

Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов

**Р. Н. Ястребинский, В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко,
А. В. Ястребинская, Н. И. Черкашина**

Рассмотрены проблемы модифицирования природных сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов. Показана перспективность применения железооксидных систем и способы их модифицирования. Исследованы сорбционные свойства модифицированных оксидов железа и их зависимость от различных факторов среды.

Ключевые слова: радионуклиды, сорбенты, железооксидные системы, модифицирование

The problems of the modification of natural sorbents for clearance of water environments from radionuclides are considered. The perspective of iron oxide systems using and methods of its modification are described. The results of study of the sorption properties for modified iron oxides and their dependence on various environmental factors are presented.

Keywords: radionuclides, sorbents, iron oxide systems, modification.

Введение

В технологии очистки воды от радиоактивных загрязнений наблюдается процесс увеличения 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 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 [1]. Под активацией понимают обработку природного минерала, способную увеличить такие его показатели, как сорбционная емкость, пористость, удельная поверхность и т.д. [2].

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.

Некоторые аспекты модифицирования природных сорбентов

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 гидроксильными 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 обменивается с периферическими ионами глинистого вещества (K, Na, Ca, Mg) путем обменной адсорбции. Взаимодействие катионированных кристаллов с растворами кислот происходит в две стадии.

На 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 алюмо-кислородных тетраэдрах, разрывая ее с образованием гидроксильной группы.

На второй стадии происходит процесс деалюминирования, который представляется как замещение Al^{3+} на $3H^+$ с образованием в деалюминированном каркасе нейтральных структурных групп из четырех гидроксильных $-SiOH$ 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 $[2] aNa_2O + bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot H_2O$.

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) [3, 4]. 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

предельно допустимым концентрациям которых наиболее жесткие (Sr-90 — 45 Бк/л, Cs-137 — 96 Бк/л).

Сорбционная способность цеолитосодержащих 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 – 8].

Цель работы — модифицирование природных сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов. Исследование сорбционных свойств модифицированных оксидов железа и их зависимости от различных факторов сред.

Методика эксперимента

Для реализации технических приемов локализации и сбора радионуклидов с помощью железооксидных сорбционных материалов авторами разработаны способы формирования модифицированных железосодержащих сорбентов с магнитными свойствами.

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) применяли железооксидные минеральные системы на основе высокодисперсного (10 – 35 мкм) природного магнетита и гематита.

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 OH-группами полисилоксановой цепи модификатора [9]. При термообработке про-

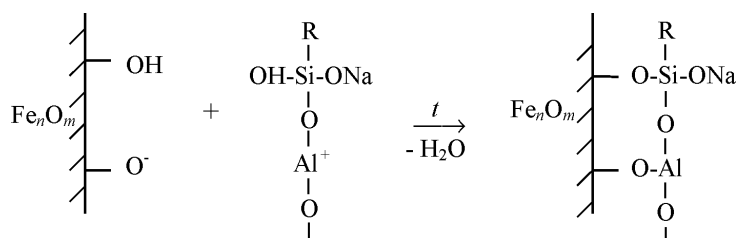


Рис. 1. Диффузионно-химические приемы формирования модификатора на поверхности оксида железа.

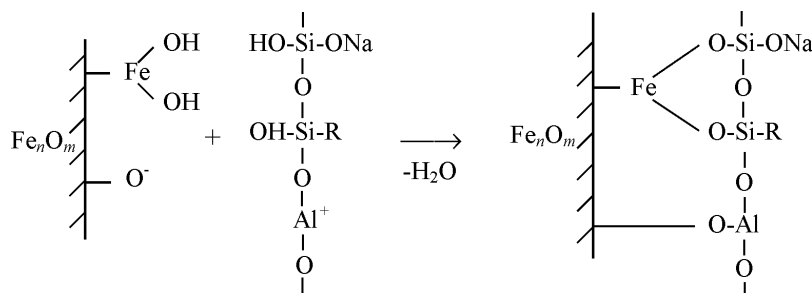


Рис. 2. Гидроксирование поверхности подложки в случае предварительной активации поверхности оксидов железа ионами Fe^{3+} .

исходит 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 (рис. 1).

В случае предварительной активации поверхности оксидов железа ионами Fe^{3+} , происходит гидроксирование поверхности подложки и вероятно протекание реакции (рис. 2).

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.

Результаты и их обсуждение

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 железооксидной матрицы сорбенты не подвержены набуханию и отличаются высокой скоростью установления сорбционного равновесия — до нескольких минут против нескольких часов в случае синтетических ионообменников.

Таблица 1

Сравнительная характеристика основных марок катионитов

Марка катионита	Основа матрицы	Функциональная группа	Полная обменная емкость, г-экв/кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Максимальная рабочая температура, °C
КУ-1	Фенолформ-альдегид	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

Таблица 2

Зависимость полной обменной емкости синтезированного железооксидного 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

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. Сравнительная характеристика основных марок катионных сорбентов, выпускаемых в РФ и за рубежом для нужд водоподготовки и синтезированного ионообменника, представлена в табл. 1.

В табл. 2 показана зависимость обменной емкости от температурной обработки сорбента. Из таблицы видно, что даже при нагревании сорбента до 800°C его емкость снижается всего на 14%.

Заключение

Показана возможность модифицирования железооксидных минеральных систем с целью придания им высоких сорбционных характеристик, в частности, по отношению к сорбции радионуклидов. Большой интерес представляют модифицированные сорбенты, обладающие дифильной природой, внутренняя поверхность которых покрыта гидрофобным, а внешняя гидрофильным модификатором.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 14.B37.21.0298.

Литература

1. Надиров Н.К. Теоретические основы активации и механизм действия природных сорбентов в процессе осветления растительных масел. М.: Наука, 1974, 445 с.
2. Насырова Н.Ю. Кислотно-щелочная обработка каолина. Исследование адсорбционных производств и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979, 275 с.
3. Кренков В.В. Модифицированные природные цеолиты и цеолитосодержащие композиты — эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ. Материалы Международной конференции “Экология и промышленность в России”. 26–28 октября 1997 г. М.: Примапресс, 1997, с. 4–6.
4. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989, т. 34, № 3, с. 291–296.
5. Ястребинский Р.Н., Евтушенко Е.И., Воронов Д.В., Четвериков Н.А. Экологически безопасная и безотходная технология кондиционирования и утилизации радиоактивных отходов. Современные проблемы науки и образования, 2012, № 6, с. 143–143.
6. Ястребинский Р.Н. Новые технологии кондиционирования и утилизации жидких радиоактивных отходов. Современные наукоемкие технологии, 2005, № 10, с. 94–95.
7. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Железородные сорбенты радионуклидов. Труды VIII Международного совещания “Радиационная физика твердого тела” (под редакцией д.ф.-м.н. Бондаренко Г.Г.). М.: НИИ ПМТ при МГИЭМ (ТУ), 1998, с. 93–94.
8. 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.
9. Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железородных минералов алкилсиликонатами. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2005, № 2, с. 140–142.

Статья поступила в редакцию 17.09.2012 г.

Ястребинский Роман Николаевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат физико-математических наук, профессор. Специалист в области радиационного мониторинга. E-mail: yrndo@mail.ru.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности. Специалист в области радиационного материаловедения. E-mail: kafnx@mail.ru.

Бондаренко Геннадий Германович — ФГБНУ НИИ перспективных материалов и технологий, заместитель директора, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния, космического и радиационного материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Ястребинская Анна Викторовна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат технических наук, старший преподаватель. Специалист в области полимерных материалов.

Черкашина Наталья Игоревна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), аспирантка. Специалист в области радиационного материаловедения. E-mail: natalipv13@mail.ru.