

раздел ХИМИЯ

УДК 543.054, 543.061, 543.062, 619:612.284(04)

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.2.3

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ Sr(II) ЧАСТИЦАМИ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ВЕРМИКУЛИТА**© Р. Р. Ильясова*, А. В. Москова, И. А. Массалимов,
А. Г. Мустафин***Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.***Email: Pyasova_R@mail.ru*

Представлены результаты по сорбционному извлечению ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита на основе природного минерала (Потанинское месторождение, Челябинская область). Размер частиц тонкодисперсного вермикулита варьировали, применяя диспергирование исходного материала (измельчение на ударно-центробежной мельнице), которое привело к уменьшению размера исходных частиц интервально от [600–1000] мкм до [1–10] мкм.

Установлено, что сорбция ионов стронция на поверхности субстрата не зависит от степени дисперсности частиц вермикулита и описывается моделью мономолекулярной сорбции Лэнгмюра. Невысокие значения теплоты сорбции ионов стронция свидетельствуют о физической природе сорбционного процесса. Увеличение степени дисперсности вермикулита привело к значительному увеличению сорбционной эффективности тонкодисперсного вермикулита по отношению к указанным ионам (увеличение степени извлечения от 81% до 98%).

Сорбционное концентрирование ионов стронция исследовано в статическом режиме. Экспериментально установлены оптимальные условия сорбции ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита: pH сорбции 6.0, температура 20 °С, время контакта фаз 30 мин, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли Sr(II) 1 грамм на 25 мл.

В работе проведен сравнительный анализ данных зависимости степени извлечения ионов Sr(II) от температуры сорбции частицами тонкодисперсного вермикулита, полученных экспериментально, и прогностические данные, рассчитанные с помощью свободной программной системы для математических вычислений GNU Octave, использующей совместимый с Matlab язык высокого уровня.

Простота, экономичность технологического оформления сорбционного концентрирования ионов стронция, высокая эффективность сорбции при концентрации ионов 10^{-4} моль/л в условиях близких к нейтральной при комнатной температуре демонстрирует потенциал изученного метода для сорбционного извлечения следов ионов стронция, содержащихся в жидких промышленных отходах предприятий по добыче и переработке металлических руд.

Ключевые слова: сорбционное извлечение ионов стронция, эффективность сорбции, тонкодисперсный вермикулит, прогностические данные.

Введение

В настоящее время существует множество радиоэкологических проблем, вызванных кумулированием и миграцией радиоактивных веществ в окружающую среду. В связи с этим очистка водных сред от техногенных радионуклидов является актуальной задачей, для решения которой используют сорбционные методы [1–4].

В последние годы концентрация радионуклидов в водных средах увеличилась в результате наземных ядерных взрывов, многолетнего функционирования атомных электростанций, техногенных аварий. Особой токсичностью отличаются долгоживущие изотопы актиноидов (нептуний, плутоний, америций и другие), а также стронций 90 и цезий 137.

Для извлечения ионов радионуклидов из водных сред используют физико-химические методы, которые основаны на сорбционных методах, реакциях осаждения и мембранных процессах. Для удаления ионов радионуклидов, в частности стронция, в основном применяют сорбционные методы с использованием сорбентов органической и неорганической природы, искусственного и природного происхождения [4–6].

Работ, посвященных сорбционному извлечению неорганических и органических веществ сорбентами различной природы, достаточно [7–11].

Применение синтетических сорбентов ограничивается их высокой стоимостью и химической неустойчивостью при высоком уровне радиации. Природные сорбенты характеризуются низкой стоимостью, надежностью, экологической безопасностью, могут служить субстратом для захоронения радиоактивных отходов [12]. К природным минеральным сорбентам относят и вермикулит – алюмосиликатный минерал, большими запасами которого располагает Российская Федерация.

В данной работе предполагалось повысить эффективность процесса сорбции ионов стронция частицами вермикулита за счет увеличения степени дисперсности его частиц. С развитием нанотехнологий и механохимического синтеза появилась потенциальная возможность получения безопасных, доступных и недорогих сорбентов на основе частиц тонкодисперсного диапазона.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния степени дисперсности вермикулита на его сорбционные характеристики по отношению к ионам Sr(II) для разработки высокоэффективного сорбента с высокой площадью удельной поверхности, который извлекал бы радионуклид в условиях, не требующих больших экономических затрат.

Параллельно проведен сравнительный анализ данных зависимости степени сорбционного извлечения ионов Sr(II) от температурного режима (как одного из самых важных и определяющих характер сорбции) частицами тонкодисперсного вермикулита, полученного экспериментально и прогностические данные, рассчитанные с помощью свободной программной системы для математических вычислений GNU Octave, использующая совместимый с Matlab язык высокого уровня для разработки высокоэффективного сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Исходный вермикулит механически измельчен на ударно-центробежной мельнице Alpine Z-160 (УЦМ).

Размер частиц исходного (природного) вермикулита и тонкодисперсного определен на лазерном анализаторе SALD 7071 (Shimadzu, Япония).

Для определения сорбционной эффективности сорбента готовили серии модельных растворов различных концентраций в диапазоне $[10^{-3}-10^{-4}]$ моль/л и вспомогательные растворы марок «ч.д.а» и «х.ч». После обработки модельных растворов сорбентом и достижения сорбционного равновесия растворы фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

Для определения эффективности сорбции и установления механизма сорбции рассчитывали степень извлечения R (%) и величину сорбции A (мг/г) ионов стронция частицами измельченного тонкодисперсного вермикулита рассчитывали по формулам:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%; \quad A = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V,$$

где C_0 и C исходная и равновесная концентрации Sr(II), моль/л (г/л);

V – объем раствора, л;

m – масса сорбента, г.

По полученным данным строили изотермы сорбции. Константы модели Лэнгмюра определяли графическим методом с помощью линейной анаморфозы изотермы сорбции.

Равновесную концентрацию Sr(II) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-7000 (Shimadzu, Япония). Для приготовления серии водных растворов с различными концентрациями Sr(II) использовали ГСО 7145-2000 ионов Sr(II) с концентрацией 1 г/л.

Результаты и их обсуждение

Вермикулит – минерал из группы алюмосиликатов, имеющих пластинчатую структуру. Химический состав отвечает приблизительной формуле $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4O_{10}] \times (OH)_2 \times 4H_2O$, материал химически инертный, экологически безопасный. Адсорбционными центрами на поверхности вермикулита являются гидроксильные группы на отрицательно заряженных поверхностях кремнекислородных тетраэдров и структурных гидроксидов октаэдрических слоев [13].

Диспергированный тонкодисперсный вермикулит получен механическим измельчением исходного минерала на ударно-центробежной мельнице Alpine Z-160. Полученный материал представляет собой порошок бежевого цвета с размерами частиц 1–10 мкм, не растворяющийся в кислотах и щелочах. На *рис. 1* приведен микроскопический снимок образцов вермикулита, полученный на базе ГБУ РБ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста АН РБ», на микроскопе МИКМЕД-5.

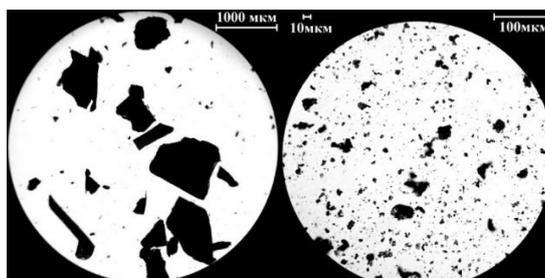


Рис. 1. Микроскопия образцов вермикулита, проведенная на базе ГБУ РБ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста АН РБ» на микроскопе МИКМЕД-5.

Микроскопия образцов вермикулита показала изменение структуры и формы образцов вермикулита. Неизмельченный образец представляет собой округлые элементы с неровными краями. После измельчения на ударно-центробежной мельнице наблюдается уменьшение размеров частиц и образование пластинчатых элементов (табл. 1).

Таблица 1

Размер частиц исходного вермикулита и измельченного на УЦМ	
Сорбенты	Размер частиц, мкм
Вермикулит исходный	600–1000
Вермикулит диспергированный	1–10

Сорбцию Sr(II) изучали на серии модельных растворов хлорида стронция SrCl₂ с концентрацией ионов 10⁻³–10⁻⁴.

Одним из важнейших критериев, определяющих характер сорбции (физический или химический) является температурный. Физическая сорбция в отличие от химической (хемосорбции) характеризуется отсутствием химического взаимодействия между сорбентом с сорбатом, обратимостью и возможностью десорбции – регенерации отработанного сорбента.

Авторами предварительно проведено прогностическое исследование влияния температурной зависимости на сорбцию ионов стронция частицами вермикулита с помощью программной системы для математических вычислений GNU Octave. Параллельно экспериментально получена степень извлечения ионов стронция частицами сорбента.

Согласно полученным результатам (рис. 2, 3), прогнозируемая математическая зависимость подтверждается экспериментальными данными химического эксперимента. Точность математического метода, использованного для прогноза влияния температуры на сорбционный процесс, составляет выше 90% согласно литературным данным.

В соответствии с графиком с увеличением температуры в прогностическом и экспериментальном режиме степень извлечения ионов стронция частицами сорбента уменьшается, значит, протекает физическая сорбция. При этом оптимальной температурой сорбции является 20 °С, что важно для проведения процесса сорбции ионов стронция в экономичном режиме при невысокой температуре

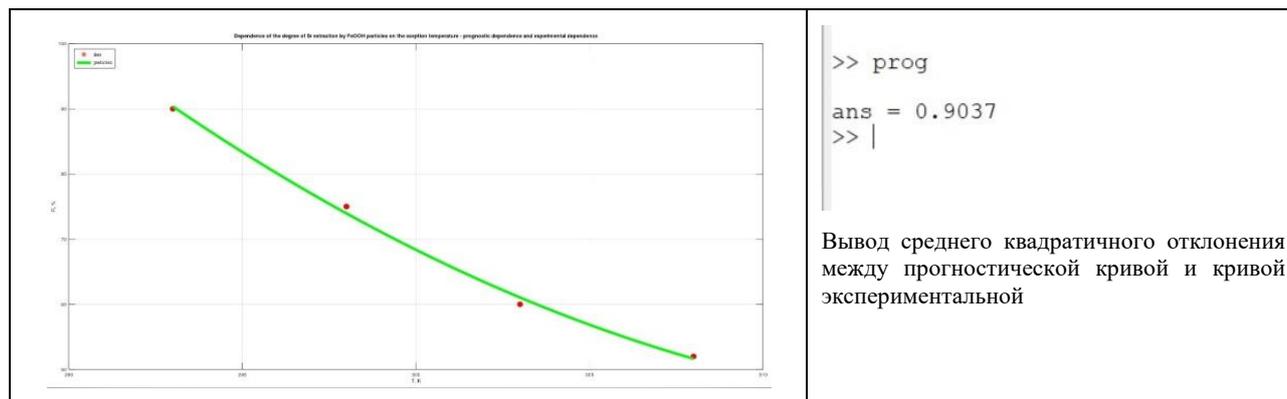


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита от температуры сорбции: data – экспериментальная зависимость, prediction – прогностическая зависимость.

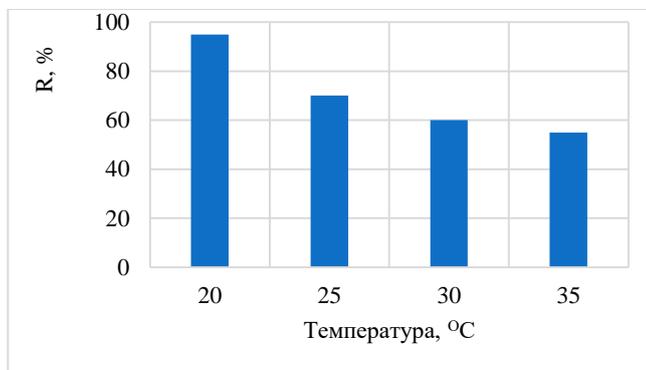


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Sr(II) частицами тонкодисперсного вермикулита от температуры.

Определенная графическим способом теплота сорбции ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита составила 10,1 кДж/моль, что также свидетельствует о протекании физической сорбции.

Исходя из полученных экспериментальных результатов по сорбции ионов стронция, были построены изотермы сорбции в виде функции $A = f(C)$ и линеаризованная изотерма сорбции ионов стронция из водного раствора на тонкодисперсном вермикулите (рис. 4). Определенная графическим методом максимальная величина сорбции составила 10,5 мг/г.

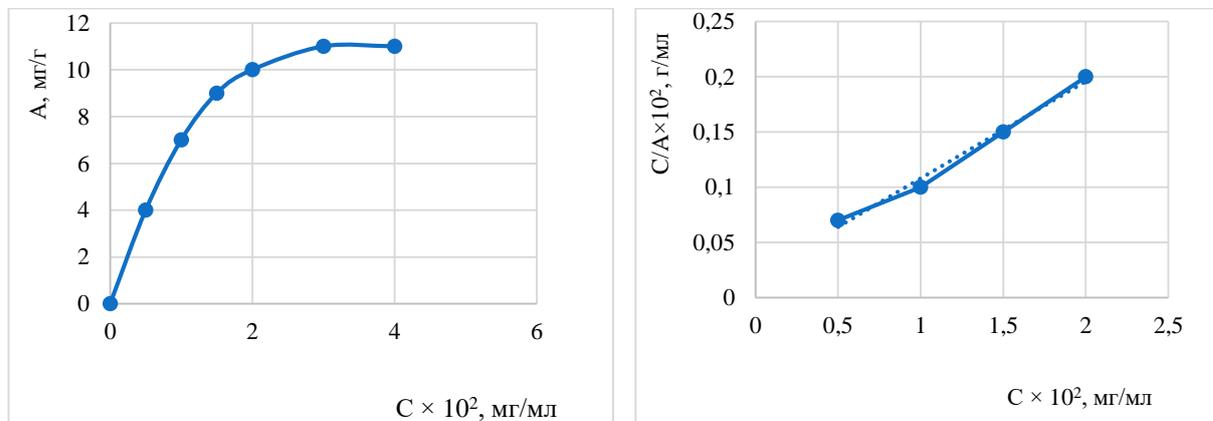


Рис. 4. Изотерма сорбции (левый рисунок) и линейная аноморфоза изотермы Лэнгмюра (правый рисунок) для Sr(II) частицами тонкодисперсного вермикулита при температуре 20 °С.

По форме изотермы сорбции ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита видно, что механизм сорбции мономолекулярный, соответствует изотермам сорбции Лэнгмюра, значит, что при невысокой концентрации ионов в водном растворе наблюдается количественная сорбция, а при увеличении содержания ионов изотерма сорбции выходит на насыщение (левый рисунок).

При оптимальной температуре сорбции была получена степень извлечения ионов стронция частицами тонкодисперсного вермикулита, а также исходного природного минерала (табл. 2).

Таблица 2

Значения степени извлечения R (%) стронция частицами исходного (природного) и тонкодисперсного вермикулита, (концентрация Sr(II) 10^{-4} моль/л)

R, %	
Исходный вермикулит 81	Тонкодисперсный вермикулит 98

Как видно, по сравнению с исходным (природным) вермикулитом сорбционные характеристики тонкодисперсного вермикулита по отношению к ионам стронция выше: степень извлечения ионов стронция увеличилась в 1.2 раза частицами тонкодисперсного вермикулита по сравнению с исходным вермикулитом. Увеличение эффективности сорбции тонкодисперсного сорбента по отношению к ионам Sr(II) по сравнению с исходным (природным) субстратом связано с увеличением активных центров на поверхности исходного сорбента.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности сорбционных свойств тонкодисперсного вермикулита по отношению к ионам стронция.

Заключение

1. Экспериментально установлена высокая сорбционная активность тонкодисперсного вермикулита при температуре 20 °С.
2. Согласно полученным результатам, прогностическая зависимость подтверждается экспериментальными данными. Точность прогноза влияния температуры на сорбционный процесс составляет выше 90% согласно литературным данным.
3. Увеличение температуры в прогностическом и экспериментальном режиме приводит к уменьшению степени извлечения ионов Sr(II) частицами тонкодисперсного вермикулита, значит, протекает физическая сорбция. При оптимальной температуре 293 К (20 °С) степень извлечения составила 98%, что свидетельствует о высокой сорбционной активности изученного сорбента при невысокой температуре.
4. Программная система GNU Octave может применяться для подбора температурного режима сорбции ионов тяжелых металлов частицами сорбционных материалов без выполнения реального эксперимента, а также для решения прикладных задач в промышленности.

Таким образом, тонкодисперсный вермикулит можно рекомендовать в качестве эффективного сорбента для сорбционного извлечения ионов стронция из жидких промышленных отходов промышленных предприятий, в т.ч. атомной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Росс. хим. журнал. 2006. Т. 1. №5. С. 55–63.
2. Иванец А. И., Кацошвили Л. Л., Кривошапкин П. В. и др. Сорбция ионов стронция мезопористым оксидом марганца типа OMS-2 // Радиохимия. 2017. Т. 59. №3. С. 230–236.
3. Черкашина Н. И. Математическая модель процесса очистки технологических сред от радионуклидов и других примесей на АЭС сорбентами на основе лигнина // Энергетические установки и технологии. 2016. Т. 2. №3. С. 94–101.
4. Милютин В. В., Гелис В. М., Некрасова Н. А. и др. Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U, Pu на природных и модифицированных глинах // Радиохимия. 2012. Т. 54. №1. С. 71–74.
5. Милютин В. В., Зеленин П. Г., Козлов П. В. и др. Сорбции цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах // Радиохимия. 2019. Т. 61. №6. С. 507–511.
6. Карасева О. Н., Иванова Л. И., Лакштанов Л. З. Адсорбция стронция на оксиде марганца (δ -MnO₂) при повышенных температурах: эксперимент и моделирование // Геохимия. 2019. Т. 64. №10. С. 1091–1104.
7. Ильясова Р. Р., Ганиева З. А., Зайнуллина Г. Р. и др. Изучение равновесия сорбции ионов меди(II), свинца(II), кадмия частицами субмикронного диоксида кремния // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. №2. С. 300–303.
8. Ильясова Р. Р., Массалимов И. А., Мустафин А. Г., Юсупова А. И. Применение субмикронной серы для сорбционного извлечения 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлорида (параквата) // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. №2. С. 414–418.
9. Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 351–356.
10. Ильясова Р. Р., Силантьева Ю. В., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. Изучение влияния степени дисперсности вермикулита на его сорбционные свойства по отношению к ионам Cu (II) и Cd (II) // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. №4. С. 1068–1073.
11. Puyasova R. R., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Effect of dispersibility of natural sorbents on their sorption activity for Cd(II), Pb(II), and Cu(II) ions // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. Vol. 14. No. 1. P. 152–159.
12. Герасимова Л. Г. Разработка и технология получения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд // Альтернативная энергетика. 2005. №2(22). С. 39–41.
13. Губкина Т. Г., Беляевский А. Т., Маслобоев В. А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14. №4. С. 767–773.

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.2.3

**SORPTION TREATMENT OF LIQUID INDUSTRIAL WASTE
FROM STRONTIUM IONS BY PARTICLES OF FINELY DIVIDED VERMICULITE**

© **R. R. Ilyasova***, **A. V. Moskova**, **I. A. Massalimov**,
A. G. Mustafin

*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: Ilyasova_R@mail.ru*

The results of sorption extraction of strontium ions by particles of finely divided vermiculite based on a natural mineral (Potaninskoye field, Chelyabinsk region) are presented. The particle size of finely divided vermiculite was varied by using grinding of the initial material (grinding was carried out on a shock-centrifugal mill), which led to a decrease in the size of the initial particles at intervals from [600–1 000] micrometers to [1–10] micrometers.

It is established that the sorption of strontium ions on the substrate surface does not depend on the degree of vermiculite grinding and it is described by the Langmuir monomolecular sorption model. Low values of the temperature of sorption of strontium ions indicate the physical nature of the sorption process. An increase in the degree of vermiculite grinding led to a significant increase in the sorption efficiency of finely divided vermiculite in relation to these ions (an increase in the degree of extraction from 81% to 98%).

Sorption concentration of strontium ions was studied in the static mode. Optimal conditions for the sorption of strontium ions by particles of finely divided vermiculite have been experimentally established: pH of sorption – 6.0, temperature – 20 °C, phase contact time – 30 minutes, the ratio of the sorbent mass to the volume of an aqueous solution of strontium salt – 1 gram per 25 milliliters. The paper presents a comparative analysis of data on the dependence of the degree of extraction of strontium ions on the sorption temperature by particles of finely divided vermiculite obtained experimentally and predictive data calculated using the GNU Octave free software system for mathematical calculations using a high-level program language compatible with Matlab.

Simplicity, cost-effectiveness of technological design of sorption concentration of strontium ions, high sorption efficiency at the concentration of ions of 10^{-4} mol/liter in conditions close to neutral at room temperature demonstrate the potential of the studied method for sorption extraction of traces of strontium ions contained in liquid industrial waste of metal ore mining and processing enterprises.

Keywords: sorption extraction of strontium ions, sorption efficiency, fine vermiculite, prognostic data.

Received 25.03.2024.