по кальцию

Для изучения сорбции катионов кальция и магния использовали водопроводную воду и два модельных раствора, имеющих общую жесткость 20 мэкв/л (10 мэкв/л по Ca^{2+} и 10 мэкв/л по Mg^{2+}) и 130,5 мэкв/л (22,5 мэкв/л по Ca^{2+} и 108 мэкв/л по Mg^{2+}). Последний модельный раствор имеет жесткость, равную средней жесткости мирового океана. Модельные растворы были приготовлены из реактивов сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Концентрацию катионов кальция и магния до сорбции и после сорбции определяли комплексонометрическим методом с использованием 0.05М двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в качестве рабочего раствора [4].

Было найдено, что 1 г сорбента полностью устраняет жесткость 100 мл водопроводной воды, а 5 г сорбента полностью удаляют кальций и в 3 раза снижают жесткость по магнию из 100 мл модельного раствора, суммарная жесткость которого соответствует жесткости воды мирового океана (табл.1).

Для катионов кальция была получена изотерма адсорбции Лэнгмюра (рис.2) и найдена сорбционная емкость сорбента по данному катиону, которая составила 120 ± 20 мг/г (рис. 3). Данные результаты получены из серии параллельных опытов.

Таблица 1

Сорбционная способность высокотермостойкого аморфного сорбента по отношению к катионам кальция и магния [5]

	Водопроводная вода Общ. жест. – 3.8 мэкв/л, Ca^{2+} – 2.0 мэкв/л, Mg^{2+} – 1.8 мэкв/л			Модельная смесь 1 Общ. жест. – 20 мэкв/л, Ca^{2+} – 10 мэкв/л, Mg^{2+} – 10 мэкв/л			Модельная смесь 2 Общ. жест. – 130.5 мэкв/л, Ca^{2+} – 22.5 мэкв/л, Mg^{2+} – 108 мэкв/л		
Масса сорбента, г	Остаточная общая жесткость, мэкв/л	Остаточная жесткость Ca^{2+} , мэкв/л	Остаточная жесткость Mg^{2+} , мэкв/л	Остаточная общая жесткость, мэкв/л	Остаточная жесткость Ca^{2+} , мэкв/л	Остаточная жесткость Mg^{2+} , мэкв/л	Остаточная общая жесткость, мэкв/л	Остаточная жесткость Ca^{2+} , мэкв/л	Остаточная жесткость Mg^{2+} , мэкв/л
0.5	0.8	0.4	0.4	–	–	–	128	20	108
1.0	0.2	0.1	0.1	5.0	0.5	4.5	113	5	108
2.0	0.1	0	0.1	1.5	0	1.5	95	0	95
3.0	0	0	0	0.5	0	0.5	80	0	80
4.0	0	0	0	–	–	–	60	0	60
5.0	0	0	0	–	–	–	40	0	40

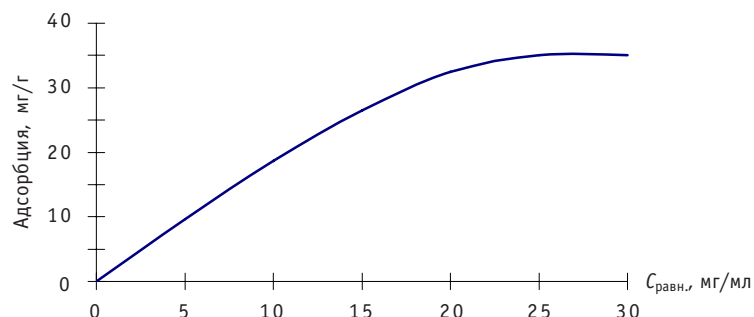


Рис. 2. Изотерма Ленгмюра для катионов Ca^{2+}

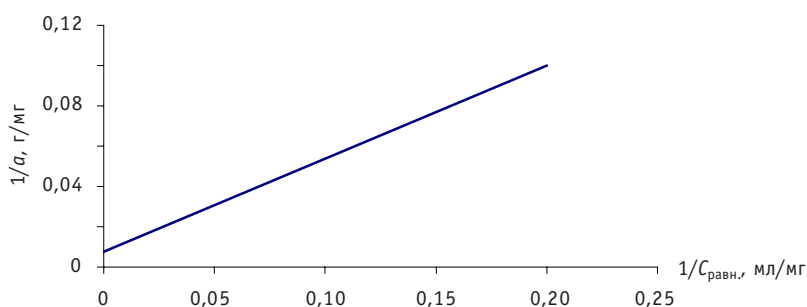


Рис. 3. Изотерма адсорбции для катионов Ca^{2+} в линейных координатах

Определение концентрации железа (III) и сорбционной емкости по железу

Катионы Fe^{3+} определяли с помощью сульфосалициловой кислоты спектрофотометрическим методом, используя спектрофотометр КФК-3. Готовили серию стандартных растворов FeCl_3 , получали окрашенный комплекс и фотометрировали относительно воды при $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм ($\epsilon_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^3$). На основе полученных данных строили градуировочный график. Сорбционную способность адсорбента проверяли на модельных растворах хлорида железа (III) с концентрациями 1,5; 3,0; 5,6 и 8,4 мг/мл. По данным о равновесных концентрациях Fe^{3+} строили изотерму адсорбции Ленгмюра (рис. 4).

По изотерме адсорбции в линейных координатах определяли сорбционную емкость сорбента по железу (рис. 5). Она составила 650 ± 50 мг/г.

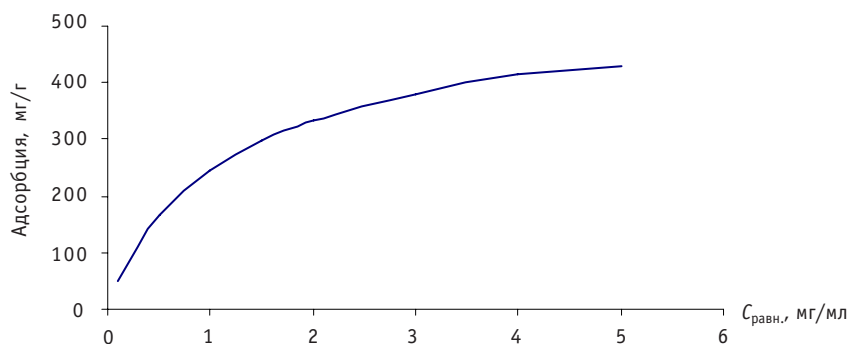


Рис. 4. Изотерма адсорбции для катионов Fe^{3+}

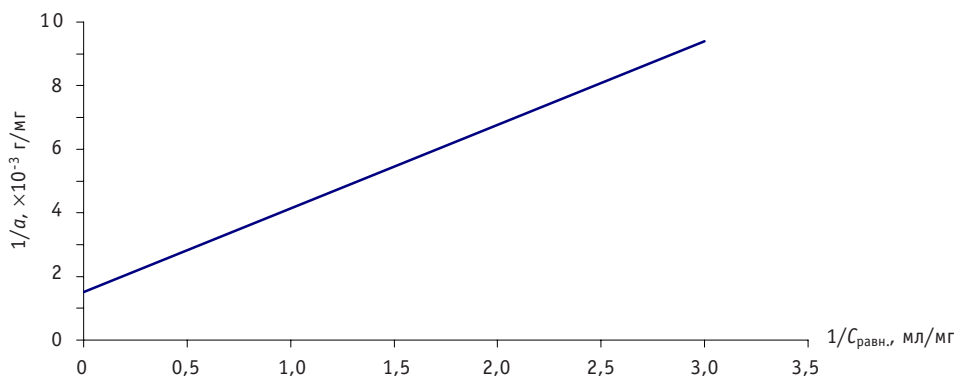


Рис. 5. Изотерма адсорбции для катионов Fe^{3+} в линейных координатах

Определение концентрации никеля и сорбционной емкости по никелю

Никель определяли с помощью диметилглиоксима спектрофотометрическим методом (КФК-3). В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом растворимый в воде красно-коричневый комплекс. Для изучения сорбционной способности сорбента относительно катионов никеля (II) готовили серию модельных растворов сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с концентрациями 0.5; 1.0; 2.0; 3.0; 5.0 и 10.0 мг/мл. Предварительно получив градуировочную зависимость оптической плотности от концентрации никеля [4], определяли равновесную концентрацию никеля в модельных растворах. Фотометрировали растворы относительно воды при $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 1.3 \cdot 10^4$). На основе полученных данных строили изотермы адсорбции Лэнгмюра и графически определяли максимальную сорбционную емкость, которая составила $110 \pm 20 \text{ мг/г}$.

Определение концентрации свинца и сорбционной емкости по свинцу (II)

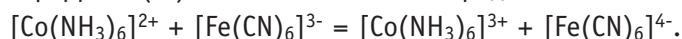
Равновесную концентрацию катионов Pb^{2+} после наступления адсорбционного равновесия определяли методом прямой потенциометрии. В качестве индикаторного электрода использовали ионоселективный электрод (ИСЭ) на свинец, в качестве электрода сравнения – хлорид-серебряный электрод. Измерения проводили на рН-метре рН -123. Предварительно проводили калибровку электрода. Для этого готовили серию стандартных растворов путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора нитрата свинца (II) с концентрацией 10^{-1} М . Во все растворы вводили избыток индифферентного электролита (нитрата калия) для создания постоянной ионной силы. Устанавливали зависимость между потенциалом электрода и концентрацией Pb^{2+} и отображали ее графически в координатах $E - \text{p}c_i$, где E – потенциал индикаторного электрода (мВ), $\text{p}c_i$ – отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов Pb^{2+} .

Модельные растворы нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) с концентрациями 10^{-1} – 10^{-6} М приводили в соприкосновение с сорбентом и после достижения сорбционного равновесия определяли концентрацию свинца в фильтрате. Сорбционную емкость определяли графически по изотерме адсорбции, она составила $50 \pm 10 \text{ мг/г}$.

Определение концентрации кобальта (II) и сорбционной емкости по кобальту (II)

Равновесную концентрацию катионов Co^{2+} после наступления адсорбционного равновесия определяли методом окислительно-восстановительного потенци-

ометрического титрования (ПТТ). Окислительно-восстановительное титрование кобальта основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферрата (Ш) калия в аммиачной среде:



В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – хлорид-серебряный электрод; в качестве титранта использовали 0.05 М стандартный раствор гексацианоферрата (Ш) калия. ПТТ проводили на рН-метре рН – 123. Конечную точку титрования определяли из дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\Delta E/\Delta V = f(V)$, где E – значение потенциала, мВ, V – объем добавленного титранта, мл. Концентрацию кобальта в испытуемом растворе рассчитывали, используя закон эквивалентов. Сорбцию кобальта проводили из четырех модельных растворов нитрата кобальта с концентрацией 0.005; 0.050; 0.100 и 0.300 М. Сорбционная емкость, определенная графически с помощью изотермы Лэнгмюра, составила 60 ± 10 мг/г.

Определение концентрации стронция и сорбционной емкости по стронцию

Равновесную концентрацию стронция после достижения адсорбционного равновесия определяли гравиметрическим методом. Весовая форма – фосфат стронция $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. Готовили четыре модельных раствора нитрата стронция с концентрацией 0.05; 0.10; 0.30 и 0.5 М. К 50 мл каждого раствора добавляли необходимое количество 0.5 М раствора фосфата натрия для полного осаждения стронция. Давали осадку созреть, затем отфильтровывали осадок, фильтрат проверяли на полноту осаждения стронция. Осадок промывали и вместе с беззольным фильтром помещали в доведенный до постоянной массы тигель. Тигель помещали в муфельную печь и доводили до постоянного веса. Содержание стронция рассчитывали по формуле

$$m_{\text{Sr}} = 0.58 \Delta m,$$

где 0.58 – коэффициент пересчета, учитывающий атомный вес стронция и молекулярную массу фосфата стронция, Δm – масса осажденного фосфата стронция. Сорбционная емкость по стронцию составила 300 ± 40 мг/г.

Изучение термостойкости аморфного алюмосиликатного сорбента

Для изучения термостойкости сорбент был прокален в течение 2 ч в муфельной печи при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 700°C. После термической обработки сорбент проверяли на сорбционные свойства по отношению к катионам никеля и железа (III) спектрофотометрическим методом по описанным выше методикам.

Адсорбцию катионов никеля проводили из раствора с концентрацией Ni^{2+} 10 мг/л (100 ПДК), а сорбцию катионов железа – из растворов с концентрацией 3 мг/л (10 ПДК). Было установлено, что 1 г термически обработанного при температурах от 100 до 600°C сорбента полностью удаляет железо и никель из 100 мл соответствующих растворов. Сорбент, прокаленный при температуре 700°C полностью теряет свои сорбционные свойства.

Также была проведена сорбция термически не обработанным сорбентом из кипящих растворов хлорида железа с концентрацией 3 мг/л и хлорида никеля с концентрацией 10 мг/л. Было установлено, что в этих условиях 1 г сорбента также полностью поглощает железо и никель из 100 мл исходного раствора.

ВЫВОДЫ

- Исследована структура и адсорбционные свойства нового синтезированного авторами аморфного алюмосиликатного сорбента.
 - Определены удельная площадь поверхности сорбента – 700 м²/г, и насыпная плотность сорбента – 0.3 г/см³, установлено, что размеры частиц порошка сорбента лежат в интервале от 2 до 20 мкм.
 - Определены сорбционные емкости по ряду катионов: кальция – 120 мг/г, железа 650 мг/г, кобальта – 60 мг/г, никеля – 110 мг/г, свинца – 50 мг/г и стронция – 300 мг/г.
 - Установлено, что сорбент может эффективно адсорбировать ионы этих металлов из кипящих растворов, а также сохраняет свои сорбционных свойств после термической обработки до 600°C.
- Таким образом, новый алюмосиликатный сорбент может быть достаточно эффективно использован для очистки промышленных сточных вод от ряда тяжелых металлов, для умягчения разной степени жесткости вод, а также для очистки радиоактивных вод на предприятиях атомной энергетики.

Литература

1. Коростелев Д.П. Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 152 с.
2. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Соревновательный журнал. – 1997. – № 8. – С. 45-50.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство «Лань», 2003. – 336 с.
4. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
5. Силин Н.А., Милинчук В.К., Шилина А.С. Очистка природных и сточных вод новым типом алюмосиликатного адсорбента. Техногенные системы и экологический риск / V Региональная конференция: Тез. докл. (Обнинск, 25-26 апреля 2008 г.). – С. 166-168.

Поступила в редакцию 14.07.2008

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 621.039.5

Method for Analysis of Serviceability of the Measuring System and Software for VVER-1000 In-Core Monitoring \ R.R. Alyev, S.T. Leskin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnich zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2008. – 9 pages, 9 illustrations. – References, 2 titles.

A method is presented which makes it possible to estimate the serviceability of the measuring system for in-core monitoring. The method also enables comparing the power density distribution of the VVER-1000 reactor core obtained with different software, as well as detecting unreliable readings of the power density detectors and identifying the core abnormal conditions. The method is used for analyzing in-core monitoring data at Kalinin NPP. Unreliable readings of the measuring system have been detected. Comparison of different versions of the in-core monitoring software has also been performed.

УДК 621.039.58

Analysis of Recent Human Reliability Analysis Methods at Nuclear Technologies \ Yu.V. Volkov, A.V. Sobolev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnich zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2008. – 7 pages. – References, 11 titles.

In paper consider challenges of modern techniques for human reliability analysis. The fallacy of way to develop methods HRA towards expansions of a list considered performance shaping factors that influencing to personnel performance is shown. Questions of developing of databases on occurrences at the NPP to obtain, on the basis of analysis this information, parameters necessary for performance PRA are mentioned, and also recommendations to organization of such systems are given. Possible classification of operators or crew errors is presented.

УДК 621.039.5

Automated Geometric Characteristic Inspection System of Graphite EGP-6 Reactor \ A.I. Trofimov, S.I. Minin, M.G. Kalenishin, A.V. Nahabov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnich zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2008. – 4 pages, 5 illustrations. – References, 1 title.

The paper presents the automated geometric characteristic inspection system of graphite EGP-6 reactor. System structure and sensor information handling algorithm are described.

УДК 628.31

Sorbition Properties of New Type Alumosilicate Adsorbent \ A.S. Shilina, V.K. Milunchuk; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnich zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of High Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2008. – 7 pages, 5 illustrations, 1 table. – References, 5 titles.

The structure and sorbition properties of new type alumosilicate adsorbent was studied. The specific area of the surface sorbent is equal about 700 m²/g, the dimensions of sorbent particles is equal from 2 to 20 mkm, the filled density of the sorbent powder is equal 0.3 g/cm³. The sorbition capacity of the sorbent is equal by the cations (mg/g): calcium – 130, iron – 670, cobalt – 60, nickel – 100, lead – 40 and strontium – 300. The sorbition ability of sorbent keeps to 600°C.

УДК 621.039.524.5

Estimates of Lithium-6 and Helium-3 Nuclei Accumulation in Beryllium Blocks for the MIR Reactor Neutronic Analysis \ V.V. Kalygin, A.P. Malkov, V.V. Pimenov, A.B. Ovchinnikov; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnich zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of High Schools. Nuclear power engineering). – Obninsk, 2008. – 7 pages, 5 illustrations. – References – 9 titles.

Neutron irradiation causes reactions in beryllium blocks of the MIR reactor core that leads to an accumulation of ³He and ⁶Li nuclei in them, which have a large thermal neutron capture cross-section. The accumulation of a neutron absorber in the reactor moderator leads to changes in the most important physical characteristics, i.e. reactivity margin, control rod worth, reactivity effects,