



УДК 669.892:66.081

Сорбция радиоактивного стронция из водных растворов модифицированным гидролизным лигнином

Никифоров А.Ф., Юрченко В.В.

*Уральский государственный технический университет имени первого президента России
Б.Н. Ельцина*

Поступила в редакцию 12.03.2010 г.

Аннотация

Получен модифицированный сорбент на основе гидролизного лигнина для извлечения радионуклидов. Исследованы его сорбционные свойства в отношении стронция-90.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, сорбенты, модификация, сорбция, радионуклиды

The modified sorbent on the basis of hydrolytic lignine for extraction of radionuclides was obtained. The capability of the sorbate to derive strontium-90 was investigated.

Keywords: Hydrolytic lignine, sorbates, modification, sorption, radionuclide

Введение

В практике извлечения радионуклидов из водных растворов все чаще используют сорбционные методы с применением отходов и побочных продуктов различных производств: шлаков, кокса, золы ТЭЦ, алюмосиликатов, гидролизного лигнина [1]. Гидролизный лигнин (ГЛ) является твердофазным побочным продуктом гидролиза древесины и других растительных материалов и состоит из веществ различной химической природы. Количественное соотношение основных компонентов ГЛ изменяется в широких пределах и зависит от вида растительного сырья и типа применяемых технологических режимов. При этом основной вклад принадлежит собственно лигнину (40–88 %), доля трудногидролизуемых полисахаридов составляет 13–45 %, остальная часть приходится на смолистые вещества, вещества лигногуминового комплекса и зольные элементы [2]. В среднем ГЛ содержит (в пересчете на абсолютно сухой продукт) 10–11 % метоксильных групп и около 3 % фенольных гидроксидов. Количество карбоксильных групп достигает 5–6 %. Суммарное содержание кислых групп находится на уровне 9–14, гидроксидных 6–8 % [3]. Целью настоящей работы является изучение сорбции стронция-90 из водных растворов гидролизным лигнином. Применение ГЛ в сорбционной технологии очистки воды позволяет решить проблему утилизации этого углеродсодержащего материала, рационального использования его в различных отраслях промышленности.

Эксперимент

В качестве объекта исследования выбран потенциально опасный для человека и наиболее трудно извлекаемый из водных сред долгоживущий радионуклид стронций-90. Величина периода полураспада и полувыведения радионуклида сопоставима со сроком активной деятельности человека. В отличие от другого опасного для человека радионуклида цезия-137 селективных сорбентов для концентрирования стронция-90 из водных растворов практически нет.

Сорбентом для извлечения стронция-90 выбран модифицированный материал на основе гидролизного лигнина Тавдинского гидролизного предприятия, предварительно высушенный и рассеянный по фракциям. При изучении влияния различных факторов на сорбционный процесс (за исключением эксперимента по влиянию размеров частиц ГЛ на кинетику сорбции стронция-90) применяли гидролизный лигнин фракции 0,630–1,000 мм. Для определения сорбционных характеристик ГЛ по отношению к радионуклиду исследовали следующие водные среды: дистиллированную воду и водные растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов. Дистиллированная вода получена однократной дистилляцией водопроводной воды. Электропроводность дистиллированной воды – $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{См}^{-1}$. Растворы солей готовили на дистиллированной воде с использованием фиксаналов.

Сорбцию стронция-90 в статических условиях изучали методом отдельных навесок. В конические колбы емкостью 100 мл вносили навески сорбента в количестве 25 мг. Далее в колбы помещали по 25 мл исследуемого водного раствора и 0,5 мл раствора радиоактивного стронция-90 без носителя. Радионуклид вносили в исследуемые системы исходя из требований минимально значимой активности на рабочем месте. Навески сорбента в контакте с раствором выдерживали в течение 2 ч. Данное время обеспечивает установление сорбционного равновесия. После контакта фаз из колб отбирали 0,5 мл раствора в кювету и выдерживали в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч. Отобранные и высушенные образцы проб со стронцием-90 выдерживали минимум две недели для наступления равновесия в системе $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, после чего проводили измерение скорости счета с использованием радиометра «Бета». Время измерения принято равным 100 с.

По экспериментально полученным значениям скорости счета фона (I_{ϕ}), скорости счета исходного раствора (I_0) и скорости счета равновесного раствора (I_p) рассчитывали степень сорбции (S , %) и коэффициент распределения радионуклида между твердой и жидкой фазами (K_d , мл/г):

$$S = \frac{I_0 - I_p}{I_0 - I_{\phi}} \cdot 100, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{S}{1 - S} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Коэффициент распределения показывает специфичность сорбента по отношению к исследуемому элементу в условиях опыта.

Эксперимент продолжали до прекращения значимого изменения значения степени сорбции. Конечная величина S соответствует равновесному значению степени сорбции (S_{∞}), учитывая которую, рассчитывали равновесный коэффициент распределения (K_d) и степень обмена (или степень достижения сорбционного равновесия) F :

$$F = S/S_{\infty} \quad (3)$$

По результатам расчета строили кинетические кривые в координатах « $\ln(1-F) - t$ ». По виду последних судят о режиме процесса сорбции и его кажущейся относительной скорости.

Ряд ценных сведений о состоянии сорбата может дать анализ изотерм сорбции, полученных в широком диапазоне удельных содержаний сорбента в растворе. Для исследования влияния концентрации сорбента на сорбцию стронция строили изотерму в координатах « $\lg \varepsilon - \lg[m]$ ». Сорбционное отношение (ε) рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = S/(1-S) \quad (4)$$

Удельную массу сорбента варьировали от $2 \cdot 10^{-4}$ г/мл до $5 \cdot 10^{-2}$ г/мл.

Опыты по извлечению техногенных радионуклидов проведены при температуре 20 ± 2 °С. Статистическая обработка результатов сорбционных экспериментов производилась компьютерным пакетом Microsoft Excel.

Удельную поверхность ГЛ, являющуюся его важнейшей структурной характеристикой, определяли по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ) с применением низкотемпературной вакуумной адсорбционной установки. Величину сорбции азота находили объемным методом. Полученная величина удельной поверхности ГЛ составляет $8,4$ м²/г и соответствует веществам, занимающим промежуточное положение между макропористыми ($0,5 - 2,0$ м²/г) и переходнопористыми ($10 - 500$ м²/г) телами.

Результаты и их обсуждение

Поверхность пористого твердого тела в водных растворах, как правило, обладает электрическим зарядом, что приводит к образованию в прилегающей к поверхности области двойного электрического слоя. Способность заряженной поверхности сорбировать ионы из раствора определяется зарядом ионов и их видом.

Для оценки природы сорбционного взаимодействия между гидролизным лигнином и катионами стронция-90 проведены микроэлектрофоретические измерения заряда поверхности частиц сорбента (рис. 1).

Установлено, что поверхность частиц ГЛ в интервале рН 1–4 имеет положительный заряд. В силу того, что знак заряда сорбата и сорбента в этих условиях одноименный, между ними действуют силы электростатического отталкивания. В интервале рН 4–11 поверхность частиц ГЛ заряжена отрицательно. Поэтому между разноименно заряженными реагентами действуют электростатические силы притяжения. Величина рН примерно равная 4 соответствует нулевому значению ξ -потенциала поверхности частиц ГЛ (изоэлектрическая точка). Полученные закономерности сорбционных взаимодействий в двух характерных областях рН извлечения стронция-90 могут быть объяснены с позиций современных представлений фиксации катионов на поверхности твердого тела, которую в случае ГЛ можно отнести к активной поверхности. Величина и знак заряда активной поверхности зависят от степени диссоциации ионогенных функциональных групп в структуре сорбента: гидроксидных, фенольных гидроксидных, карбонильных и карбоксильных. В результате диссоциации функциональных групп сорбента в водную фазу переходят в кислой среде (рН=1–4) OH^- и в слабокислой и щелочной средах (рН = 4–11) H^+ -ионы. В результате поверхность частиц ГЛ в первом случае заряжается положительно, во втором - отрицательно.

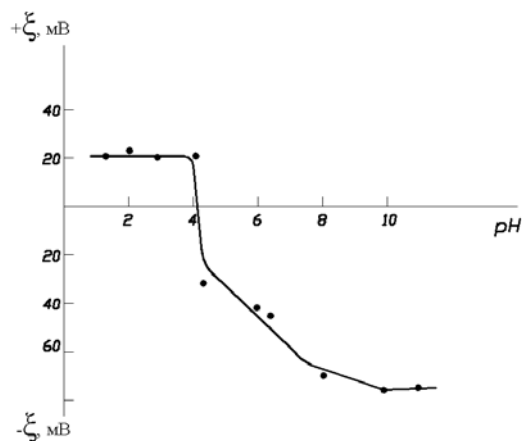


Рис. 1. Зависимость величины электрокинетического потенциала (ξ) поверхности частиц сорбента от pH раствора

Заряд поверхности частиц ГЛ скомпенсирован противоположным зарядом противоионов, сконцентрированных в плотном и диффузном частях двойного электрического слоя. В интервале pH 1–4 противоионами являются анионы, а в области pH 4–11 – катионы. Последние могут обмениваться на другие ионы того же знака, в частности на катионы стронция-90. Таким образом, наиболее вероятным механизмом взаимодействия ГЛ со стронцием-90 в щелочной среде является ионный обмен.

Ионообменные свойства ГЛ изучены с помощью метода потенциометрического титрования. Сущность определения обменной емкости по потенциометрическому методу заключается в построении двух кривых титрования раствора соли щелочью или кислотой в отсутствие и при наличии сорбента (рис.2).

Кривая титрования соли в присутствии ГЛ (кривая 2) сдвинута вправо в сторону больших количеств щелочи по сравнению с кривой титрования соли без сорбента (кривая 1). Разность абсцисс точек, лежащих на двух кривых титрования при одном значении pH показывает, количество H^+ -ионов, нейтрализованных при данном значении pH, а, следовательно, количество X_m катионов Na^+ , поступивших из раствора на их место.

Анализ полученных данных показывает, что по кислотно-основным свойствам ГЛ можно отнести к амфотерным ионообменникам. Эквивалентная точка соответствует величине pH=4 и нулевому значению электрокинетического потенциала поверхности частиц ГЛ. При pH меньше 4 сорбент проявляет анионообменные свойства, в области pH больше 4 его можно рассматривать как полуфункциональный катионообменник, содержащий в своем составе H^+ -ионы, обладающие различной способностью к диссоциации. Увеличение концентрации OH^- -ионов приводит к диссоциации все более слабых функциональных групп (pH = 8–9 - карбоксильных, pH=10–11 - фенольных), последовательно увеличивая величину сорбции Na^+ -ионов (рис. 3).

Поскольку в щелочной среде (pH больше 8) происходит дополнительная активизация ГЛ за счет увеличения числа реакционноспособных функциональных групп, то можно предположить, что для увеличения сорбируемости радиоактивного стронция ГЛ следует обрабатывать щелочными реагентами.

Установлено, что коэффициент распределения стронция между твердой и жидкой фазами составляет $\sim 12 \pm 1$ мл/г. В результате обработки ГЛ концентрированными растворами карбоната натрия, гидроксида аммония и гидроксида натрия коэффициент распределения радионуклида существенно

возрастает и равен 417 ± 21 , 353 ± 19 и 4532 ± 124 мл/г соответственно. Таким образом, оптимальным реагентом для обработки ГЛ является гидроксид натрия. В случае применения данного реагента получены наиболее высокий коэффициент распределения стронция-90 между твердой и жидкой фазами.

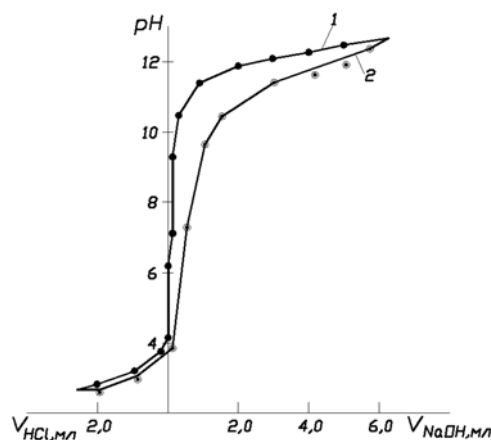


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования: $t = 20 \pm 2$ °С; $[m]_{\text{ГЛ}} = 1$ г/л; 1 – в отсутствие сорбента; 2 – в присутствии ГЛ

Получение модифицированного сорбента проводили по следующей методике. Natural GL are kept in contact with 1 M sodium hydroxide solution for 2 h. Further, the sorbent is separated from the mother liquor by decantation, washed with distilled water and dried at room temperature. The method of mathematical planning of the experiment studied the influence of the ratio of solid (T) and liquid (L) phases in the reaction mixture and the amount of washing water on the sorption activity of GL in relation to strontium. It is established that the optimal mode of obtaining the modified product takes place at a ratio of T:L equal to 1:3 and a tenfold excess of the volume of washing water relative to the volume of the solid phase.

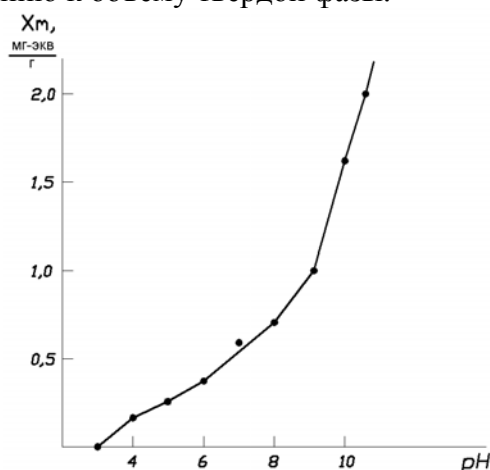


Рис. 3. Зависимость сорбции Na^+ -ионов гидролизным лигнином от pH раствора: $t = 20 \pm 2$ °С; $[m]_{\text{ГЛ}} = 1$ г/л

Для выбора оптимальных условий концентрирования микроколичеств стронция с использованием метода межфазного распределения изучен целый ряд факторов, влияющих на сорбционный процесс в рассматриваемой системе. На рис. 4

представлена зависимость коэффициента распределения радионуклида от величины рН среды.

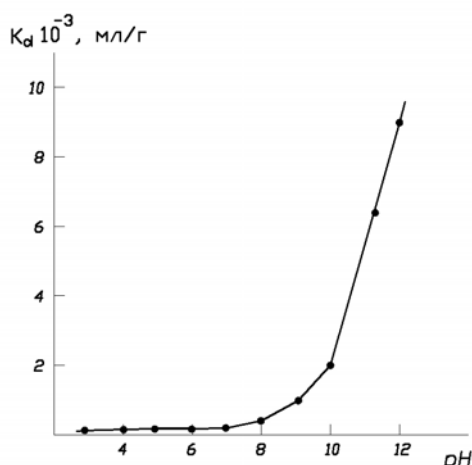


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения микроколичеств стронция от рН среды

На полученной кривой условно можно выделить три участка. На первом участке ($\text{pH} < 4$) катионы стронция практически не сорбируются, поскольку, как было отмечено ранее, здесь сорбент проявляет анионообменные свойства. Вторым участком ($\text{pH} 4\text{--}8$) характеризуется слабовыраженным постепенным увеличением коэффициента распределения. Здесь ГЛ является катионообменником в H^+ -форме и имеет место обмен H^+ -ионов на катионы стронция. Третий участок ($\text{pH} > 8$), где наблюдается резкий рост коэффициента распределения радионуклида, связан с активизацией катионообменных свойств сорбента за счет увеличения в составе твердой фазы реакционно-способных функциональных ОН-групп, что подтверждено данными потенциометрического титрования ГЛ.

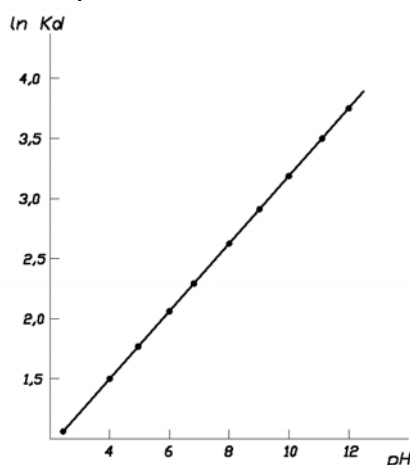


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента распределения стронция от рН среды

Рассматриваемая сорбционная система, где катион стронция обменивается на катион водорода, обладает признаками подвижного равновесия, поэтому для ее описания могут быть применены количественные соотношения, вытекающие из закона действующих масс. Одно из них может быть представлено следующим уравнением:

$$\lg K_d = B + z \text{pH}, \quad (5)$$

где K_d – коэффициент распределения извлекаемого катиона между твердой и жидкой фазами, мл/г; z – заряд извлекаемого катиона; B – константа.

Обработка экспериментальных данных в координатах « $\lg K_d - pH$ » приводит к прямолинейной зависимости (рис. 5).

Тангенс угла наклона прямой, который согласно уравнению (4) соответствует величине заряда извлекаемого катиона, в рассматриваемом процессе составляет 1 ($z = 1$) вместо теоретически ожидаемого значения равного 2 ($z = 2$). Вероятной причиной полученного результата является то, что в ионообменном взаимодействии сорбата и сорбента принимает участие водорастворимая форма извлекаемого катиона $SrOH^+$.

Для изучения влияния удельного содержания сорбента на извлечение микроколичеств стронция ГЛ была получена изотерма в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ » (рис.6).

Прямолинейный участок изотермы обработан методом наименьших квадратов. Получено уравнение изотермы и рассчитано значение тангенса угла наклона прямой. В пределах доверительного интервала тангенс угла наклона прямой близок к 1, что соответствует моносортовому сорбату, то есть стронций в растворе присутствует в ионной форме. По наличию перегиба на изотерме сорбции можно предположить, что исследуемый сорбент является химически неоднородным материалом.

Кинетическая кривая извлечения стронция гидролизным лигнином в координатах « $\ln(1-F) - t$ » приведена на рис. 7.

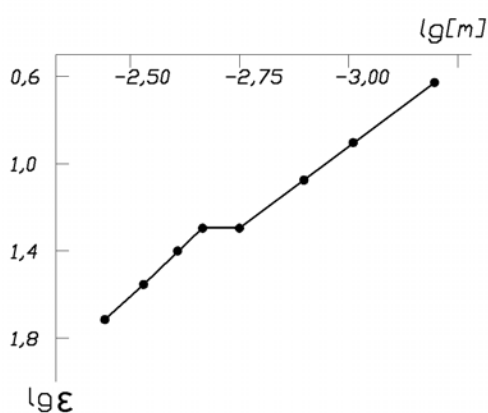


Рис. 6. Изотерма сорбции микроколичеств стронция гидролизным лигнином

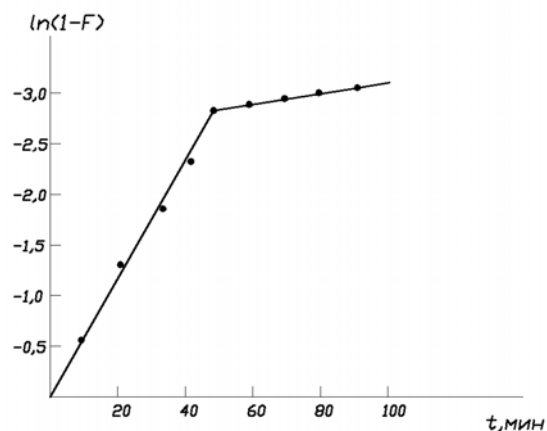


Рис. 7. Кинетика сорбции микроколичеств стронция гидролизным лигнином

На приведенной кинетической кривой можно выделить два линейных участка. Первый участок в интервале времени от 0 до 50 мин. предположительно соответствует внешнедиффузионному режиму сорбции, на втором участке в интервале времени от 50 до 100 мин., по-видимому, имеет место внутридиффузионный режим сорбции. В целом во всем интервале времени процесс сорбции стронция ГЛ протекает в смешанно-диффузионном режиме.

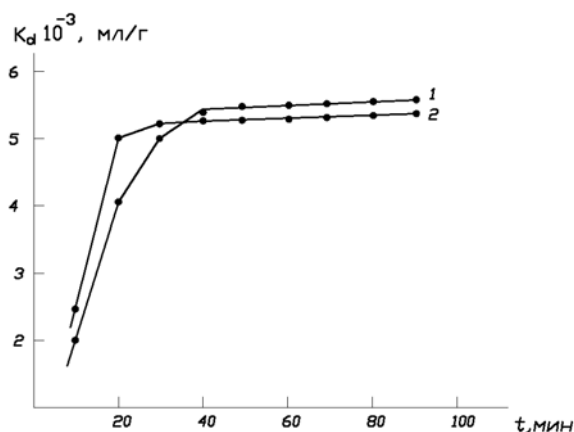


Рис. 8. Влияние размеров частиц гидролизного лигнина на кинетику процесса сорбции стронция гидролизным лигнином: размер частиц (мм): 1 – 0,63 – 0,80; 2 – 0,35 – 0,63

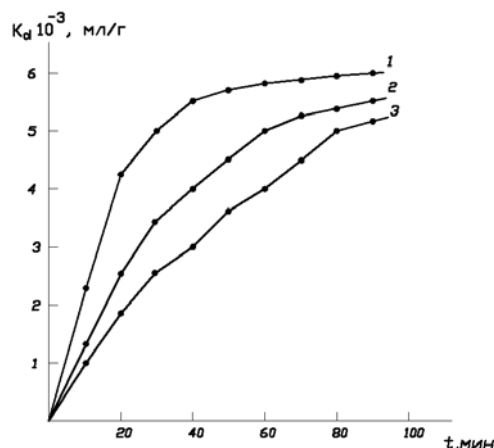


Рис. 9. Влияние интенсивности перемешивания раствора на кинетику процесса сорбции стронция гидролизным лигнином: интенсивность перемешивания (качаний в минуту): 1 – 100; 2 – 70; 3 – 50

Влияние размера частиц ГЛ и интенсивности перемешивания раствора на кинетику процесса сорбции стронция приведено на рис. 8, 9.

Приведенные на рис 8, 9 данные показывают, что с уменьшением размера частиц гидролизного лигнина и увеличением интенсивности перемешивания раствора время установления сорбционного равновесия снижается. Полученные данные подтверждают предположение о смешанно-диффузионном режиме процесса сорбции.

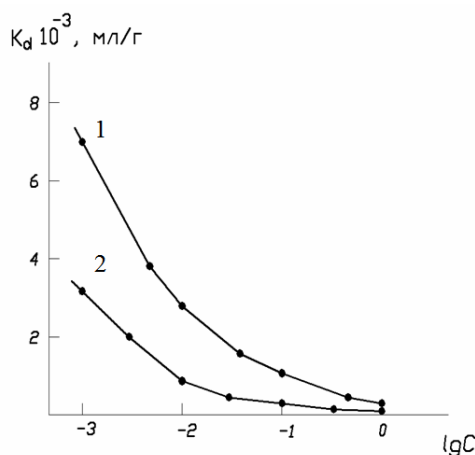


Рис. 10. Зависимость коэффициента распределения стронция от содержания солей щелочных и щелочно-земельных металлов: 1 – хлорид натрия; 2 – хлорид кальция

Увеличение солесодержания водной среды приводит к уменьшению коэффициента распределения стронция между твердой и жидкой фазами (рис. 10).

Хлорид кальция в большей степени влияет на коэффициент распределения стронция, чем хлорид натрия. Так, коэффициент распределения стронция в сантимолярных растворах NaCl и CaCl₂ снижается соответственно в 3 и 40 раз по

сравнению с дистиллированной водой. Полученный эффект связан с тем, что ионы натрия и кальция являются конкурентами ионам стронция при сорбции гидролизным лигнином. Для уменьшения влияния солей на процесс сорбции целесообразна двухступенчатая технология очистки воды с применением на первой стадии метода фильтрации растворов через полупроницаемые мембраны с последующей сорбцией модифицированным гидролизным лигнином на второй стадии.

В оптимальных условиях сорбции коэффициент распределения стронция между твердой и жидкой фазами имеет порядок $\sim 10^4$ мл/г. В аналогичных условиях осуществления процесса сорбции, например, с помощью алюмосиликатных сорбентов коэффициент распределения стронция составляет 10^2 мл/г [4]. Гидролизный лигнин является более селективным сорбентом микроколичеств стронция.

Заключение

Предложен метод модификации гидролизного лигнина обработкой концентрированным раствором гидроксида натрия. Определены оптимальные условия получения модифицированного сорбента и рассмотрено влияние целого ряда факторов на процесс сорбции: величины рН, удельного содержания сорбента в растворе, времени контакта твердой и жидкой фаз, размера частиц ГЛ, интенсивности перемешивания раствора и присутствия солей щелочных и щелочно-земельных металлов. Показано, что селективность гидролизного лигнина в отношении радиоактивного стронция на два порядка выше, чем алюмосиликатных сорбентов.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наук. Думка. 1978. – 175 с.
2. Эпштейн Я.В., Ахмина Е.И., Раскин М.Н. // Химия древесины. 1977. № 6. С. 22-44.
3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 199 с.
4. Баранова О.Ю., Никифоров А.Ф., Аникин Ю.В., Петунина Н.А., Соболева М.А. Разработка сорбционного метода защиты водных объектов от техногенных радионуклидов материалами на основе опалкристиобалитовых пород // Водное хозяйство России. 2006. № 4. С. 41-50.

Никифоров Александр Федорович – д.х.н., проф. кафедры радиохимии Уральского государственного технического университета УПИ

Юрченко Владимир Васильевич – аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского государственного технического университета-УПИ

Nikiforov Alexander F. – ChD, professor, radio chemistry department, Ural State Technical University – UP

Yurchenko Vladimir V. – post-graduate student, water supply and sewage disposal department, Ural State Technical University – UPI, e-mail: navijoy@inbox.ru