

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

Клочков Е. П.¹, Павленко В. И.², Матюхин П. В.², Ястребинская А. В.²

¹ОАО "Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов", г. Димитровград-10, Ульяновская область, Россия, (433510, г. Димитровград-10, Ульяновская область, ОАО "ГНЦ НИИАР"), e-mail: yrndo@mail.ru

²ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: kafnx@mail.ru

Рассмотрены проблемы модифицирования природных сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов. Показана перспективность применения железооксидных систем и способы их модифицирования с целью придания высоких сорбционных характеристик. В качестве модификаторов использованы водорастворимые кремнийорганические олигомеры, в частности, полиалюмоалкилсиликонаты натрия с различным содержанием алюминия, образующие с поверхностью подложки гидrolитически стабильную систему связей. Исследована сорбция радионуклидов Cs-137 и Sr-90 из водных сред в зависимости от pH среды, количества сорбента и времени сорбции. Установлено, что в результате модифицирования степень очистки водной среды от Cs-137 увеличивается от 15 % до 90 % на гематите и от 50 % до 95,5 % на магнетите. Исследована зависимость обменной емкости от температурной обработки сорбента. Установлено, что при нагревании сорбента до 800 °С емкость снижается всего на 14 %. Синтезированный сорбент позволяет проводить сорбционный процесс в любых средах в широком интервале pH и в соответствии с принятой классификацией может быть отнесен к катионитам высокоосновного типа.

Ключевые слова: очистка воды, природные сорбенты, оксиды железа, модифицирование, железооксидные ионообменники радионуклидов.

MODIFYING OF NATURAL MINERAL SYSTEMS FOR WATER PURIFICATION FROM RADIONUCLIDES

Klochkov E. P.¹, Pavlenko V. I.², Matiukhin P. V.², Yastrebinsky A. V.²

¹Joint Stock Company "State Scientific Center – Research Institute of Atomic Reactors", Dimitrovgrad-10, Ulyanovsk region, Russia (433510, Dimitrovgrad-10, Ulyanovsk region JSC "SSC RIAR"), e-mail: kep@niiar.ru

²Belgorod Shukhov State Technology University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostukova, 46), e-mail: yrndo@mail.ru

Problems of modifying of natural sorbents for cleaning of water environments of radionuclides are considered. Prospects of use of zhelezooksidny systems and ways of their modifying for the purpose of giving of high sorption characteristics are shown. As modifiers water-soluble kremniyorganichesky oligomer, in particular polialumoalkilsilikonats sodium with the various content of the aluminum, substrates forming with a surface hydrolytic stable system of communications are used. Sorption of Cs-137 and Sr-90 radionuclides from water environments depending on pH environment, quantities of a sorbent and sorption time is investigated. It is established that as a result of modifying extent of cleaning of the water environment from Cs-137 increases from 15 % to 90 % on hematite and from 50 % to 95,5 % on magnetite. Dependence of exchange capacity on temperature processing of a sorbent is investigated. It is established that when heating a sorbent to 800 °C capacity decreases by only 14 %. The synthesized sorbent allows to carry out sorption process in any environments in a wide interval pH and according to the accepted classification can be carried to cations high-basic type.

Keywords: water purification, natural sorbents, iron oxides, modifying, zhelezooksidny ion exchangers of radionuclides.

Введение

В технологии очистки воды от радиоактивных загрязнений наблюдается процесс увеличения области применения природных сорбентов по сравнению с ионообменными смолами. Это, во-первых, связано с дешевизной и доступностью природных минералов, что

позволяет осуществлять их одноразовое применение. Во-вторых, ионообменные смолы имеют низкие прочностные и термические характеристики, что особенно опасно в условиях аварийных ситуаций на атомных станциях. Кроме того, природные ионообменники, в отличие от синтетических смол, обладают повышенной избирательностью к таким ионам, как цезий, стронций. Поэтому их использование обеспечивает полное удаление наиболее долгоживущих и наиболее токсичных изотопов цезия и стронция из воды. Некоторые природные сорбенты устойчивы к ионизирующим излучениям, а поглощенные ими изотопы можно жестко фиксировать путем брикетирования и обжига с наполнителем при высоких температурах.

Области успешного применения природных сорбентов могут быть существенно расширены путем активирования, позволяющего придать им дополнительные свойства [3]. Под активацией понимают обработку природного минерала, способную увеличить такие его показатели, как сорбционная емкость, пористость, удельная поверхность и т.д. [4].

Создание новых, высокоэффективных сорбционных технологий невозможно без глубокого, детального изучения физико-химических свойств и закономерностей, объектов сорбционных процессов, состава и структурных особенностей сорбционных материалов, механизма их взаимодействия с растворами, подвергающимися глубокой очистке от ингредиентов различной химической природы.

В связи с этим представляется необходимым рассмотреть некоторые аспекты в модифицировании природных сорбентов.

Цель исследования

Изучить возможность модифицирования железооксидных минеральных систем с целью придания им высоких сорбционных характеристик.

Материалы и методы исследования

Известно, что активные центры природных сорбентов представлены гидросиликатными группами поверхности с избыточным отрицательным зарядом, связанным с различными структурными позициями и ненасыщенными связями на границе структурных слоев, а также обменными катионами, компенсирующими избыточный заряд кристаллической решетки.

Таким образом, одни виды природных сорбентов можно отнести к минеральным образцам с поверхностно-активными свойствами, обязанными взаимодействию частиц сорбента с гидроксилитными группами (кремнеземистые, железооксидные с гидроксильной поверхностью). Другие могут вступать также непосредственно в реакцию катионного обмена и рассматриваются как ионообменники (цеолиты, бентониты).

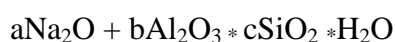
В химии модифицирования глинистых минералов в настоящее время преобладают термохимический и кислотно-щелочной методы модификации. При активации происходит

перестройка кристаллической решетки природного сорбента, вследствие чего образуются большие пустоты. В результате взаимодействия сорбента с минеральными кислотами водород их обменивается с периферическими ионами глинистого вещества (K, Na, Ca, Mg) путем обменной адсорбции. Взаимодействие катионированных кристаллов с растворами кислот происходит в две стадии.

В первой стадии действие кислоты приводит к замещению щелочных катионов Me^+ в группы $[Al-O_{4/2}]Me^+$ на H^+ или H_3O^+ . Однако из-за большой реакционной способности протон иона H_3O^+ взаимодействует с одной из четырех связей Al-O в алюмоокислородных тетраэдрах, разрывая ее с образованием гидроксильной группы.

Во второй стадии происходит процесс dealюминирования, который представляется как замещение Al^{3+} на $3H^+$ с образованием в dealюминированном каркасе нейтральных структурных групп из четырех гидроксиллов -SiOH вместо полярных групп $[Al - O_{4/2}] Me^+$.

При действии щелочи на глинистые минералы происходит процесс растворения с образованием силиката и алюмината натрия. В сильнощелочной среде, наряду с растворением глинистого минерала, идет новообразование кристаллического алюмосиликата, состав которого описывается формулой [4]:



В области модифицирования природных цеолитов, в частности морденита или клиноптилолита, известны способы модифицирования как вышеперечисленными методами, с таким же характером протекающих процессов, так и методом их пропитки рядом полимерных органических соединений различной основности с последующей сшивкой этилхлоргидрином (ЭПГ) [1,2]. Однако такой метод модификации достаточно сложен и не позволяет получить высоких сорбционных характеристик по извлечению из сточных вод наиболее долгоживущих и опасных изотопов цезия-137 и стронция-90, требования к ПДК которых наиболее жесткие ($Sr-90 = 45$ Бк/л, $Cs-137=96$ Бк/л).

Сорбционная способность цеолитсодержащих композитов и глинистых минералов в значительной степени зависит от pH среды и наиболее эффективно протекает в слабокислой и нейтральной среде, хуже в кислой и щелочной, что ограничивает область их применения. Кроме того, указанные минералы наряду с ионообменными смолами не обладают радиационно-защитным эффектом, и после отработки становятся источниками радиоактивного излучения, что в значительной степени вызывает проблему их захоронения. В связи с этим представляется необходимой разработка сорбента селективного к изотопам Cs-137 и Sr-90 и не имеющего вышеперечисленных недостатков.

В этом направлении наиболее перспективны и технологичны модифицированные железорудные сорбенты, обеспечивающие эффективный радиационно-защитный экран для

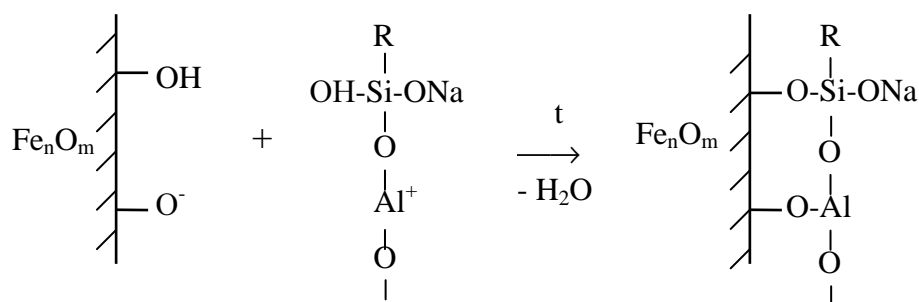
фотонного излучения, что в значительной степени позволяет снизить радиационный фон «отработанных» адсорбентов [5–6,8–9].

В качестве модификаторов использованы водорастворимые кремнийорганические олигомеры, в частности полиалюмоалкилсиликонаты натрия с различным содержанием алюминия, образующие с поверхностью подложки гидролитически стабильную систему связей. В качестве основного носителя (подложки) применяются железоксидные минеральные системы на основе высокодисперсного (10–35 мкм) природного магнетита и гематита.

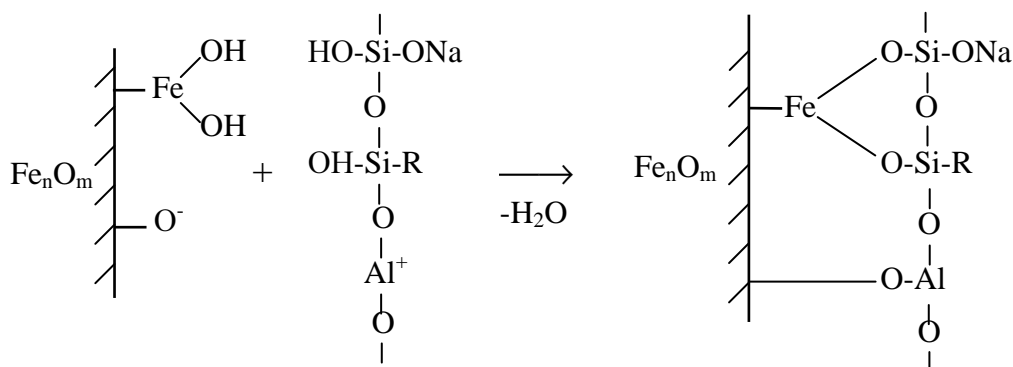
Результаты исследования и их обсуждение

Закрепление модификатора на поверхности оксида происходит благодаря реакции алюмоалкилсиликоната натрия с гидроксильными группами поверхности оксида железа, его фиксации по анкерному типу, а также за счет образования большого числа водородных связей между атомами кислорода оксида железа и ОН-группами полисилоксановой цепи модификатора [7]. При термообработке происходит конденсация образовавшихся при окислении олигомера силанольных групп, сопровождающаяся сшивкой полисилоксановых цепей между собой в единую модификационную сетку, в результате чего происходит закрепление модификатора на поверхности оксида с образованием потенциалоопределяющих ионов натрия Na^+ .

Диффузионно-химические приемы формирования модификатора на поверхности оксида железа можно представить в виде следующей схемы:



В случае предварительной активации поверхности оксидов железа ионами Fe^{3+} происходит гидроксילирование поверхности подложки и вероятно протекание реакции:



Исследована сорбция радионуклидов Cs-137 и Sr-90 из водных сред в зависимости от pH среды, количества сорбента и времени сорбции. Контакт порошкообразных сорбентов из растворов осуществляли в статических и динамических условиях. После разделения суспензий фильтраты анализировали на удельную активность.

Установлено, что в результате модифицирования степень очистки водной среды от Cs-137 увеличилась от 15 % до 90 % на гематите и от 50 % до 95,5 % на магнетите. При определении зависимости сорбции радионуклидов от массы сорбента высокая и стабильная степень сорбции была получена при 5 %-ой концентрации суспензии. Высокие и хорошо воспроизводимые значения коэффициентов сорбции в среднем составили 85 %.

Полученные на основе железоксидной матрицы сорбенты не подвержены набуханию и отличаются высокой скоростью установления сорбционного равновесия – до нескольких минут против нескольких часов в случае синтетических ионообменников.

Синтезированный сорбент позволяет проводить сорбционный процесс в любых средах в широком интервале pH и в соответствии с принятой классификацией может быть отнесен к катионитам высокоосновного типа. Сравнительная характеристика основных марок катионных сорбентов, выпускаемых в России и за рубежом для нужд водоподготовки и синтезированного ионообменника, представлена в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных марок катионитов

Марка катионита	Показатель				
	Основа матрицы	Функциональная группа	Полная обменная емкость, г-экв/кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Максимальная рабочая температура, °С
КУ-1	Фенолформальдегид	-SO ₃ H	4	600-750	90
КУ-2	полистирол	-SO ₃ H	4.7-5.1	700-900	120-130
КФ-1	полистирол	-PO(OH) ₂	5	700	90
Амберлит IR-120	полистирол	-SO ₃ H	5.1	700-900	120-130
Леватит SP-120	полистирол	-SO ₃ H	4.95	700-900	120-130
Разработанный сорбент	магнетит (гематит)	-ONa	6.5-7.5	2300-2400	350-400

В таблице 2 показана зависимость обменной емкости от температурной обработки сорбента.

Таблица 2. Зависимость полной обменной емкости синтезированного железоксидного ионообменника от температуры его обработки

Температура обработки, °С	350	500	650	800
Полная обменная емкость, г-экв/кг	7	6,23	6,194	6,02

Из таблицы видно, что даже при нагревании сорбента до 800 °С емкость снижается всего на 14 %.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность модифицирования железооксидных минеральных систем с целью придания им высоких сорбционных характеристик. Рассмотрены диффузионно-химические приемы формирования модификатора на поверхности оксидов железа. Синтезированный сорбент позволяет проводить сорбционный процесс в любых средах в широком интервале рН и в соответствии с принятой классификацией может быть отнесен к катионитам высокоосновного типа. Большой интерес представляют модифицированные сорбенты, обладающие дифильной природой, внутренняя поверхность которых покрыта гидрофобным, а внешняя гидрофильным модификатором.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0298.

Список литературы

1. Кренков В. В. Модифицированные природные цеолиты и цеолитосодержащие композиты – эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ // Материалы Международной конференции “Экология и промышленность в России”. – М., 1997. – С.4-6.
2. Лисичкин Г. В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ // Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. – Т. 34. – № 3. – 1989. – С.291-296.
3. Надиров Н. К. Теоретические основы активации и механизм действия природных сорбентов в процессе осветления растительных масел. – М.: Наука, 1974. – 445 с.
4. Насырова Н. Ю. Кислотно-щелочная обработка каолина. Исследование адсорбционных производств и адсорбентов. – Ташкент: ФАН, 1979. – 275 с.
5. Павленко В. И., Ястребинский Р. Н. Железородные сорбенты радионуклидов // VIII Межнац. совещание Радиационная физика твердого тела. – Севастополь; М.: НИИ ПМТ при МГИЭМ (ТУ), 1998. – С.93-94.
6. Павленко В. И., Ястребинский Р. Н., Холод М. И. Очистка сточных от Cs-137 и Sr-90 с использованием природных и активированных железосодержащих материалов // Экология Центрального Черноземья РФ: Тез. докл. межд. конф.– Липецк, 1998. – С.139-142.

7. Ястребинский Р. Н., Матюхин П. В. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005.– С. 140-142.
8. Ястребинский Р. Н. Новые технологии кондиционирования и утилизации жидких радиоактивных отходов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – №10. – С. 94-95.
9. Ястребинский Р. Н. О проблеме обезвреживания жидких радиоактивных отходов АЭС и возможных путях ее решения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2005. – № 12. – С. 100-102.

Рецензенты:

Красильников Владимир Владимирович, д.ф-м.н., профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий НИУ «Белгородского государственного университета», г. Белгород.

Савотченко Сергей Евгеньевич, д.ф-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационных технологий «Белгородского института повышения квалификации и профессиональной переподготовки специалистов», г. Белгород.