

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО БАРИЯ ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ

© 2010 г. А.Ф. Никифоров, В.В. Юрченко, А.В. Воронина, А.С. Кутергин

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,  
г. Екатеринбург*

**Ключевые слова:** защита водных объектов, гидролизный лигнин, сорбенты, модификация сорбентов, водные системы, радионуклиды распределение радионуклидов, очистка сточных вод.

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  $^{133}\text{Ba}$  в статических условиях: величины рН, удельного содержания сорбента и концентрации сорбата в растворе, времени контакта твердой и жидкой фаз, размера частиц гидролизного лигнина, интенсивности перемешивания раствора и присутствия солей щелочных металлов. Получена выходная кривая сорбции радионуклида в динамических условиях. Показано, что гидролизный лигнин является эффективным сорбентом в отношении радиоактивного  $^{133}\text{Ba}$  и может быть использован для защиты водных объектов от радионуклидов.

В практике защиты водных объектов от радионуклидов все чаще используют методы очистки с применением в качестве сорбентов отходов и побочных продуктов различных производств: шлаков, кокса, золы ТЭЦ, алюмосиликатов, гидролизного лигнина [1]. Ранее [2] изучена сорбционная очистка радиоактивно загрязненных вод природным алюмосиликатным минералом. В настоящей работе в качестве сорбента для извлечения радионуклидов из водных систем исследовано применение гидролизного лигнина (ГЛ), который 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. Применение ГЛ в сорбционной технологии защиты водных объектов от радионуклидов позволяет решить проблему утилизации этого углеродсодержащего материала и улучшить радиоэкологическую обстановку на территории России [3].

## Эксперимент

В качестве объекта исследования выбран потенциально опасный для человека гамма излучающий долгоживущий радионуклид  $^{133}\text{Ba}$ . Сорбентом для извлечения  $^{133}\text{Ba}$  взят 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 экспериментов по влиянию размеров частиц ГЛ на кинетику сорбции  $^{133}\text{Ba}$ ) применялся гидролизный лигнин фракции 0,63–0,80 мм. Для определения сорбционных характеристик ГЛ по отношению к радионуклиду исследованы следующие водные среды: дистиллированная, водные растворы солей щелочных металлов и водопроводную воду. Дистиллированная вода получена однократной дистилляцией водопроводной воды. Электропроводность дистиллированной воды равна  $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{См}^{-1}$ . Растворы солей были приготовлены на дистиллированной воде с использованием фиксаналов. Состав водопроводной воды: цветность – 35 градусов цветности; мутность – 1,7 мг/л; pH – 7,2; жесткость – 2,1 мг-экв/л;  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  – 0,4 мг/л; Al – 0,1 мг/л; хлориды – 14,8 мг/л; сульфаты – 57,5 мг/л.

Сорбция  $^{133}\text{Ba}$  в статических условиях изучалась методом отдельных навесок. В конические колбы емкостью 100 мл вносились навески сорбента в количестве 25 мг. Далее в колбы помещались по 25 мл исследуемого водного раствора и 0,5 мл раствора радиоактивного  $^{133}\text{Ba}$  с носителем. Радионуклид вносился в исследуемые системы исходя из требований минимально значимой активности на рабочем месте. Навески сорбента в контакте с раствором выдерживались в течение 2 ч, данное время обеспечивает установление сорбционного равновесия. После контакта фаз из колб отбиралось 0,5 мл раствора в кювету и выдерживались в сушильном шкафу при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Скорость счета отобранных и высушенных образцов определялась с помощью счетчика Гейгера-Мюллера со стеклянными стенками, время измерения принято равным 100 с.

По экспериментально полученным значениям скоростей счета исходного ( $I_0$ ) и равновесного ( $I_p$ ) растворов с учетом скорости счета фона рассчитывалась степень сорбции ( $S$ , %) и коэффициент распределения радионуклида между твердой и жидкой фазами ( $K_d$ , мл/г):

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

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

где  $V$  – объем раствора, мл;

$m$  – масса сорбента, г.

Сорбцию  $^{133}\text{Ba}$  в динамических условиях проводили методом фильтрации раствора через тонкий слой ГЛ. Применение фильтрации радиоактивного раствора через толстый слой сорбента нецелесообразно из-за высокой степени набухаемости и малой механической прочности ГЛ. Максимально достигнутая скорость фильтрования через толстый слой сорбента не превышала 0,3 мл/мин.

Для нанесения тонкого слоя сорбента на подложку из пористого материала был использован фильтр Шота площадью сечения фильтра 3,14 см<sup>2</sup>. Толщина тонкого слоя ГЛ составляла 3 мм. Сверху на слой сорбента подавали раствор  $^{133}\text{Ba}$  с исходной объемной активностью. Фильтрат собирали фракциями по 20 мл. Из каждой фракции отбирали пробу 0,5 мл и определяли остаточную объемную активность. Подготовка образцов к радиометрированию и определение скорости счета проводили по методике, принятой для статических условий исследования процесса сорбции. Исходную и остаточную объемные активности ( $A$ , Бк/мл) определяли по уравнению

$$A = k I, \quad (3)$$

где  $k$  – коэффициент счетности, равный 0,25;

$I$  – скорость счета, импульс/с.

Полученные данные использовали для построения выходных кривых изменения объемной активности фильтрата от количества пропущенного через тонкий слой раствора.

Удельную поверхность ГЛ, являющуюся его важнейшей структурной характеристикой, определяли по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (метод БЭТ) с применением низкотемпературной вакуумной адсорбционной установки. Величину сорбции азота находили объемным методом. Полученная величина удельной

поверхности ГЛ составляет  $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$  и соответствует веществам, занимающим промежуточное положение между макропористыми ( $0,5\text{--}2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и переходнопористыми ( $10\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) телами.

Опыты по извлечению техногенных радионуклидов проведены при температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Статистическая обработка результатов сорбционных экспериментов производилась компьютерным пакетом Microsoft Excel.

## 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.

Установлено [4], что поверхность частиц ГЛ в интервале  $\text{pH}=1 \div 4$  имеет положительный заряд, в интервале  $\text{pH}=4 \div 11$  поверхность частиц ГЛ заряжена отрицательно. Величина  $\text{pH} \approx 4$  соответствует нулевому значению  $\xi$ -потенциала поверхности частиц ГЛ (изоэлектрическая точка). Закономерности сорбционных взаимодействий в двух характерных областях  $\text{pH}$  извлечения  $^{133}\text{Ba}$  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 [5]. В результате диссоциации функциональных групп сорбента в водную фазу переходят в кислой среде ( $\text{pH}=1 \div 4$ )  $\text{OH}^-$  и в слабокислой и щелочной средах ( $\text{pH}=4 \div 11$ )  $\text{H}^+$ -ионы. В результате поверхность частиц ГЛ в первом случае заряжается положительно, во втором – отрицательно.

Заряд поверхности частиц ГЛ скомпенсирован противоположным зарядом противоионов, сконцентрированных в плотном и диффузном частях двойного электрического слоя. В интервале  $\text{pH}=1 \div 4$  противоионами являются анионы, а при  $\text{pH}=4 \div 11$  – катионы. Последние могут обмениваться на другие ионы того же знака, в частности на катионы  $^{133}\text{Ba}$ . Таким образом, наиболее вероятным процессом взаимодействия ГЛ с радионуклидом в щелочной среде является ионный обмен.

По кислотно-основным свойствам ГЛ можно отнести к амфотерным ионитам. Эквивалентная точка соответствует величине  $pH=4$  и нулевому значению электрокинетического потенциала поверхности частиц ГЛ. При  $pH<4$  сорбент проявляет анионообменные свойства, в области  $pH>4$  его можно рассматривать как полуфункциональный катионит, содержащий в своем составе  $H^+$ -ионы, обладающие различной способностью к диссоциации. Увеличение концентрации  $OH^-$ -ионов приводит к диссоциации все более слабых функциональных групп (карбоксильных –  $pH=8 \div 9$ , фенольных –  $pH=10 \div 11$ ), последовательно увеличивая величину сорбции извлекаемых катионов бария.

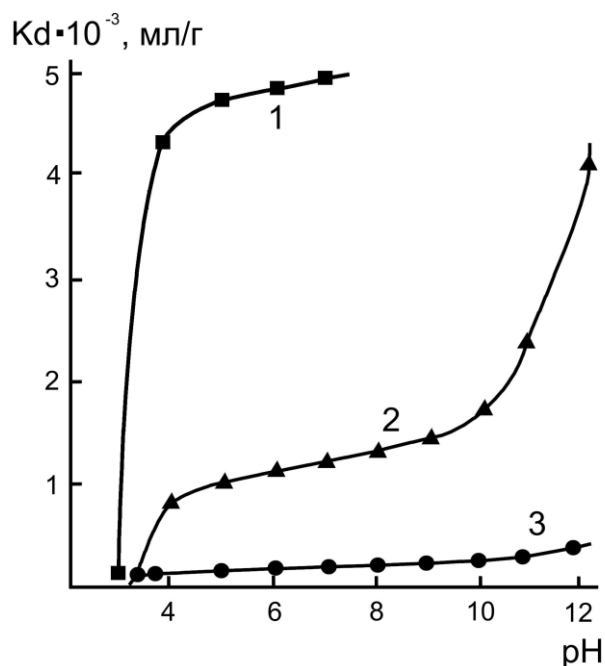
Поскольку в щелочной среде ( $pH>8$ ) происходит дополнительная активизация ГЛ за счет увеличения числа реакционно-способных функциональных групп, то можно предположить, что для увеличения сорбируемости радиоактивного бария ГЛ следует обрабатывать щелочными реагентами.

Установлено, что коэффициент распределения бария между ГЛ и водопроводной водой составляет примерно  $12 \pm 1$  мл/г. В результате обработки ГЛ концентрированными растворами карбоната натрия, гидроксида аммония и гидроксида натрия коэффициент распределения радионуклида существенно возрастает и равен  $180 \pm 10$ ,  $417 \pm 2$  и  $867 \pm 30$  мл/г, соответственно. Таким образом, оптимальным реагентом для обработки ГЛ является гидроксид натрия. В случае применения данного реагента получены наиболее высокий коэффициент распределения  $^{133}Ba$  между твердой и жидкой фазами.

Получение модифицированного сорбента проводили по следующей методике. Натуральный ГЛ выдерживают в контакте с 1М раствором гидроксида натрия в течение 2 ч. Далее сорбент отделяют от маточного раствора декантацией, промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре. Методом математического планирования эксперимента изучено влияние соотношения твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз в реакционной смеси и количества промывной воды на сорбционную активность ГЛ в отношении бария. Установлено, что оптимальный режим получения модифицированного продукта имеет место при отношении Т:Ж равном 1:3 и десятикратном превышении объема промывной воды по отношению к объему твердой фазы.

Для выбора оптимальных условий концентрирования микроколичеств бария с использованием метода межфазного распределения изучен целый ряд факторов, влияющих на сорбционный процесс в рассматриваемой системе. Большинство опытов

проведено при содержании сорбента в водной фазе 1 г/л. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента распределения радионуклида от величины рН среды.



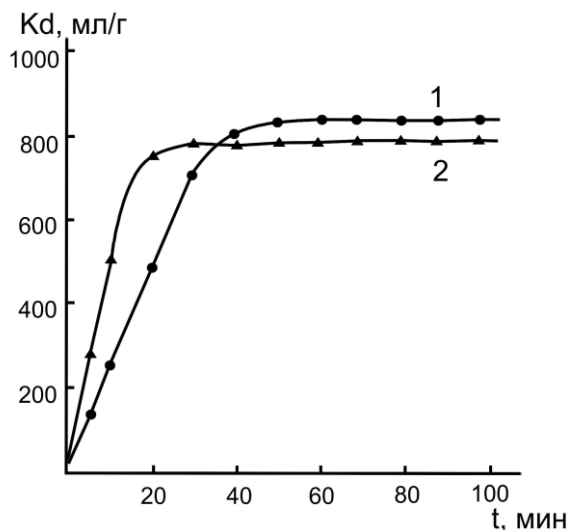
**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения  $^{133}\text{Ba}$  между твердой и жидкой фазами (1 – дистиллированная вода – модифицированный ГЛ; 2 – водопроводная вода – модифицированный ГЛ; 3 – водопроводная вода – немодифицированный ГЛ).

На кривой (2) условно можно выделить три участка. На первом участке ( $\text{pH} < 4$ ) катионы бария практически не сорбируются, поскольку, как было отмечено ранее, здесь сорбент проявляет анионообменные свойства. Второй участок ( $\text{pH}=4 \div 8$ ) характеризуется слабовыраженным постепенным увеличением коэффициента распределения. Здесь ГЛ является катионообменником в  $\text{H}^+$ -форме и имеет место обмен  $\text{H}^+$ -ионов на катионы бария. 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  $\text{OH}$ -групп, что соответствует данным потенциометрического титрования ГЛ.

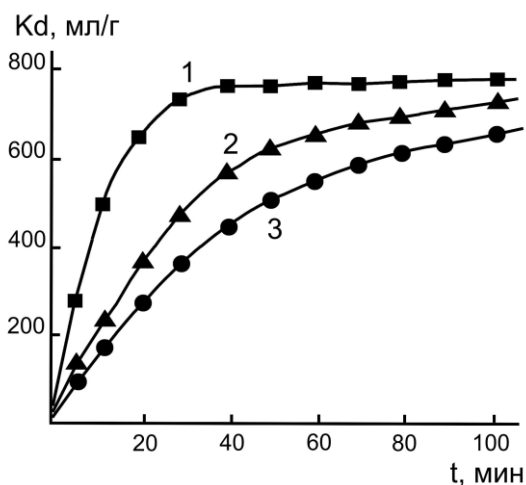
В сорбционной системе водопроводная вода – немодифицированный ГЛ, (кривая 3), как и следовало ожидать, коэффициент распределения радионуклида в зависимости от pH практически не изменяется и имеет незначительную величину. Напротив, в системе дистиллированная вода – модифицированный ГЛ при  $\text{pH}=4$

коэффициент распределения резко возрастает практически до максимального значения и с дальнейшим ростом рН медленно увеличивается.

Влияние размеров частиц ГЛ и интенсивности перемешивания водопроводной воды (рН = 7–8) на кинетику процесса сорбции бария приведено на рис. 2.



а)

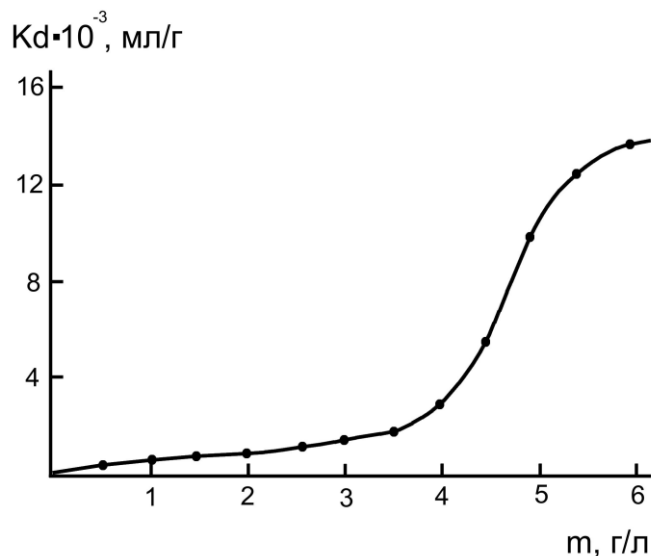


б)

**Рис. 2.** Зависимость коэффициента распределения  $^{133}\text{Ba}$  между ГЛ и водопроводной водой от времени контакта твердой и жидкой фаз: а) 1 – размер частиц 0,63–0,80 мм; 2 – размер частиц 0,25–0,35 мм; б) интенсивность перемешивания: 1 – 100; 2 – 70; 3 – 50 качаний в минуту.

Приведенные на рис 2 данные показывают, что с уменьшением размера частиц гидролизного лигнина и увеличением интенсивности перемешивания раствора время установления сорбционного равновесия снижается. Полученные данные указывают на смешанно-диффузионный режим процесса сорбции.

На рис. 3 приведено влияние удельной массы сорбента на сорбцию  $^{133}\text{Ba}$  гидролизным лигнином.

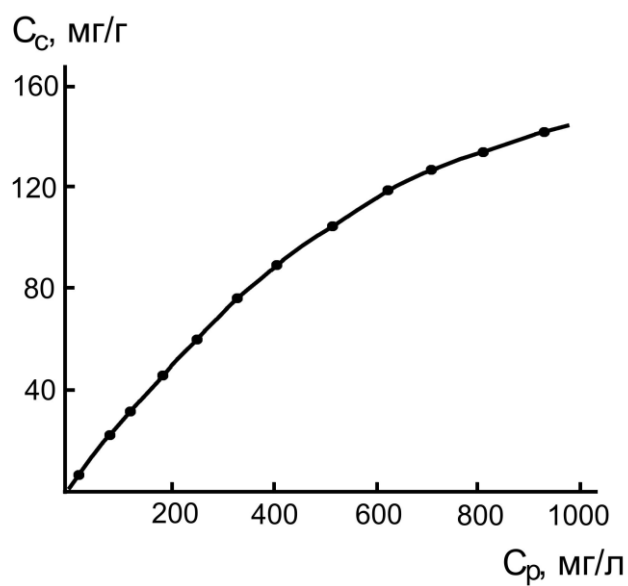


**Рис. 3.** Зависимость коэффициента распределения  $^{133}\text{Ba}$  между водопродной водой и ГЛ от удельного содержания сорбента в растворе.

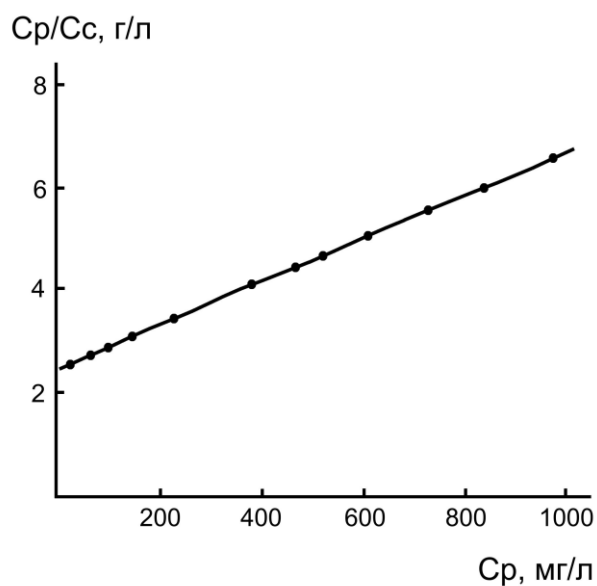
Полученная кривая имеет три характерных участка. На первом участке до содержания сорбента в растворе 3,5 г/л имеет место незначительный рост коэффициента распределения радионуклида (участок близок к прямолинейному). При большей концентрации (второй участок) наблюдается резкий скачок коэффициента распределения  $^{133}\text{Ba}$ . При содержании сорбента 5 г/л кривая выходит на насыщение (третий участок). Полученная зависимость связана с тем, что при малом содержании сорбента в растворе велика конкурентная роль сопутствующих катионов водной фазы в процессе фиксации бария на активных центрах сорбента. При повышенных концентрациях имеет место поглощение как микроколичеств бария, так и макроколичеств сопутствующих катионов твердой фазой, что приводит к увеличению коэффициента распределения радионуклида.

Изотерма сорбции бария ГЛ имеет выпуклый характер по отношению к оси «равновесных» концентраций сорбата в растворе, что указывает на высокое сродство извлекаемого компонента к сорбенту, а следовательно, и на возможность избирательного выделения радионуклида из водных растворов (рис. 4а).





а)



б)

**Рис. 4.** Изотерма сорбции  $^{133}\text{Ba}$  гидролизным лигнином (а) и (б) в линейаризованном виде; жидкая фаза – водопроводная вода.

Формально для обработки результатов исследований с помощью подобной изотермы с целью получения количественных характеристик сорбционной системы может быть использовано уравнение Лэнгмюра

$$\frac{C_p}{C_c} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} B} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_p, \quad (5)$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, мг/л;

$C_C$  – количество сорбированного вещества единицей массы сорбента, мг/г;

$\Gamma_\infty$  – максимальное количество вещества, которое может быть поглощено единицей массы сорбента (мера емкости сорбента), мг/г;

$B$  – параметр, описывающий сорбционный процесс (параметр сорбционного сродства сорбата к сорбенту), л/мг.

Зависимость (5) в координатах  $(C_P/C_C) - C_P$  является уравнением прямой (рис. 4б), котангенс угла наклона которой равен  $\Gamma_\infty$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $C_P/C_C$  равен  $1/(\Gamma_\infty B)$ . Найденные графическим методом величины  $\Gamma_\infty$  и  $B$  составляют 225,3 мг/г (1,64 ммоль/г) и  $1,8 \cdot 10^{-3}$  л/мг (0,24 л/ммоль), соответственно.

Изменение стандартной свободной энергии сорбции ( $-\Delta G^\circ$ ) бария определяли по уравнению

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K, \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,3143 Дж/(К·моль);

$T$  – абсолютная температура, К;

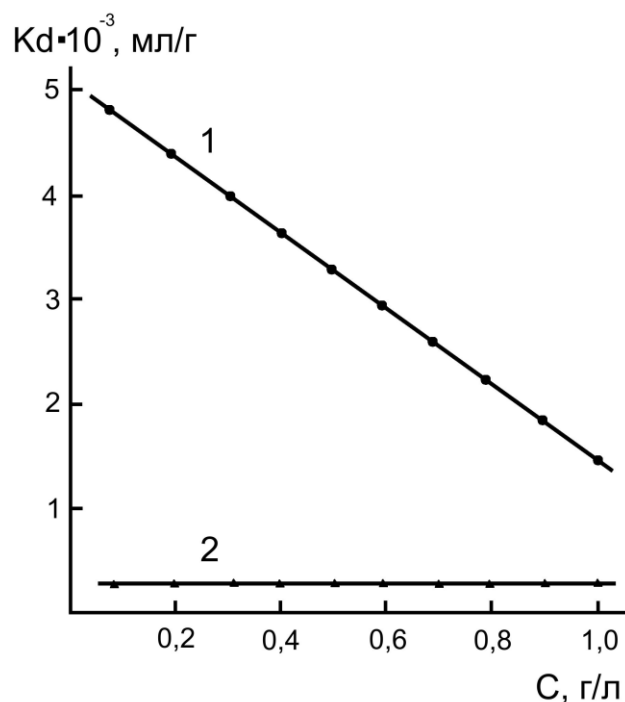
$K$  – константа сорбционного равновесия.

Значения  $K$  определялись как произведение параметра  $B$ , вычисленного по уравнению (5), и активности растворителя в растворе ( $a_{H_2O}$ )

$$K = B a_{H_2O} \quad (7)$$

Для разбавленных растворов можно принять, что мольная доля растворителя (воды) равна 1. Тогда коэффициент активности растворителя также будет равен 1, а значение  $a_{H_2O}$  в уравнении (7) можно заменить на концентрацию воды, равную 55,5 ммоль/л. Для системы барий – водопроводная вода рассчитанная по уравнению (6) величина уменьшения стандартной свободной энергии сорбции составляет 23,5 кДж/моль. Как показали теоретические и экспериментальные данные [5] при  $-\Delta G^\circ$  меньше 16–18 кДж/моль извлекаемое вещество сорбируется неэффективно и применять сорбционный метод для очистки воды нецелесообразно. Полученные результаты по определению  $\Gamma_\infty$ ,  $B$  и  $-\Delta G^\circ$  свидетельствуют о принципиальной возможности применения модифицированного ГЛ для очистки водопроводной воды от  $^{133}\text{Ba}$ .

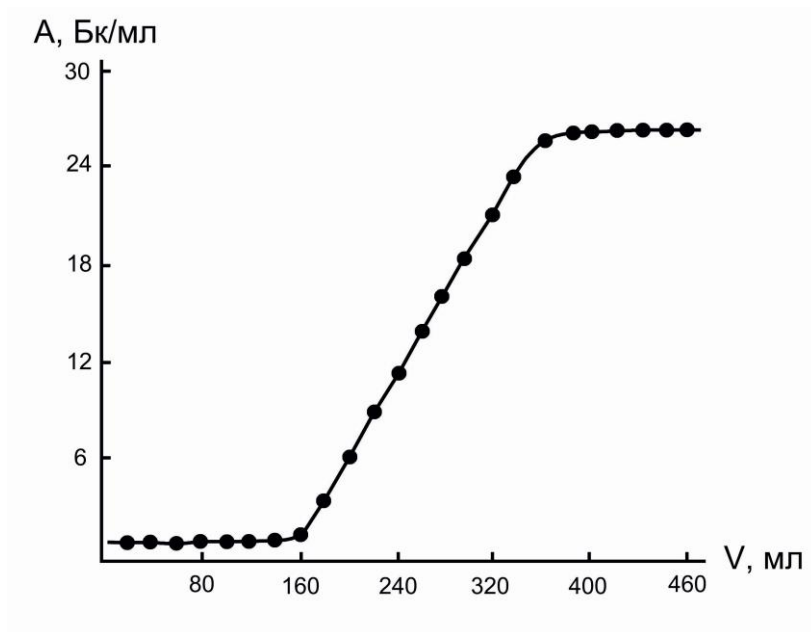
Увеличение солесодержания водной среды приводит в основном к уменьшению коэффициента распределения бария между твердой и жидкой фазами (рис. 5). Опыты проводились при содержании ГЛ в водной фазе 0,1 г/л.



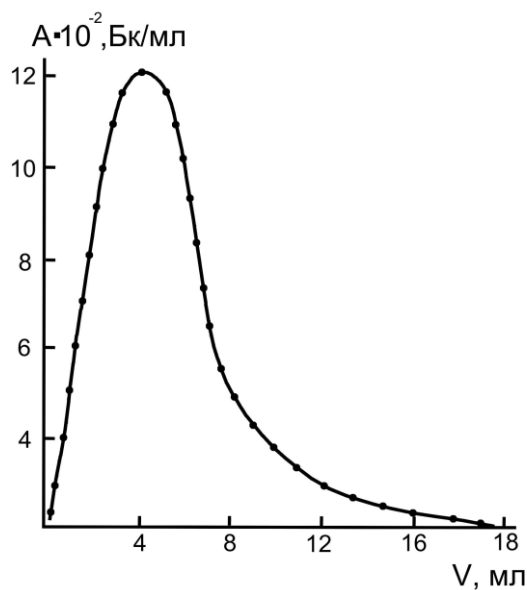
**Рис. 5.** Зависимость коэффициента распределения  $^{133}\text{Ba}$  между твердой и жидкой фазами от концентрации хлорида натрия в растворе: 1 – дистиллированная вода; 2 – водопроводная вода.

Хлорид натрия в большей степени влияет на коэффициент распределения бария в дистиллированной воде, чем в водопроводной воде. Так, коэффициент распределения бария в системе с участием водопроводной воды практически не зависит от концентрации хлорида натрия в растворе, а в случае с дистиллированной водой наблюдается резкое снижение избирательности сорбента в отношении радионуклида. Полученный эффект связан с тем, что ионы щелочноземельных металлов, содержащихся в водопроводной воде, являются конкурентами ионам бария при сорбции гидролизным лигнином. Для уменьшения влияния солей щелочноземельных металлов 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.

Сорбция  $^{133}\text{Ba}$  модифицированным ГЛ в динамических условиях изучена в зависимости от целого ряда факторов: скорости фильтрования, высоты слоя сорбента и фракционного состава гидролизного лигнина. Выходная кривая сорбции бария ГЛ, полученная в оптимальных условиях, приведена на [рис. 6](#).



**Рис. 6.** Выходная кривая сорбции  $^{133}\text{Ba}$  гидролизным лигнином, скорость фильтрования 1,15 мл/мин; фракция гидролизованного лигнина 0,63 ÷ 0,8 мм; толщина слоя сорбента 3 мм.



**Рис. 7.** Десорбция  $^{133}\text{Ba}$  из фазы сорбента раствором соляной кислоты.

Из рис. 6 видно, что пропуск радионуклида в фильтрат имеет место при пропускании 160 мл водопроводной воды. Кривая элюирования  $^{133}\text{Ba}$  из фазы сорбента раствором соляной кислоты приведена на рис. 7. Максимальная объемная активность радионуклида в элюате имеет место при пропускании 4 мл 0,1 М раствора HCl.

Практически полный эффект десорбции  $^{133}\text{Ba}$  наблюдается при пропускании 15 мл 0,1 М раствора HCl.

Полученные данные свидетельствуют о том, что возможно повторное использование отработанного сорбента после процесса элюирования в цикле сорбции радионуклида.

## **Выводы**

Эффективным реагентом для получения модифицированного гидролизного лигнина является гидроксид натрия. В оптимальных условиях сорбции коэффициент распределения  $^{133}\text{Ba}$  между твердой и жидкой фазами имеет порядок  $10^3 \div 10^4$  мл/г. Модифицированный гидролизный лигнин относится к избирательным сорбентам микроколичеств бария.

С уменьшением размера частиц гидролизного лигнина и увеличением интенсивности перемешивания раствора время установления сорбционного равновесия падает.

Максимальное количество бария, которое может быть поглощено единицей массы сорбента (мера емкости сорбента) составляет 225,3 мг/г. Уменьшение стандартной свободной энергии сорбции  $^{133}\text{Ba}$  гидролизным лигнином равно 23,5 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о том, что модифицированный гидролизный лигнин является перспективным сорбентом для извлечения радиоактивного бария из водных объектов.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусев А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
2. Кутергин А.С., Никифоров А.Ф., Воронина А.В., Недобух Т.А. Сорбционная очистка радиоактивно загрязненных вод фильтрующими материалами на основе гранулированного глауконита // Водное хозяйство России. 2010. № 3. С. 75–84.
3. Эпштейн Я.В., Ахмина Е.И., Раскин М.Н. Рациональные направления использования гидролизного лигнина // Химия древесины. 1977. № 6. С. 22–44.

4. Никифоров А.Ф., Астафьева О.В., Лобухина Т.В. Извлечение четвертичных солей аммония из водных растворов сорбцией гидролизным лигнином // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 6. С. 1420–1423.
5. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983. 199 с.
6. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Вып. 1. Киев: Наукова думка, 1971. 336 с.

**Сведения об авторах:**

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры радиохимии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (УрФУ), 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: vupper@rambler.ru

Юрченко Владимир Васильевич, аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды УрФУ, г. Екатеринбург

Воронина Анна Владимировна, к. т. н., доцент кафедры радиохимии УрФУ, г. Екатеринбург

Кутергин Андрей Сергеевич, к. т. н., доцент кафедры радиохимии УрФУ, г. Екатеринбург