

Совет молодых ученых Российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ТОМ III

Секция 5 «Конструкционные материалы»
Секция 6 «Материалы и технологии для зеленой химии»
Секция 7 «Перспективные процессы в металлургии»
Методологическая секция

Москва
27-30 ноября 2018 г.

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 85

Н85 ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ III - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., 715 с.

Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-08-20135 Г

© Коллектив авторов

3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / В.И. Игнатьев, Н.С. Ионычева, А.В. Маревичев и др. / Под общ. ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, Т. 1. 1985. 240 с.
4. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: ГН 2.2.5.1313-03. Введ. 15.06.03. М.: Глав. госуд. сан. врач РФ, 2003. 268 с.
5. ПНД Ф 13.1.45-03 Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в пробах промышленных выбросов фотометрическим методом. М.: ФГУ «ФЦАМ МПР России», 2003. 18 с.
6. МУ 2013-79 Методические указания на фотометрическое определение свинца и его соединений в воздухе. М.: Минздрав СССР, 1979. 25 с.
7. Хрусталева Д.А. Аккумуляторы. М.: Изумруд, 2003. 224 с.
8. Батлер Д.Н. "Ионные равновесия". Пер. с англ., Изд-во "Химия", Л., 1973. 448 с.
9. Сердюк А.И. Воздействие электролита различного состава на выбросы фторидов при электрохимической переработке свинецсодержащих аккумуляторов / Сердюк А.И., Ялалова М.М. // II-я Международная научно-техническая интернет-конференция «Кадастр недвижимости и мониторинг природных ресурсов». Тула: ТГУ, 2017. С. 509 - 515.
10. Морачевский А.Г., Вайсмант З.И. Применение электрохимических методов в технологии производства вторичного свинца // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66, вып. 1. С. 4 - 16.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОЛЕВЫМ ФОНОМ

KINETICS OF CESIUM SORPTION BY SYNTHETIC NANOSTRUCTURED SODIUM ALUMINOSILICATE FROM SOLUTIONS WITH DIFFERENT SALT BACKGROUND

Ярусова С.Б.^{1,2}, Панасенко А.Е.^{1,3}, Борисова П.Д.^{1,3}, Земнухова Л.А.^{1,3},
Гордиенко П.С.¹, Азарова Ю.А.¹, Нарбутович А.А.¹
Yarusova S.B., Panasenko A.E., Borisova P.D., Zemnukhova L.A.,
Gordienko P.S., Azarova Yu.A., Narbutovich A.A.

¹Россия, Институт химии ДВО РАН, e-mail: yarusova_10@mail.ru

²Россия, Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, e-mail: yarusova_10@mail.ru

³Россия, Дальневосточный федеральный университет, e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Побочные продукты урожая однолетних злаковых растений (солома и плодовые оболочки зерна, называемые также половой, лузгой или шелухой) относятся к возобновляемым растительным источникам сырья и исчисляются ежегодно миллионами тонн не только в России, но и во всем мире. Известно, что при переработке растительных отходов однолетних культур могут образовываться сточные воды (гидролизаты, экстракты), как кислые, так и щелочные, в зависимости от схемы получения конечных продуктов, что требует разработки способов их оптимальной утилизации.

Ранее в Институте химии ДВО РАН была показана возможность получения алюмосиликатов натрия и калия из щелочных растворов, образующихся при щелочном гидролизе соломы риса [1]. Были исследованы сорбционные свойства алюмосиликатов натрия с удельной поверхностью 69–134 м²·г⁻¹, полученных из соломы риса, по отношению к ионам Cs⁺. Показано, что сорбционная емкость Λ полученных образцов достигает 1.3 ммоль·г⁻¹. Оценка кинетики сорбции ионов Cs⁺ в интервале времени сорбции от 1 до 60 мин показала, что кинетическая кривая выходит на плато уже через 5–10 мин, и в дальнейшем величина сорбции не изменяется. При исследовании влияния температуры на кинетику извлечения ионов Cs⁺ установлено, что с повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная емкость алюмосиликатов натрия не изменяется, и степень извлечения ионов Cs⁺ при 20 °С составляет 82.6–88.6 % [2]. При выработке практических рекомендаций по использованию

сорбентов важны данные по влиянию ионного состава солевого фона на процесс извлечения соответствующих ионов из водных растворов, в том числе и на кинетические параметры данного процесса.

Целью данной работы является изучение влияния солевого фона (морской воды и азотнокислых солей) на кинетику сорбции ионов Cs^+ синтетическим наноструктурированным алюмосиликатом натрия, полученным из щелочного гидролизата рисовой соломы (*Oryza sativa*) сорта дальневосточной селекции «Луговой», отобранной в п. Тимирязевский Приморского края (урожай 2008–2017 гг.).

Алюмосиликат натрия синтезировали путем обработки навески рисовой соломы 1 М раствором гидроксида натрия при 90 °С с последующим добавлением к гидролизату раствора сульфата алюминия согласно методике, описанной в работе [1].

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в $CuK\alpha$ -излучении. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтометр-М» (Россия). Распределение частиц по размеру определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch ANALYSETTE 22 Micro Tec plus.

Опыты по кинетике сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400 и температуре 20 °С из водных растворов хлорида цезия на основе дистиллированной, морской воды и 0,01 М $NaNO_3$, KNO_3 , NH_4NO_3 квалификации «ч.» при различных временных интервалах – от 1 до 60 мин. Исходная концентрация ионов Cs^+ и pH исходных растворов приведены в табл. 1.

Морскую воду, на основе которой были приготовлены растворы с различным содержанием ионов Cs^+ , отбирали в Японском море в акватории Амурского залива (г. Владивосток), фильтровали через фильтр «белая лента». Концентрация ионов в морской воде, мкг·мл⁻¹: Na^+ –9443.8; K^+ –364.0; Ca^{2+} –357.3; Mg^{2+} –1246.2.

Таблица 1. Характеристика исходных растворов для исследования кинетики извлечения ионов Cs^+

Тип раствора	pH раствора	Исходная концентрация ионов Cs^+ , ммоль/л
Морская вода	8.1	0.76
Дистиллированная вода	6.2	0.78
0,01 М $NaNO_3$	7.8	0.95
0,01 М KNO_3	7.7	0.8
0,01 М NH_4NO_3	7.7	0.78

Содержание ионов цезия в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на дуолучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0,01 мкг·мл⁻¹. Относительная ошибка определения указанных ионов методом ААС составляет 15 %.

Сорбционную емкость (A , ммоль·г⁻¹) образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{\text{вх}} - C_{\text{ф}})}{m} \cdot V \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль·л⁻¹; C_r – равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

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

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_r)}{C_{исх}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный образец является рентгеноаморфным. На дифрактограмме наблюдается гало с максимумом, соответствующим межплоскостному расстоянию 3.21–3.28 Å. Количественное определение элементного состава полученного образца показало следующие содержания элементов, масс. %: Si–49.6; Al–30.7; Na – 17.1; K–2.1. Такой состав отвечает мольному соотношению элементов $M : Si : Al = 0.45 : 1 : 0.64$. Потери при прокаливании составляют 31.7 %. Удельная поверхность алюмосиликата натрия составляет 364 м²·г⁻¹. Размер частиц образца составляет от 0.2 до 50 мкм, максимум распределения приходится на 10 мкм (рис. 1).

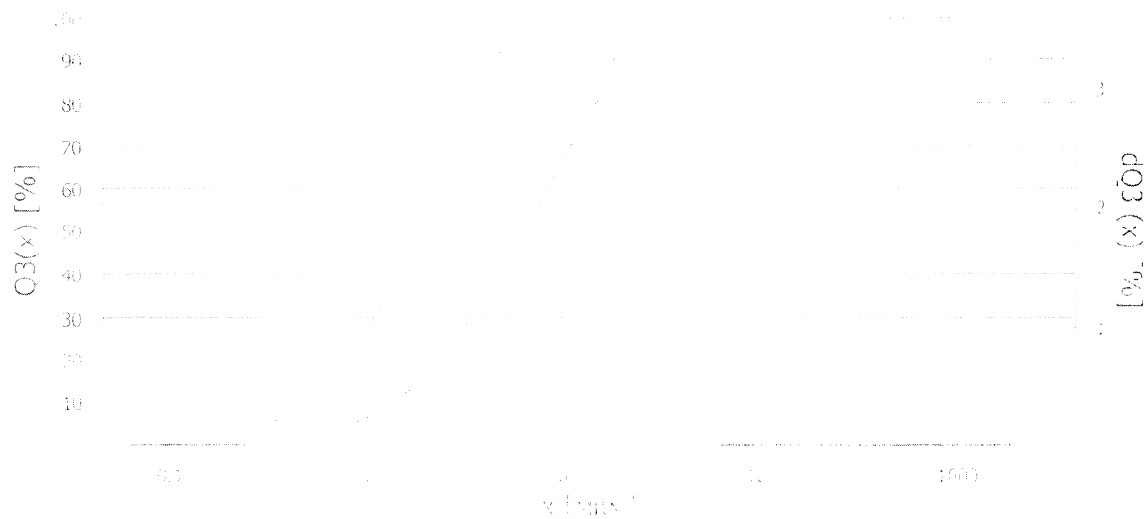


Рис. 1. Распределение частиц алюмосиликата натрия по размеру

На рис. 2 (а, б) представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ из растворов различного солевого состава исследуемым сорбентом.

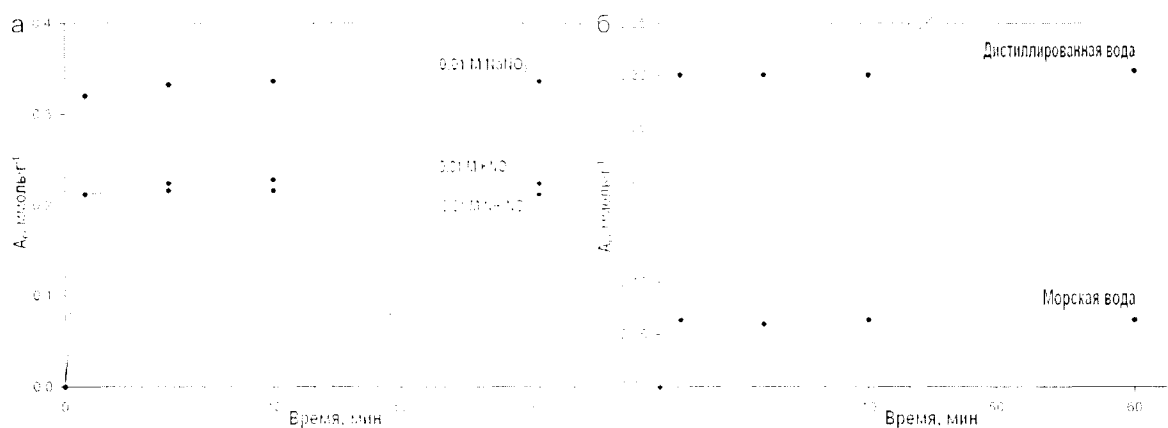


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции цезия, алюмосиликатом натрия из растворов различного солевого состава: а – 0,01 М азотнокислые соли; б – дистиллированная и морская вода

Как видно из представленного рисунка, во всех рассматриваемых случаях кинетические кривые выходят на плато уже в течение 5 минут, и в дальнейшем величина сорбции не изменяется. Через указанный интервал

времени степень извлечения ионов Cs^+ составляет в случае: дистиллированной воды – 96.4 %; морской воды – 19.7 %; NaNO_3 – 87.4%; KNO_3 – 70.0 %; NH_4NO_3 – 69.2 %. Таким образом, сорбция цезия в морской воде значительно снижается по сравнению со всеми исследуемыми типами растворов. При сорбции ионов Cs^+ из 0.01 М растворов азотнокислых солей наибольшие значения степени извлечения ионов Cs^+ наблюдаются при сорбции из 0.01 М раствора NaNO_3 . Аналогичные данные были получены авторами [3] при исследовании сорбционных свойств синтетического наноструктурированного алюмосиликата калия при извлечении ^{137}Cs из растворов азотнокислых солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2884.2017.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2557607 Российская Федерация, МПК C01B 33/26; C01B 33/32; C01B 33/38. Способ получения алюмосиликатов натрия или калия из кремнийсодержащего растительного сырья / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, Е.А. Цой, О.Д. Арефьева. – № 2014113045/05; заявл. 03.04.2014 ; опубл. 27.07.15, Бюл. № 21.
2. Panasenkov A.E., Yarusova S.B., Zemnukhova L.A., Gordienko P.S. Kinetics of cesium sorption by aluminosilicate sorbents prepared from rice straw // Book of abstracts of the International conference «Renewable plant resources: chemistry, technology, medicine», Russia, Saint Petersburg, September 18–22, 2017. p. 63.
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. № 6. С. 518–523.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО ФОНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА INFLUENCE OF THE SALT BACKGROUND ON THE SORPTION PROPERTIES OF SYNTHETIC ALUMINOSILICATE FROM RICE PRODUCTION WASTE

Ярусова С.Б.¹, Панасенко А.Е.¹, Гордиенко П.С.¹, Земнухова Л.А.¹, Арефьева О.Д.^{1,2}, Борисова П.Д.^{1,2}, Азарова Ю.А.¹

Yarusova S.B., Panasenkov A.E., Gordienko P.S., Zemnukhova L.A., Arefyeva O.D., Borisova P.D., Azarova Yu.A.

¹ Россия, Институт химии ДВО РАН, e-mail: yarusova_10@mail.ru

² Россия, Дальневосточный федеральный университет, e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Запасы возобновляемых растительных источников сырья, к которым относятся и побочные продукты урожая однолетних злаковых растений (солома и плодовые оболочки зерна, называемые также половой, лузгой или шелухой), исчисляются в России ежегодно миллионами тонн.

Отходы растительного производства предлагается использовать в качестве кремнийсодержащего компонента при синтезе цеолитов. Так, в работах [1–6] в качестве источника кремния полностью или частично используют золу рисовой шелухи. Работ, связанных с синтезом и исследованием функциональных свойств алюмосиликатов из рисовой соломы, значительно меньше [7–9].

Перспективной областью применения синтетических цеолитов и материалов на их основе является их использование для очистки водных растворов от ионов цезия, что подтверждается многочисленными исследованиями [10–12].

Ранее в Институте химии ДВО РАН была показана возможность получения алюмосиликатов натрия и калия из щелочных растворов, образующихся при щелочном гидролизе соломы риса [13]. Были исследованы сорбционные свойства алюмосиликатов натрия с удельной поверхностью 69–134 м² г⁻¹, полученных из соломы риса, по отношению к ионам Cs^+ . Показано, что сорбционная емкость $A_{\text{с}}$ полученных образцов достигает 1.3 ммоль·г⁻¹. Оценка кинетики сорбции ионов Cs^+ в интервале времени сорбции от 1 до 60 мин показала, что кинетическая кривая выходит на плато уже через 5–10 мин, и в дальнейшем величина сорбции не изменяется.