

УДК 544.726.2:621.039.735

Л. Н. Москальчук, кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
А. А. Баклай, старший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
Т. Г. Леонтьева, научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
М. И. Лемутова, младший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ

Получен композиционный сорбент, включающий активную неорганическую составляющую (алюмосиликаты, выделенные из глинисто-солевых шламов) в количестве более 80 мас. % и полимерное связующее (полиакриламид). Изучено влияние различных факторов на его сорбционные и прочностные свойства. Установлено, что содержание полиакриламида в композиционном сорбенте должно находиться в пределах 10–15 мас. %. Показано, что сорбционное квазиравновесие ^{137}Cs в системе «сорбент – раствор» достигается за 80 мин. Коэффициент распределения (K_d) составляет $2,4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные значения кинетических характеристик (коэффициент диффузии и время полубомена сорбции) показывают, что полученный композиционный сорбент можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции ^{137}Cs .

The composite sorbent including an active inorganic component (aluminosilicates derived from clay-salt slimes) in the quantity more than 80 mas. % and the polymer binder (polyacrylamide) was obtained. The influence of various factors on its sorption and mechanical properties were studied. It is established that the content of polyacrylamide in the composite sorbent should be in the range of 10–15 mas. %. It is shown that quasi-equilibrium of ^{137}Cs in the system "sorbent – solution" is reached for 80 minutes. The distribution coefficient (K_d) is $2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$. The obtained data of kinetic parameters (diffusion coefficient and sorption during half-time) show that the received sorbent can be refer to sorbents with high rate of ^{137}Cs sorption.

Введение. Разработка новых селективных сорбентов, изучение их физико-химических и сорбционных свойств является актуальной задачей, решение которой позволит определить пути усовершенствования технологий переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности.

В последнее время большое внимание уделяется использованию неорганических сорбентов для очистки радиоактивных растворов от радионуклидов [1–3]. Данные материалы превосходят органические смолы по своей механической, термической и радиационной стойкости, а также проявляют высокую селективность по отношению к различным радионуклидам. К сожалению, большинство неорганических сорбентов представляют собой аморфные и мелкокристаллические осадки, что затрудняет их использование для очистки больших объемов ЖРО в динамическом режиме из-за высокого гидродинамического сопротивления. В связи с этим возможность эффективного практического применения неорганических ионообменных материалов во многом будет определяться не только их химическими свойствами, но и гидромеханической устойчивостью. Как правило, для неорганических ионообменных материалов обеспечение достаточной гидромеханической устойчивости достигается за счет создания композиционных сорбентов [4–9]. При этом в качестве связующих или носителей используют обычно неоргани-

ческие материалы, такие как силикагель, цеолиты, гидроксид циркония и др.

В настоящее время в мире существуют различные технологии получения композиционных материалов на основе неорганических ионообменных материалов, сравнение которых представлено в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление различных технологий получения композиционных материалов на основе неорганических ионообменных материалов

Технология получения	Доля активного компонента, %	Гидромеханическая устойчивость, %
Высушивание	100	20–50
Импregnирование в готовые носители	До 20	75–80
Соосаждение с силикагелем	До 50	85–90
Золь-гель метод	До 30	85–95

Как видно из данных табл. 1, высокая гидромеханическая устойчивость композиционного сорбента обеспечивается за счет значительного снижения доли активной составляющей в сорбенте, что приводит к уменьшению его сорбционной емкости. Поэтому получение композиционного сорбента с большой долей активной составляющей и высокой гидромех-

ханической устойчивостью является актуальной задачей.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было получение композиционного сорбента с долей активной составляющей в композиции более 80 мас. % и изучение его сорбционно-кинетических свойств.

Основная часть. Анализ литературных данных о физико-химических свойствах полимерных материалов и представлений о механизме возникновения напряжений в гранулах композиционных сорбентов [3, 10] позволяет сделать вывод о возможности использования в составе композиционного сорбента органических полимеров, которые будут являться связующими. Среди ряда органических полимерных связующих (полиакриламид, поливинилацетат и карбоксиметилцеллюлоза), использование которых возможно для синтеза композиционного сорбента, был выбран полиакриламид, поскольку он хорошо растворим в воде и достаточно прочен к истиранию.

Для синтеза образцов композиционного сорбента использовали глинисто-солевые шламы (ГСШ) – отходы калийного производства ОАО «Беларуськалий», которые содержат в своем составе 30–35 мас. % водорастворимых хлористых солей калия и натрия и около 40–50 мас. % высокодисперсных алюмосиликатов (иллит, полевые шпаты).

Алюмосиликаты из ГСШ выделяли путем фильтрации суспензии через металлокерамические мембраны «Трумем» с размером пор 1,0 и 0,2 мкм при соотношении твердая фаза : жидкость, равном 1 : 30.

Синтез образцов композиционного сорбента осуществляли путем смешивания раствора алюмосиликатов (рН = 9–11) и раствора органического полимера с последующим перемешиванием смеси на протяжении 1–2 ч. Затем проводили отделение осадка и его отжиг при температуре 150–200°C в течение 2–4 ч. Применение такого подхода обеспечивает совмещение процессов отверждения композиции и формирования гранул.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [11], алюмосиликаты, входящие в состав ГСШ, проявляют селективные свойства по отношению к радионуклиду ^{137}Cs и эффективно извлекают его из радиоактивных растворов с содержанием до 30 г/л.

Для исследования сорбционно-кинетических свойств композиционных сорбентов (КС) на основе алюмосиликатов (АС), выделенных из ГСШ, и полиакриламида (ПА) были использованы образцы, характеристика состава которых представлена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика состава композиционных сорбентов

Шифр образца	Компоненты КС, мас. %	
	АС	ПА
КС-1	95	5
КС-2	90	10
КС-3	85	15
КС-4	70	30

Статическую емкость сорбции образцов композиционных сорбентов определяли с использованием следующей методики [12]. Навеску образцов сорбентов с размером фракции 0,25–0,50 мм и массой 0,2 г приводили в контакт с 10 см³ радиоактивного раствора ^{137}Cs . Перемешивание фаз осуществляли с помощью механической мешалки со скоростью 300 об/мин.

В работе использовали радионуклид ^{137}Cs , который применяли как радиоактивную метку. Удельная активность раствора по ^{137}Cs составляла $2 \cdot 10^5$ Бк/л. Распределение содержания ^{137}Cs между фазами определяли по изменению активности водной фазы до и после сорбции спектрометрическим методом на приборе РУС-91М.

Изотермы сорбции ^{137}Cs на образцах композиционного сорбента получали, изменяя концентрацию неактивного цезия в растворе в интервале от 0,1 до 5,0 мэкв/л. Продолжительность контакта фаз составляла 24 ч при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Для расчета концентрации неактивного цезия, сорбированного на образцах композиционных сорбентов, использовали следующие соотношения:

$$K_d = \frac{a_0 - a}{a} \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где K_d – коэффициент распределения ^{137}Cs ; a_0 и a – удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе соответственно до и после сорбции Бк/см³; V – объем раствора, см³; m – масса сорбента, г;

$$C_p = \frac{C_0}{1 + K_d \frac{V}{m}}, \quad (2)$$

где C_p и C_0 – соответственно равновесная и начальная концентрации ионов неактивного цезия в растворе, мэкв/см³;

$$Q = \frac{C_0 K_d}{1 + K_d \frac{V}{m}}, \quad (3)$$

где Q – концентрация неактивного цезия, мэкв/г.

Максимальные значения концентрации неактивного цезия принимали за статическую емкость сорбции образцом сорбента по отношению к ионам цезия. Характер зависимости статической емкости сорбции (СЕС) образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида показан на рис. 1.

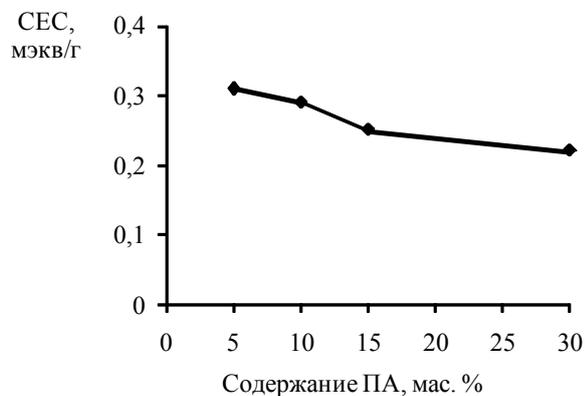


Рис. 1. Зависимость статической емкости сорбции образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида

Как видно из рис. 1, рост содержания полиакриламида в композиции приводит к практически линейному снижению ее статической емкости сорбции по отношению к иону цезия.

Оценку гидромеханической устойчивости (ГМУ) образцов композиционного сорбента проводили по следующей методике. К образцу сорбента массой 5 г, находящегося в пластмассовом стакане, приливали 50 см³ дистиллированной воды. Для усиления механического воздействия на сорбент в стакан дополнительно вносили фторопластовые шарики размером 2 мм и массой 15 г. Содержимое стакана встряхивали в течение 5 ч с частотой 10 Гц и амплитудой 20 мм. По количеству оставшихся неразрушенными гранул определяли ГМУ [10].

Полученные экспериментальные результаты использовали для построения зависимости гидромеханической устойчивости образцов композиционного сорбента от содержания в них полиакриламида. Характер данной зависимости представлен на рис. 2.

Как показано на рис. 2, зависимость гидромеханической устойчивости сорбента от содержания полиакриламида носит ярко выраженный ступенчатый характер. Так, при концентрации полиакриламида, превышающей 15 мас. %, величина ГМУ оказывается практически постоянной. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что именно при данной концентрации происходит образование сплошного полимерного каркаса гранулы.

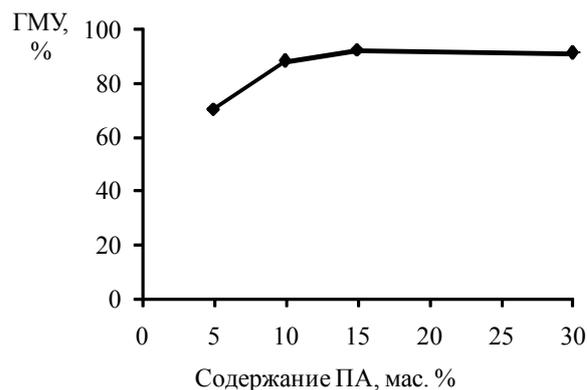


Рис. 2. Зависимость гидромеханической устойчивости образцов композиционного сорбента от содержания полиакриламида

Из полученных экспериментальных данных следует, что для композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из ГСШ, оптимальным является содержание 10–15 мас. % полиакриламида. При этом для композиционного сорбента сохраняется высокое значение сорбционной емкости по иону цезия и обеспечивается достаточно прочная, устойчивая к деформациям упаковка.

Согласно теории селективной сорбции, поведение ¹³⁷Cs в растворе определяется его специфической сорбцией и фиксацией на слоистых минералах (иллит, монтмориллонит, вермикулит и др.) с кристаллической решеткой типа 2 : 1. Как показано в работе [13], емкость специфической сорбции (*FES*), определяющая способность слоистых минералов специфически сорбировать ¹³⁷Cs, составляет для различных минералов всего лишь 1–8% от общей емкости сорбции (СЕС). При размещении на селективных центрах сорбции (*FES*) затруднен обмен ¹³⁷Cs на ионы Na⁺ и Ca²⁺, которые являются доминирующими в жидких радиоактивных отходах.

Максимальную емкость специфической сорбции (*FES*) определяли для образца сорбента КС-2 путем обработки экспериментальных данных начального участка изотермы сорбции с использованием уравнения Лэнгмюра в линейном виде [12]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{[FES]} + \frac{K}{[FES]} \frac{1}{[C_p]}, \quad (4)$$

где Q – количество ионов неактивного цезия, сорбированное сорбентом, мэкв/г; $[FES]$ – емкость специфической сорбции, мэкв/г; K – эмпирическая константа, являющаяся характеристикой связующей силы центров сорбции сорбента по отношению к ионам цезия; C_p – концентрация ионов неактивного цезия в растворе, мэкв/см³.

Согласно полученным экспериментальным данным, емкость специфической сорбции (FES) образца сорбента КС-2 составила $(0,065 \pm \pm 0,012)$ экв/г, что сопоставимо с емкостью специфической сорбции ферроцианидного сорбента «Термоксида-35» $(0,1 \text{ экв/г})$ [3].

Кинетические показатели сорбции образцом сорбента КС-2 исследовали методом «ограниченного объема» по следующей методике [2]. В термостатированную стеклянную ячейку, снабженную механической мешалкой, заливали раствор NaNO_3 концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 6$, содержащий индикаторные количества радионуклида ^{137}Cs ($2,0 \cdot 10^5 \text{ Бк/л}$). Эксперимент проводили при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, повторность двукратная.

В ячейку вносили навеску сорбента $0,2 \text{ г}$ с размером фракции $0,25\text{--}0,50 \text{ мм}$ и включали перемешивание со скоростью, обеспечивающей полную турбулизацию зерен сорбента в растворе. Через определенные промежутки времени измеряли удельную активность ^{137}Cs в растворе путем отбора микропроб ($0,2 \text{ см}^3$).

Степень сорбции (S_t) и степень достижения сорбционного равновесия (F) рассчитывали по следующим формулам:

$$S_t = \frac{a_0 - a}{a_0} 100\%, \quad (5)$$

$$F = \frac{S_t}{S_p}, \quad (6)$$

где a_0 и a – удельная активность ^{137}Cs соответственно в исходном растворе и в растворе в момент времени t , Бк/см^3 ; S_t и S_p – степень сорбции ^{137}Cs на сорбенте соответственно в момент времени t и в квазиравновесных условиях.

Изучение кинетики сорбции ^{137}Cs на образце КС-2 показало, что время достижения квазиравновесия (независимость во времени удельной активности проб раствора) в системе «твердая фаза – раствор» составляет около 80 мин . Полученная кинетическая кривая сорбции ^{137}Cs образцом сорбента КС-2 представлена на рис. 3.

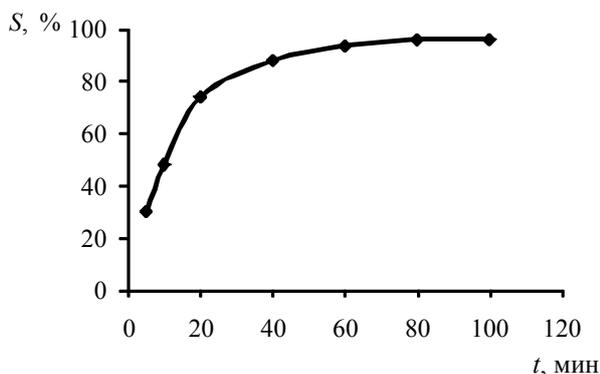


Рис. 3. Кинетика сорбции ^{137}Cs на образце КС-2

На полученной кривой можно выделить два участка, где процесс сорбции радионуклида ^{137}Cs на сорбенте протекает с различной скоростью. Как видно из рис. 3, сорбция ^{137}Cs на образце КС-2 проходит достаточно быстро. За первые 40 мин сорбируется до 92% ^{137}Cs от его равновесного количества, после чего скорость сорбции резко снижается. Степень квазиравновесной сорбции ^{137}Cs на образце КС-2 из $0,1 \text{ моль/л}$ раствора NaNO_3 составила 96% .

Расчет величины коэффициента диффузии (D) выполняли путем обработки экспериментальной зависимости степени достижения сорбционного равновесия (F) от времени (t) по методу наименьших квадратов при $F < 0,4$.

Проведенные эксперименты показали, что зависимость F от t при $F < 0,4$ на исследованном образце сорбента КС-2 удовлетворительно аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах $F - \sqrt{t}$, что говорит о внутридиффузионной кинетике процесса.

Значение коэффициента диффузии (D) вычисляли из уравнения [14]:

$$F = \frac{6}{R_{cp}} \frac{a_0}{a_0 - a_p} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

при $F < 0,4$.

Время полуобмена сорбции определяли согласно следующей формуле:

$$t_{0,5} = 0,03 \frac{R_{cp}}{D}, \quad (8)$$

где R_{cp} – средний радиус гранул, м ; a_0 и a_p – удельная активность ^{137}Cs соответственно в исходном и равновесном растворах, Бк/см^3 ; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Значения показателей сорбции ^{137}Cs на образце композиционного сорбента КС-2 из раствора NaNO_3 концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$ и $\text{pH} = 6$ приведены в табл. 3.

Таблица 3
Значения показателей сорбции ^{137}Cs на композиционном сорбенте КС-2

Наименование показателя сорбции	Значение показателя
Фракционный состав, мм	$0,25\text{--}0,50$
R_{cp} , м	$1,88 \cdot 10^{-4}$
D , $\text{м}^2/\text{с}$	$(175 \pm 65) \cdot 10^{-14}$
$t_{0,5}$, мин	10
K_d , $\text{см}^3/\text{г}$	$(24 \pm 4) \cdot 10^3$
S_p , %	96

Представленные в табл. 3 данные показывают, что по таким кинетическим характеристикам, как коэффициент диффузии (D) и время

полуобмена сорбции ($t_{0,5}$), сорбент КС-2 следующего состава (АС + ПА = 90 + 10 мас. %) с учетом классификации, предложенной в работе [2], можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции ^{137}Cs .

Заключение. На основании результатов исследований установлено, что для синтеза композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из ГСШ, оптимальным является содержание 10–15 мас. % полиакриламида. Данное содержание полиакриламида обеспечивает высокое значение статической сорбционной емкости по отношению к ^{137}Cs и достаточно прочную, устойчивую к деформациям упаковку.

Полученные значения кинетических характеристик (коэффициент диффузии и время полуобмена сорбции цезия) показывают, что сорбент состава (АС + ПА = 90 + 10 мас. %) можно отнести к сорбентам с высокой скоростью сорбции ^{137}Cs .

Таким образом композиционный сорбент с долей активной составляющей более 80 мас. % можно рассматривать как достаточно перспективный для решения проблем обращения с ЖРО среднего и низкого уровня активности. Преимуществом данного сорбента является простота получения, хорошие кинетические и емкостные показатели, а также наличие в Беларуси большого количества ГСШ, которые являются побочным продуктом производства калийных удобрений на ОАО «Беларуськалий».

Литература

1. Сорбция радионуклидов композитными материалами на основе природного биополимера Микатон из растворов / А. Н. Велешко [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 439–445.

2. Милютин, В. В. Исследование кинетики сорбции радионуклидов цезия и стронция сорбентами различных классов / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Н. Б. Леонов // Радиохимия. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 418–420.

3. Шарыгин, Л. М. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов / Л. М. Шарыгин, А. Ю. Муромский // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 171–175.

4. Данилин, Л. Д. Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов / Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 283–286.

5. Мясоедова, Г. В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина // Рос. хим. журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–63.

6. Получение и свойства модифицированного сферогранулированного хитозана для сорбции ^{137}Cs из растворов / Е. В. Румянцев [и др.] // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 5. – С. 434–438.

7. Сорбция стронция на глинистых минералах, модифицированных ферроцианидами и гидроксидами переходных металлов / М. А. Петрова [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 434–438.

8. Воронков, А. В. Сорбция цезия и стронция из слабоактивных пресных вод / А. В. Воронков, Н. Д. Бетенеков, С. В. Пранчук // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 182–186.

9. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС / А. Е. Савкин [и др.] // Радиохимия. – 1999. – Т. 41, № 2. – С. 172–176.

10. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 363 с.

11. Москальчук, Л. Н. Использование глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Н. М. Позылова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 156–159.

12. Коноплев, А. В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // Геохимия. – 1999. – № 2. – С. 207–214.

13. Показатели специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов в отношении ^{137}Cs / С. В. Круглов [и др.] // Почвоведение. – 2008. – № 6. – С. 693–703.

14. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Поступила 02.03.2012