

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ КАК ПОГЛОТИТЕЛИ РАДИОНУКЛИДОВ

Разворотнева Л.И., Гилинская Л.Г., Маркович Т.И. (ИГМ СО РАН)

mark@uiggm.nsc.ru; факс: (383) 333-27-92; тел.: (383) 333-31-12

Ключевые слова: *радионуклиды, сорбция, геохимический барьер, глинистые минералы*

С целью защиты окружающей среды от неконтролируемой миграции радионуклидов в последние годы все активнее используются геохимические барьеры. При этом возможно использование, как существующих природных геохимических барьеров, так и целенаправленное создание техногенных барьеров. В качестве компонентов для создания подобных объектов в зависимости от состава загрязнителей могут применяться природные материалы (грунты, породы и т.д.). Например, для связывания и долговременного удержания радионуклидов используются глинистые минералы (монтмориллониты и каолиниты).

Для создания модифицированных сорбентов, с целью увеличения поглощающей емкости, применялся метод модифицирования глинистых минералов органическими компонентами, в частности, гуминовыми кислотами, выделенными из торфов.

Гуминовые кислоты (ГК) из низинного и верхового торфов выделялись несколькими способами: декальцификацией торфа соляной кислотой, щелочной экстракцией при разных температурах (40-70⁰С), осаждением концентрированной соляной и серной кислотами. По методу Драгуновой было определено содержание кислотных функциональных групп (от 0,67 до 1,00 мг-экв/г ГК). По данным ЯМР¹³С были установлены соотношения между различными функциональными группами в ГК. Так, карбоксильные группы (110-200 мД) давали соотношение 10,1-12,7, ароматические (110-160 мД) находились в диапазоне 35,3-43,8 и т.д.

В качестве матрицы использовался Са - монтмориллонит Камалинского месторождения Красноярского края, а также каолинит и иллит Трошковского месторождения Иркутской области. Перед модифицированием образцы подвергали подготовительным операциям: набуханию в воде, в ряде случаев переводению в натриевую форму, изменению рН среды, предварительной обработке буферными растворами. После модифицирования проводилось отмывание осадка от посторонних ионов, концентрирование на фильтрах или методом центрифугирования при 5-8 тыс. обор./мин, микрофльтрации (через ацетилцеллюлозный фильтр с размером пор 0,45 мкм) и ультрафльтрации (фильтр с размером пор, отвечающим молекулярной массе 10 кД).

Об эффективности процесса модификации глинистых минералов органическими компонентами судили по результатам рентгеноструктурных исследований, из которых следовало, что вышеописанная обработка алюмосиликатов сопровождается внедрением органических соединений в их межплоскостное пространство. Рентгенограммы исследованных образцов получали на дифрактометре ДРОН-3М с медным антикатодом методом порошка. Непосредственно перед съемкой образцы прогревали при 105⁰С для удаления адсорбированной влаги, влияющей на расстояние между пакетами исходного и модифицированного монтмориллонита. Из полученных дифрактограмм следует, что первый дифракционный максимум монтмориллонита по сравнению с естественной глиной смещен в сторону меньших углов, т.е. отвечает большему межплоскостному расстоянию. Разность между межплоскостными расстояниями d_{001} модифицированных (17-28 Å) и исходного (12,8 Å) образцов является количественным показателем изменений кристаллической структуры минерала и свидетельствует о внедрении органических катионов в межпакетное пространство глины. При внедрении органических молекул в структуру каолинита величина первого межплоскостного базального расстояния увеличивается от 7,12 до 10,8- 14 Å в зависимости от размера внедренных молекул.

Количество адсорбированных глинами органических веществ, в процессе создания модифицированного органо-минерального сорбента, определяли из дериватограмм исходного и модифицированного образцов по кривым ТГ и ДТГ. Исследования выполнялись на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдэй при скорости нагрева 10 град./мин., диапазон температур 20-1000⁰С, чувствительность ТГ - 200 мг; погрешность 0,1%. Потеря массы модифицированным образцом складывалась из потери влаги исходной глины и потерь за счет выгорания

органического вещества. Проведенные расчеты показали, что количество органических соединений, внедренных в структуры глинистых минералов, составляет 75-90 мг-экв/100 г глины.

Определение площади удельной поверхности полученных образцов и текстурные исследования были проведены по адсорбции азота при 77°К. Изотермы адсорбции анализировали методом БЭТ. Величина удельной поверхности в испытуемых образцах варьирует от 80-95 м²/г для модифицированных аминами и 132-147 м²/г для модифицированных гуминовыми компонентами из торфов. Следует отметить, что модифицированные сорбенты обладают значительным поровым пространством (размер пор колеблется от 45 до 320 Å), обеспечивая возможность свободной объемной диффузии молекул раствора. При вхождении дополнительных слоев воды и внедряемых в процессе сорбции ионов объем микропор увеличивается от 0.12 см³/г до 0.24-0.56 см³/г, а диаметр микропор увеличивается с 97 до 256 Å.

Особое внимание было уделено изучению роли воды в обеспечении успешной работы геохимических барьеров на основе как природных, так и модифицированных материалов. Для характеристики относительного количества связанной воды, прочности ее связи с ионами решетки, были получены дифференциально-термические (ДТА) кривые образцов каолинита и монтмориллонита в сухой и гидратированной формах. На кривых ДТА наблюдается три эндозффекта: первый - четкий глубокий, соответствует удалению адсорбированной воды (до 140°С); второй - очень растянутый и неинтенсивный проявляется в результате постепенной потери ОН⁻ групп минерала (до 210°С); появление третьего эндозффекта (850°С) можно объяснить частичной деструкцией кристаллической решетки минерала. Наиболее активно взаимодействует с молекулами воды структура монтмориллонита, при этом увеличивается как количество физически сорбированной воды (с 13 % до 20 %) так и межслоевой воды минерала (с 1.1 до 2.75 %). Такое взаимодействие поверхности с водой приводит к двукратному возрастанию количества гидроксильных групп, которые участвуют в процессе связывания элементов.

Качество сорбентов оценивалось по значениям показателей емкости катионного обмена (ЕКО), которое рассчитывалось по результатам полученных в эксперименте изотерм сорбции. Так, значения ЕКО для модифицированных гуминовыми компонентами образцов составило 3156 мг-экв UO₂²⁺ или 15,6 мг-экв Sr²⁺ или 78,9 мг-экв Cs⁺ /на 100г сухого вещества сорбента. Наиболее высокой степенью насыщенности по отношению к стронцию характеризуется аминомодифицированный монтмориллонит – при рН 8,5 около 1800 мг-экв/100г сорбента (опыты проводились как со стабильными изотопами с концентрацией 0,5 моль/л, так и с радиоактивными растворами порядка 10⁴ Бк/л). Раствор проливался через колонки, заполненные модифицированным сорбентом, в течение 15-20 суток). Для характеристики степени извлечения радионуклида сорбентом рассчитывался коэффициент распределения (K_d), который практически не зависит от концентрации ионов в растворе. Было установлено, что K_d значительно возрастает со временем как для ⁹⁰Sr, так и для ¹³⁷Cs. После установления равновесия в системе сорбат-сорбент значения K_d выравниваются, однако показатели коэффициентов распределения для стронция выше, чем для цезия, что демонстрирует селективность поглощающей матрицы к двузарядным катионам по сравнению с однозарядными. Эксперименты в проточном режиме показали, что уже в первые часы происходит снижение концентрации стронция на 92-98% в элюатах в зависимости от типа технических вод. Скорость сорбции ⁸⁵Sr в течение первого часа была 456312 Бк/кг в минуту. Разница в скоростях сорбции в зависимости от состава вод составила 6-8%. Одновременно происходило также поглощение 60% Ca, 74,3% Na и т.д. из состава техногенных вод. Значения K_d изменялись от 2,1*10² до 6,7*10³ мл/г. При пропускании технического раствора с удельной активностью ¹³⁷Cs 5,2 кБк/кг через колонки с сорбентом содержание ¹³⁷Cs становилось на уровне допустимой удельной активности для питьевой воды (96 Бк/кг). Показатели K_d менялись от 1,5*10² до 2,2*10³ мл/г. Экспериментально было установлено, что эффективность поглощения цезия зависит от ионной силы раствора, причем в следующей зависимости K⁺>>Na⁺>Ca²⁺

Общепринято, что поглощение растворимых форм жидких радионуклидов происходит по механизму катионного обмена. Для усиления обменных свойств глинистых минералов проводилась их обработка неорганическими кислотами: Эффективность воздействия кислот следующая: H₂SO₄ ≤ HNO₃ ~ HCl ≤ H₃PO₄. Наиболее значимый эффект наблюдается при модификации поверхности ортофосфорной кислотой практически для всех типов глин и за короткое время. Это объясняется тем, что фосфатсодержащие поверхности имеют тенденцию к образованию прочных комплексных соединений с редкоземельными и трансурановыми элементами. Причем устойчивость таких комплексов настолько высока, что они не разрушаются даже при

800⁰С. По нашим предварительным результатам обработанные фосфорной кислотой глины обладают более высокой ионообменной емкостью, чем природные фосфатные минералы. Это подтверждается сравнением данных исследования образцов обработанных и природных глин методом ИК-спектроскопии. Особый интерес представляет катион аммония, который легко отдает протон при внедрении в алюмосиликатную матрицу. Предварительно обработанные бикарбонатом аммония глины лучше сорбируют элементы по сравнению с исходными пробами и обработанными для сравнения хлоридом натрия. Для увеличения дефектности кристаллической структуры, а, следовательно, и ее емкости, использовался метод механической активации в центробежных планетарных мельницах ЭИ 2*150 и М-3 в барабанах из нефрита с нефритовыми шарами в течение 5, 10, 20 и 30 минут. Судя по характеру изменений параметров тонкой структуры (уменьшение величины ОКР и микродеформаций) в течение 10 минут механической активации образуются мезо- и микродефекты, что приводит к захвату внедряемых ионов. Число таких нарушений увеличивается с уменьшением размеров частиц, при этом возникают некомпенсированные парамагнитные состояния, фиксируемые методом ЭПР. В изученных образцах зарегистрировано образование центров типа $O^{\cdot -}$, $O_2^{\cdot -}$, OH^{\cdot} , $Si-O^{\cdot}$, активно участвующих в связывании сорбируемых ионов.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geoecol-11.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна