

УДК 621.039:504:574

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД И РЕАБИЛИТАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ

© 2013 г. А.В. Воронина¹, Т.И. Чайкина¹, А.Ф. Никифоров¹,
Б.Н. Дрикер², А.В. Вураско², Е.И. Фролова²

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

² Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

Ключевые слова: радиоактивно-загрязненные воды, природный водоем, реабилитация водоемов, радиационная безопасность, сорбент, отходы зернового производства, техническая целлюлоза.

Исследована возможность использования технической целлюлозы, полученной из отходов зернового производства, а также поверхностно-модифицированных сорбентов на ее основе для очистки радиоактивно-загрязненных вод от радионуклидов цезия, стронция и иттрия. Показана высокая специфичность модифицированных сорбентов к цезию.

Введение

Несмотря на все меры, связанные с радиационной безопасностью, искусственные радионуклиды продолжают поступать в объекты гидросферы. Загрязнение природных и технологических водоемов радионуклидами происходит в результате штатной деятельности и аварий на предприятиях ядерного топливного цикла, работы транспортных и исследовательских реакторов, испытания ядерного оружия и ядерных взрывов в мирных целях. Радионуклиды, попадая в водоемы, мигрируют на большие расстояния от источника поступления и расширяют зоны радиоактивного загрязнения, поглощаются живыми организмами и движутся по пищевым цепям, накапливаются во взвешенном веществе и донных отложениях водоемов. В ряду техногенных радионуклидов наиболее радиотоксичными являются долгоживущие β -излучающие продукты деления Cs-137 и Sr-90.

Решение проблемы обеспечения радиационной безопасности человека и окружающей среды возможно только в результате комплексного подхода, который должен включать систему мер по предотвращению попадания радионуклидов в окружающую среду за счет внедрения более

эффективных и экологически целесообразных методов переработки жидких радиоактивных отходов, реабилитации природных и технологических водоемов. Такими методами могут стать «зеленые технологии» с применением природных материалов из отходов агропромышленного комплекса. В качестве сорбентов для удаления радионуклидов из водных сред различной природы могут быть использованы отходы пищевой промышленности – возобновляемое и дешевое растительное сырье. Утилизация использованных сорбентов может быть произведена путем сжигания. В работах [1, 2] исследовано применение полученных на основе древесных опилок, солодовых ростков и ячменной шелухи фитосорбентов для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из вод разного состава.

В данной работе исследована возможность использования полученной из отходов зернового производства технической целлюлозы, а также поверхностно-модифицированных сорбентов на ее основе для очистки радиоактивно-загрязненных питьевых и сточных вод от радионуклидов цезия, стронция и иттрия.

Материалы и методы

Способ получения технической целлюлозы из отходов зернового производства разработан на кафедре химии древесины и целлюлозно-бумажного производства Уральской государственной лесотехнической академии [3]. Сорбционные характеристики и обменная емкость сорбентов на основе технической целлюлозы могут быть улучшены путем ее модифицирования. Метод получения поверхностно-модифицированных сорбентов на основе технической целлюлозы разработан на кафедре радиохимии и прикладной экологии Уральского федерального университета. Теоретические основы метода описаны в [4].

Исследования сорбционной способности технической целлюлозы и модифицированных сорбентов на ее основе проводили в условиях статической и кинетики сорбции на водопроводной воде, меченной радионуклидами Cs-137 или Sr-90 в равновесии с Y-90. Содержание в водопроводной воде солей жесткости, щелочных металлов, анионов составляло (мг/л): K^+ – 3,6; Na^+ – 25,5; Ca^{2+} – 40,0; Mg^{2+} – 8,0; Fe – 1,8; Cl^- – 16,5; SO_4^{2-} – 52,5. Значение pH растворов составляло $pH = 7,0 \pm 0,2$, концентрация стронция стабильного $C_{Sr} = 1$ мг/л, концентрация цезия стабильного $C_{Cs} = 0,01$ мг/л, отношение массы сорбента к объему раствора $m/V = 1$ мг/мл, время контакта фаз в статике 1–2 недели. Пробы радиометрировали на установке малого фона УМФ-2000 с полупроводниковым детектором.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены равновесные коэффициенты распределения цезия из водопроводной воды, полученной из отходов зернового производства технической целлюлозой и поверхностно-модифицированными сорбентами на ее основе.

Таблица 1. Результаты исследования сорбционных свойств технической целлюлозы и поверхностно-модифицированных сорбентов на ее основе

Сорбент	Коэффициент распределения Kd, мл/г		
	Sr	Y	Cs
Целлюлоза из шелухи овса	не сорбирует	$(7,5\pm 0,5)\cdot 10^3$	$(8\pm 1)\cdot 10^2$
Целлюлоза из шелухи овса (варка с озоном)	–	–	$(3,1\pm 0,5)\cdot 10^4$
Целлюлоза из шелухи овса (варка с H_3PO_4)	–	–	$(3,5\pm 0,5)\cdot 10^3$
Целлюлоза из соломы гречихи	не сорбирует	$(1,0\pm 0,4)\cdot 10^4$	$(2,2\pm 0,1)\cdot 10^3$
Целлюлоза из шелухи риса	не сорбирует	$(2,1\pm 0,1)\cdot 10^4$	$(5\pm 1)\cdot 10^2$
Целлюлоза из соломы овса	не сорбирует	$(9,2\pm 0,6)\cdot 10^3$	$(2,20\pm 0,09)\cdot 10^3$
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из соломы гречихи	–	–	$(1,9\pm 0,3)\cdot 10^4$
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из шелухи риса	–	–	$(3,9\pm 0,5)\cdot 10^5$
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из соломы овса	–	–	$(1,0\pm 0,5)\cdot 10^4$
Смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из шелухи овса	–	–	$(5,2\pm 0,8)\cdot 10^3$
Фосфатированная целлюлоза из соломы гречихи	$(1,7\pm 0,9)\cdot 10^2$	–	–
Фосфатированная целлюлоза из шелухи риса	20 ± 78	–	–
Фосфатированная целлюлоза из соломы овса	86 ± 90	–	–
Фосфатированная целлюлоза из шелухи овса	86 ± 80	–	–
Шелуха овса, фосфатированная в процессе производства	$(2,7\pm 1,1)\cdot 10^2$	–	–

Сорбционные характеристики технической целлюлозы, полученной на основе отходов зернового производства, зависят от вида растительного сырья: коэффициенты распределения для целлюлозы, полученной из соломы, выше, чем из шелухи. При этом специфичность по отношению к цезию не превышает 10^2 – 10^3 мл/г. Варка технической целлюлозы в присутствии озона или H_3PO_4 примерно в 10 раз увеличивает коэффициенты распределения за счет привития дополнительных сорбционных групп. Исследования показали, что образцы технической целлюлозы не сорбируют стронций, но могут поглощать дочерний продукт Sr-90 – иттрий-90 с коэффициентами распределения 10^3 – 10^4 мл/г.

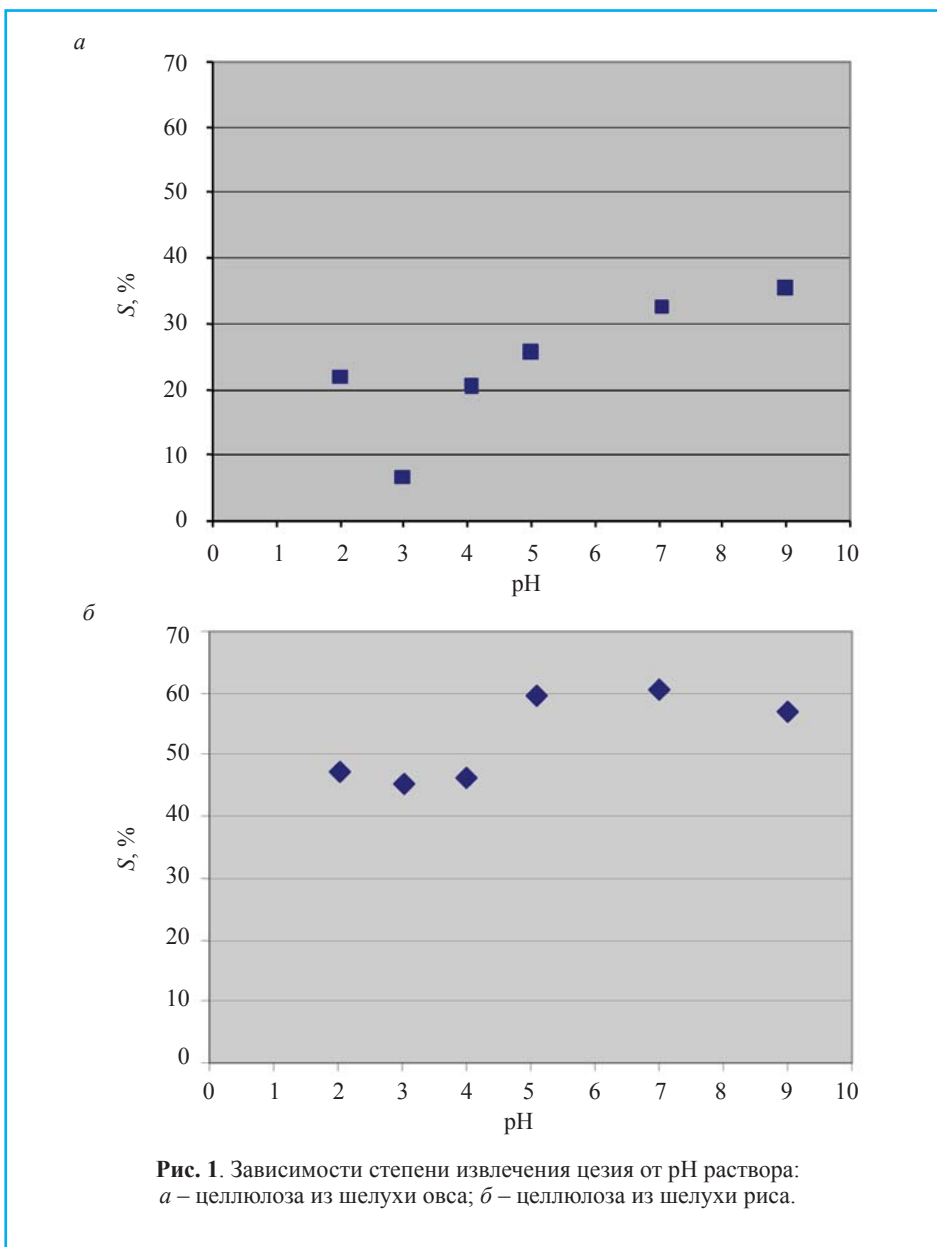
Основными сорбционными центрами целлюлозных материалов являются карбоксильные группы, не связанные водородными связями. Величина сорбционной емкости целлюлозы определяется содержанием карбоксильных групп в полимере, зависит от степени очистки от неорганических и органических веществ и способа варки и находится в пределах от 0,011 до 0,1 мг-экв/г [5].

Кроме того, техническая целлюлоза имеет развитую поверхность, что является благоприятным условием для поглощения радионуклидов в форме коллоидов. Ранее проведенные исследования показали, что доля коллоидов цезия в меченых пробах водопроводной воды может составлять около 10 % от общего количества в растворе в весенний и до 50 % в осенний период времени [6]. Такое различие связано с изменением состава воды в разные времена года.

Карбоксильные группы, являясь слабокислотными группировками, могут диссоциировать в нейтральной и щелочной области pH. На рис. 1 приведены зависимости степени извлечения цезия целлюлозой из отходов зернового производства от pH раствора. Очевидно, что степени извлечения цезия исследованными образцами технической целлюлозы несколько увеличиваются в интервале pH от 5 до 9.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что сорбционные центры технической целлюлозы, представленные карбоксильными группами, обладают чрезвычайно низкой специфичностью. Поглощение радионуклидов технической целлюлозой происходит преимущественно в форме коллоидов, что подтверждается экспериментами по сорбции иттрия и цезия. Иттрий обладает еще большей способностью к коллоидообразованию, чем цезий. Находящийся в растворе в форме ионов стронций технической целлюлозой не поглощается.

Из представленных результатов также очевидно, что модифицирование целлюлозы с получением смешанного ферроцианида никеля-калия на ее основе позволяет привить целлюлозе новые сорбционные центры и значительно увеличить специфичность по отношению к цезию. Лучшими



сорбционными характеристиками обладает смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из шелухи риса, определенный для него коэффициент распределения цезия составляет $3,9 \cdot 10^5$ мл/г.

Полученные закономерности хорошо согласуются с данными, представленными в работе [3]. Целлюлоза из шелухи риса отличается низкой степенью

кристалличности (25 %), высокими впитывающими свойствами (150 /м²), высокой способностью к водоудержанию (250 %), вероятно вследствие этого легче пропитывается модифицирующими растворами и эффективнее модифицируется. Целлюлоза из шелухи риса содержит больше аморфных участков, чем другие виды целлюлозы, что связано с особенностями процесса вегетации и морфологического строения. Большое количество аморфных участков обуславливает более легкое проникновение и удержание жидкостей.

В табл. 2 приведены степени извлечения цезия из водопроводной воды технической целлюлозой и модифицированной целлюлозой из отходов зернового производства в условиях кинетики при различных скоростях перемешивания раствора.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости сорбции цезия целлюлозой из соломы овса и смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе целлюлозы из соломы овса.

Скорость перемешивания раствора в выбранном интервале времени наблюдения статистически значимо не влияет на скорость сорбции цезия целлюлозой из соломы овса (см. рис. 1а). Определенные по результатам математической обработки кинетических зависимостей кажущиеся константы скорости сорбции цезия совпадают в пределах погрешности и составляют для скоростей перемешивания раствора 180 и 490 об/мин соответственно (0,013±0,001) и (0,010±0,001) мин⁻¹. Достижимый коэффициент распределения цезия – 3,8·10³ мл/г, что несколько выше аналогичного показателя, полученного при проведении статических исследований. Можно предположить, что небольшое перемешивание со скоростью до 180 об/мин несколько стимулирует процесс сорбции, ускоряя доставку ионов цезия к карбоксильным группам, и сорбция цезия протекает во внешнедиффузионном режиме.

Таблица 2. Степени извлечения цезия целлюлозой из соломы овса и смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе целлюлозы из соломы овса в условиях кинетики сорбции

Время эксперимента, мин	Степень сорбции, S, %			
	Техническая целлюлоза		Ферроцианид никеля-калия на основе технической целлюлозы	
	180 об/мин	490 об/мин	180 об/мин	490 об/мин
10	10,0	4,2	17,7	31,5
15	11,4	3,1	20,8	30,8
20	11,8	13,1	23,4	43,5
30	22,9	18,6	22,4	32,4
45	37,9	25,0	22,4	40,7
60	41,8	37,8	19,5	52,9
90	35,4	46,7	28,6	36,1
1 неделя	79,7	79,0	96,5	95,9

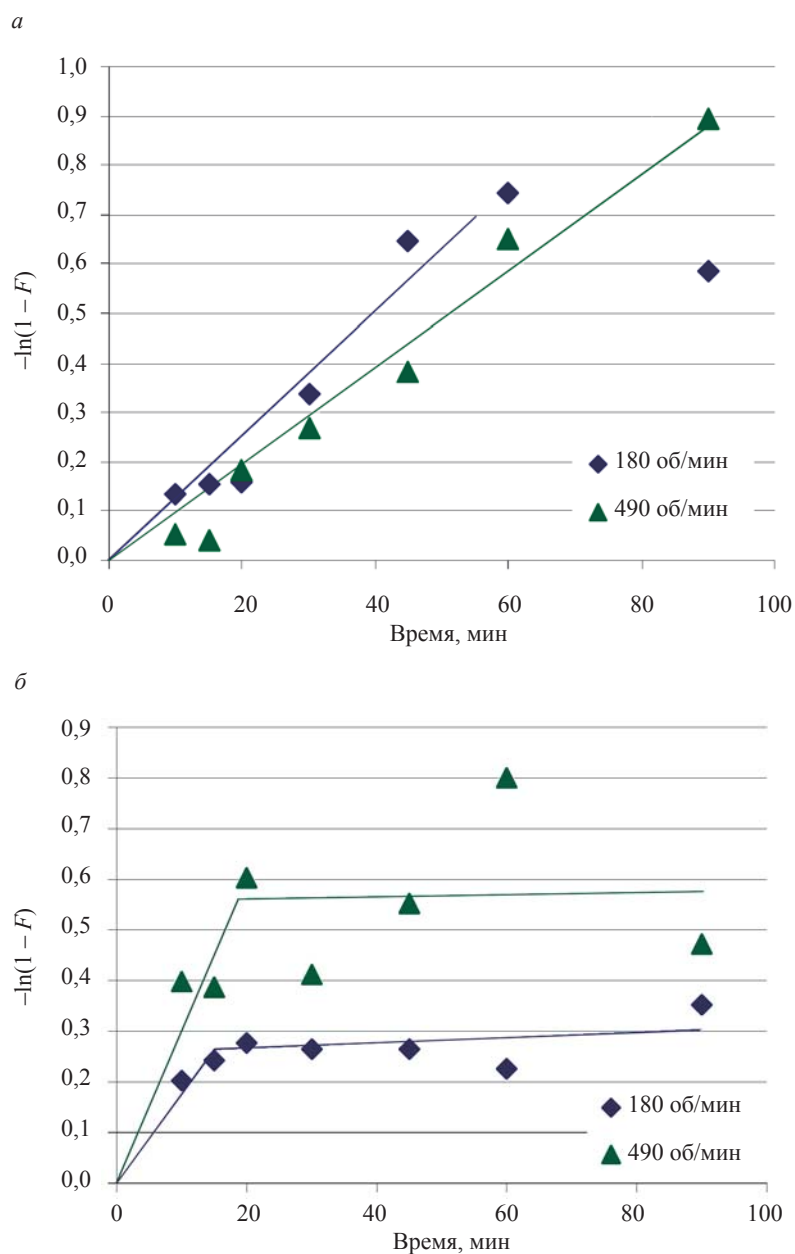


Рис. 2. Кинетические зависимости сорбции цезия при различных скоростях перемешивания раствора: а – целлюлоза из соломы овса; б – смешанный ферроцианид никеля-калия на основе целлюлозы из соломы овса.

Для модифицированного образца наблюдаются совершенно иные закономерности сорбции. Кинетические зависимости в координатах « $-\ln(1 - F)$ – время» могут быть аппроксимированы двумя прямолинейными участками. Из графика на рис. 1б и результатов его обработки видно, что увеличение скорости перемешивания раствора приводит к увеличению скорости сорбции лишь на первом линейном участке, на втором линейном участке скорость сорбции заметно снижается и перестает зависеть от скорости перемешивания. Следовательно, можно предположить, что в данном случае внешнедиффузионный режим сорбции реализуется лишь в течение первых 20 мин контакта фаз, в дальнейшем процесс переходит в режим внутридиффузионного торможения. Скорости сорбции цезия смешанным ферроцианидом никеля-калия на основе целлюлозы из соломы овса на начальном этапе сорбции превосходят аналогичные показатели для технической целлюлозы из соломы овса, затем процесс протекает с несколько более медленной скоростью, при этом равновесная степень извлечения и достигаемые коэффициенты распределения цезия значительно превышают показатели технической целлюлозы. Достигаемый коэффициент распределения цезия составляет $2,8 \cdot 10^4$ мл/г и совпадает в пределах погрешности с коэффициентом распределения, определенным в статических условиях. Можно сделать вывод, что сорбция цезия протекает в смешанно-диффузионном режиме. На начальном этапе сорбции (до 20 мин) сорбция цезия идет поверхностными центрами ферроцианидной фазы, при увеличении времени контакта фаз поглощение цезия осуществляется внутренними центрами ферроцианидной фазы и карбоксильными группами целлюлозы, оставшимися в фазе сорбента после модифицирования.

Таким образом, показано, что модифицированная в смешанный ферроцианид никеля-калия целлюлоза из отходов зернового производства обладает высокими сорбционно-кинетическими характеристиками, обеспечивающими ее эффективное применение для реабилитации природных водоемов, очистки природных вод и технологических растворов от долгоживущих осколочных радионуклидов, таких как Cs-137. Получение эффективных сорбентов для стронция на основе технической целлюлозы требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Величко Б.В., Венсковский Н.У., Ровный С.И., Медведев В.П.* Фитосорбенты тяжелых металлов. Ч. 2. М.: РУДН, 2002. 117 с.
2. *Лихачёва О.В.* Исследование сорбционных свойств и определение областей применения фитосорбентов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Озерск: ОТИ МИФИ, 2005. 24 с.
3. *Минакова А.Р.* Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Архангельск: АГТУ, 2008. 19 с.

4. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. A study of ferrocyanide sorbents on hydrated titanium dioxide support using physicochemical methods // Radiochemistry. 2012. V. 54. No. 1. P. 69–74.
5. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
6. Воронина А.В., Горцунова К.Р., Семенцев В.С. Влияние форм состояния цезия в питьевой воде на статику и кинетику сорбции сорбентом Т-55 // Сборник материалов XI Междунар. научно-практич. симпозиума и выставки «Чистая вода России». Екатеринбург: ФГУП РосНИИВХ, 2011. С. 205–208.

Сведения об авторах:

Воронина Анна Владимировна, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой, кафедра радиохимии и прикладной экологии, физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: av.voronina@mail.ru

Чайкина Татьяна Игоревна, магистрант, физико-технологический институт, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: tan178@yandex.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, физико-технологический институт, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: av.voronina@mail.ru

Дрикер Борис Нутович, д. т. н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, инженерно-экологический факультет, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: BNDriker70191@mail.ru

Вураско Алеся Валерьевна, д. т. н., доцент, заведующая кафедрой, кафедра химии древесины и технологии целлюлозно-бумажных производств, инженерно-экологический факультет, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: vurasko2010@yandex.ru

Фролова Елена Игоревна, аспирант, ассистент, кафедра химия древесины и технологии целлюлозно-бумажных производств, инженерно-экологический факультет, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: bliznyakova1989@mail.ru