

УДК 544.7

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД ФИЛЬТРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТА

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

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

Ключевые слова: сорбенты, радионуклиды цезия и стронция, водопродная вода, технологии очистки воды, гранулирование, глауконит.

В работе рассмотрен разработанный авторами сорбционный метод очистки водных объектов от техногенных радионуклидов с использованием природных неорганических сорбентов. Предложена технологическая схема получения гранулированного глауконита, определены сорбционные и эксплуатационные свойства сорбента, представлены результаты испытаний водоочистного фильтра с загрузкой гранулированным глауконитом.

Современная радиоэкологическая обстановка на территории Уральского региона обусловлена многолетней деятельностью предприятий ядерного топливного цикла, последствиями радиационных аварий и катастроф на производственных объектах, подземных ядерных взрывов и захоронений радиоактивных отходов, накопленных в результате осуществления военных программ. Радиоактивному загрязнению подверглись все компоненты окружающей среды, включая искусственные водохранилища и естественные водоемы в зоне влияния предприятий ядерного топливного цикла. Основными радионуклидами, определяющими радиоактивное загрязнение водных объектов, являются долгоживущие ^{90}Sr и ^{137}Cs . Через грунты дна водоемов радионуклиды с фильтрационными водами поступают в подземный водоносный горизонт, что может привести к выходу радионуклидов на поверхность и загрязнению открытой гидрографической сети [1, 2].

Для исключения или уменьшения радиационного воздействия на население, вызванного загрязнением водоемов, необходимо проведение реабилитационных мероприятий по снижению содержания радионуклидов в их водах. Одним из наиболее перспективных и технологичных является сорбционный метод извлечения радионуклидов из водных сред [3–5]. Узлы сорбционной очистки входят в большинство технологических схем действующих водоочистных сооружений, эффективность работы которых зависит от используемых сорбционных материалов. В работе представлен разработанный авторами сорбционный метод очистки водных объектов от техногенных радионуклидов с использованием природных неорганических сорбентов.

Местный глауконит крупнейшего в Уральском регионе Каринского месторождения, наиболее доступный и представляющий практический интерес, не уступает по специфичности к радионуклидам стронция и цезия другим исследованным алюмосиликатам, однако низкая механическая прочность не позволяет использовать его в качестве фильтрационной загрузки. Для увеличения механической прочности сорбента был применен метод гранулирования со связующим компонентом, в качестве которого использованы золи соединений многовалентных металлов [7].

Предложена технологическая схема получения гранул с организационной структурой, состоящей из трех стадий: подготовка гранулируемой массы, формообразование и конвективная обработка (рис. 1).

Рис. 1. Технологическая схема получения гранулированного алюмосиликатного сорбента.

На стадии подготовки обеспечивается измельчение, гомогенизация и необходимая степень подвижности перерабатываемой массы.

Кварц-глауконитовый концентрат молотый (производитель – ООО «Глауконит»), используемый в качестве исходного сырья, содержит 90 % частиц с размером менее 40 мкм. Объемное соотношение между глауконитовым концентратом и жидкой составляющей ($T:Ж=1,65:1$) было подобрано экспериментально, как обеспечивающее достаточную пластичность и формуемость смеси. Массовое содержание жидкой составляющей (W) поддерживалось на уровне 35–37 %. После добавления связующего компонента масса перемешивалась в течение достаточного для

полной гомогенизации времени (10–15 минут). Степень однородности подготовленной смеси существенно влияет на свойства конечного продукта.

На стадии формообразования изготавливался полуфабрикат, подготовленной массе придавались требуемая форма и размер. Формообразование гранул велось методом экструзии – продавливанием гомогенизированной перерабатываемой массы через фильеры с отверстиями диаметром 1 мм. Этот метод наиболее прост, экономичен, обеспечивает получение достаточно пористых и прочных гранул.

На стадии конвективной обработки проводится сушка полуфабриката и обжиг. Сушка полуфабриката необходима для закрепления его формы и снижения содержания жидкой технологической связки. Обжиг превращает полуфабрикат в готовое изделие. В результате обжига происходит упрочнение и уплотнение изделия. Режим конвективной обработки (температура и продолжительность нагрева) имеет важное значение, т. к. конечный продукт должен быть не только механически прочным, но и обладать достаточно высокой сорбционной способностью.

Выбор температуры конвективной обработки основан на данных термического анализа используемого глауконита. Из литературных источников известно, что для глауконита характерны два эндоэффекта: первый при температуре 100–200 °С, соответствующий потере адсорбированной воды; второй – при температуре 500–700 °С, соответствующий отщеплению конституционной воды. Исходя из этих данных, сушку полуфабриката достаточно проводить при 100 °С в течение 1–2 часов. Высушенный полуфабрикат подвергается дополнительному измельчению и рассеву, чтобы в дальнейшую обработку направить гранулы требуемой фракции. В результате удаления конституционной влаги происходит сжатие межплоскостного пространства, что приводит к уменьшению сорбционной емкости глауконита. Вместе с тем при повышении температуры обжига уменьшается количество обменных групп, обусловленных координационной водой и ОН-группами структуры материала. Поэтому обжиг гранулированного полуфабриката, обеспечивающий механическую прочность гранул, необходимо проводить при температурах близких к интервалу 500–700 °С. Длительность выдержки при обжиге зависит главным образом от конструкции печи и определяется необходимостью выравнивания температуры в объеме рабочего пространства.

Изготовленные гранулы глауконита имеют коричневый цвет и цилиндрическую форму диаметром $(1,0 \pm 0,5)$ мм и длиной 0,5–3 мм.

Установлено, что оптимальным связующим при получении гранулированного сорбента является золь оксигидрата циркония с концентрацией 0,74 моль ZrO_2 /л. Полученные образцы сорбента со связующим обжигались при температуре 600 °С в течение 3 часов. Малотоннажный выпуск золя оксигидрата циркония освоен производственно-научной фирмой «Термоксид» (г. Заречный).

Радиационно-гигиеническая оценка гранулированных образцов проведена по результатам гамма-спектрометрических исследований. Величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов в пробах гранулированного глауконита составила (87 ± 16) Бк/кг, что меньше нормативного значения 370 Бк/кг. По радиационно-гигиеническим параметрам сорбент может быть использован без ограничения.

Сорбция радиоактивных элементов проводилась в статических и динамических условиях. В качестве модельного раствора использовалась водопроводная вода с определенной концентрацией стабильных стронция или цезия и соответствующей «меткой» радиоактивного аналога. В качестве отметчика применялись радионуклиды ^{90}Sr , ^{85}Sr и ^{137}Cs . Сравнение сорбционных свойств сорбентов проводилось по величине равновесных коэффициентов распределения, обменной емкости и времени установления равновесия в системе «раствор-сорбент». Обработку результатов сорбционных экспериментов проводилась с использованием компьютерного пакета Microsoft Excel.

Кинетические зависимости сорбции ^{137}Cs гранулированными и исходным глауконитом (кварц-глауконитовый концентрат фракции 0,2÷0,4 мм) приведены на рис. 2.

Рис. 2. Зависимость сорбции ^{137}Cs глауконитом от времени контакта твердой и жидкой фаз ($m_{\text{сорбента}} = 0,5$ г; $V_{\text{раствора}} = 100$ мл; $[Cs_{\text{стаб}}] = 0,1$ мг Cs/л): 1 – исходный глауконит; 2 – гранулированный глауконит (связующее $[ZrO_2] = 0,74$ моль/л).

Было установлено, что при одинаковой продолжительности контакта фаз образец глауконита гранулированного с оксигидратом циркония достигает большего значения степени сорбции по сравнению с природным аналогом. Для гранулята с оксигидратом циркония (0,74 моль ZrO_2 /л) значение равновесного коэффициента распределения по цезию составляет $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$ и почти на порядок превышает

равновесный коэффициент распределения K_d исходного глауконита и составляет $(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$ мл/г.

При исследовании сорбции ^{90}Sr установлено, что равновесные коэффициенты распределения у гранулированного сорбента и его природного аналога имеют примерно одинаковые значения в границах их доверительных интервалов и составляют $(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^2$ мл/г.

Получены изотермы сорбции цезия и стронция гранулированным сорбентом и исходным глауконитом в координатах « $\lg C_T - \lg C_p$ » (рис. 3). Приведенные зависимости имеют вид изотермы Ленгмюра. В определенной области концентраций устанавливается прямо пропорциональная зависимость между равновесными концентрациями сорбата в фазе сорбента и в фазе раствора (область выполнения закона Генри). При дальнейшем повышении концентрации сорбата в растворе изотермы отклоняются от соответствующих линейных уравнений, происходит постепенное насыщение сорбционных центров. Результаты обработки изотерм представлены в табл. 1.

Рис. 3. Изотермы сорбции цезия глауконитом (время контакта – 7 сут., среда – вода водопроводная, $m_{\text{сорбента}} = 0,02$ г, $V_{\text{раствора}} = 50$ мл): 1 – исходный глауконит; 2 – гранулированный глауконит (связующее $[\text{ZrO}_2] = 0,74$ моль/л).

Таблица 1. Результаты обработки изотерм цезия и стронция гранулированным ($[\text{ZrO}_2] = 0,74$ моль/л) и исходным глауконитом

Вид сорбента	^{90}Sr		^{137}Cs	
	$K_d \cdot 10^{-2}$, мл/г	СОЕ, мг/г	$K_d \cdot 10^{-3}$, мл/г	СОЕ, мг/г
Глауконит исходный	$3,1 \pm 0,5$	$8,7 \pm 1,8$	$2,9 \pm 0,8$	$11,0 \pm 2,0$
Глауконит гранулированный	$2,3 \pm 0,4$	$35,5 \pm 2,9$	$4,7 \pm 1,6$	$18,5 \pm 2,8$

Полученные значения коэффициентов распределения в области Генри по ^{137}Cs и ^{90}Sr согласуются с полученными ранее при исследовании временных зависимостей для данного времени контакта фаз.

Важной характеристикой применимости сорбента является определяемая для исследуемого сорбента рабочая область рН среды. Установлено, что для глауконита

гранулированного с оксигидратом циркония и исходного глауконита рабочая область рН при извлечении ^{137}Cs лежит в интервале от 5,5 до 9,0, то есть области рН, характерной для природных вод. При сорбции ^{90}Sr значимое увеличение K_d начинается при рН более 7,5. Наибольшую специфичность по отношению к стронцию сорбенты проявляют в слабощелочной среде при значении рН=9,5–11,5. При дальнейшем увеличении рН наблюдается резкое снижение сорбционной способности сорбентов.

Аттестация физико-химических и эксплуатационных свойств гранулированных алюмосиликатных сорбентов проводилась по разработанным и утвержденным на государственном уровне методикам исследования местных зернистых материалов на предмет их пригодности для загрузки фильтров водоочистных станций [8]. Гранулированный глауконит (0,74 моль $\text{ZrO}_2/\text{л}$) имеет следующие характеристики: межзерновая пористость 70,3 % (норма > 40 %), плотность 2,97 г/см³ (норма > 1,5 г/см³), измельчаемость 0,13 % (норма < 4 %), истираемость 0,2 % (норма < 0,5 %), условная механическая прочность 1 % (норма < 1 %). Таким образом, полученный гранулированный сорбент соответствует показателям зернистых материалов для загрузки фильтров.

Химическая стойкость фильтрующих материалов определялась в кислой (HCl, рН=2,3), щелочной (NaOH, рН=11,5), нейтральной (NaCl) средах и водопроводной воде. Устанавливался прирост величин: сухой остаток (норма < 20 мг/л), окисляемость (норма < 10 мг/л) и содержание SiO_2 (норма < 10 мг/л). Глауконит гранулированный с оксигидратом циркония 0,74 моль $\text{ZrO}_2/\text{л}$ во всех средах дает прирост исследуемых показателей ниже нормируемого.

Представлены результаты испытаний модели водоочистного фильтра с загрузкой гранулированным сорбентом. Испытания проводились в динамических условиях, моделирующих возможные условия применения фильтрующего материала. В качестве модели фильтра использовалась стеклянная колонка. Скорость фильтрации принята равной 10–12 колоночных объемов (к.о.) в час, что соответствует примерно 1 мл/мин•см². В качестве исследуемого раствора использовалась водопроводная вода, в которую добавлялся извлекаемый компонент. На основании результатов предварительных исследований для проведения ресурсных испытаний был выбран сорбент из кварц-глауконитового концентрата, гранулированный с золей оксигидрата циркония концентрацией 0,74 моль $\text{ZrO}_2/\text{л}$. При проведении испытаний контролировалась степень извлечения исследуемого компонента и рассчитывался коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$), показывающий во сколько раз уменьшилась концентрация

компонента после очистки воды. Критерием удовлетворительной оценки работы фильтра принято достижение коэффициентом очистки питьевой воды величины не менее 10. Экспериментальное определение ресурса фильтра проводилось по объему (числу к.о.) профильтрованной жидкости. Результаты испытаний сорбентов представлены в табл. 2.

Анализ результатов ресурсных испытаний показал, что гранулированный глауконит пригоден для очистки питьевой воды от радионуклидов стронция и цезия.

При условии, что загрузка фильтрующим материалом фильтра для очистки питьевой воды составляет по объему порядка 1 дм³, а коэффициент очистки составляет не менее 10, то ресурс такого фильтра равен: по стронцию около 1 м³; по цезию не менее 7–10 м³. Динамическая обменная емкость по цезию при пропускании около 7000 к.о. раствора осталась не реализована, проскок не превысил 1 %.

Таблица 2. Результаты испытаний модели фильтра по радионуклидам

<i>Стронций</i>			<i>Цезий</i>		
<i>Пропущенный объем воды, к.о.</i>	<i>Степень извлечения, S_i</i>	<i>Коэффициент очистки, K_{оч}</i>	<i>Пропущенный объем воды, к.о.</i>	<i>Степень извлечения, S_i</i>	<i>Коэффициент очистки, K_{оч}</i>
10	0,99	119	10	0,99	345
126	0,95	20	732	0,99	345
208	0,92	12	1457	0,99	130
319	0,90	10	2246	0,99	130
462	0,91	12	3007	0,99	138
605	0,91	12	3725	0,99	103
712	0,92	13	4511	0,99	103
798	0,90	12	5164	0,99	111
941	0,92	15	5725	0,99	109
1041	0,91	13	6521	0,99	105
1109	0,79	6	7225	0,99	100
1180	0,55	–	–	–	–

Достигнутая динамическая обменная емкость у гранулированного глауконита составила 11,6 мг Cs/г сорбента, динамический коэффициент распределения цезия – 1,2 · 10⁴ мл/г. Динамическая обменная емкость по стронцию – 17,72 мг/г, динамический коэффициент распределения стронция – 1,98 · 10³ мл/г. Наблюдаемое в данном случае превышение динамических сорбционных характеристик по сравнению с характеристиками в статике связано, по всей вероятности, с дополнительным

сорбционным действием гидроксида железа, который при фильтровании водопроводной воды скапливается в межзерновых порах загрузки.

Выводы

Предложен сорбционный метод очистки водных объектов от техногенных радионуклидов с использованием природных неорганических сорбентов.

Разработана технология гранулирования природных алюмосиликатных минералов с использованием в качестве связующих компонентов золь соединений многовалентных металлов. Синтезированы гранулированные сорбенты с использованием в качестве связующего золь оксигидрата циркония, механическая прочность которых достаточна для использования их в качестве зернистой загрузки водоочистных фильтров.

Определены физико-химические и эксплуатационные характеристики гранулированных материалов. Показано, что гранулирование улучшает прочностные и фильтрационные характеристики природных сорбентов. Приобретенная при гранулировании химическая стойкость позволяет использовать полученные материалы при очистке природных и сточных вод.

Исследовано влияние процесса гранулирования на сорбционные свойства полученных сорбентов. Установлено, что глауконит гранулированный с золом оксигидрата циркония концентрацией 0,74 моль ZrO_2 /л сочетает достаточно высокую специфичность и к ^{137}Cs и к ^{90}Sr , а достигнутые статические обменные емкости по цезию и стронцию выше, чем у исходного глауконита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уткин В.И., Чеботина М.Я., Евстигнеев А.В. Радиоактивные беды Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 93 с.
2. Пивоваров Ю.П., Михеев В.П. Радиационная экология. М.: Академия. 2004. 240 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
4. Никифоров А.Ф., Свиридов А.В., Лобухина Т.В., Сарапулова Т.В., Заварзина А.М. Концентрирование радионуклидов из природных вод тонкодисперсными алюмосиликатными сорбентами // Водное хозяйство России. Проблемы. Технологии. Управление. 2008. № 3. С. 71–79.

5. 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 опал-кристобалитовых пород // Водное хозяйство России. Проблемы. Технологии. Управление. 2006. № 4. С. 41–50.
6. Кутергин А.С, Кутергина И.Н. Применение метода гранулирования для получения новых алюмосиликатных сорбентов. // Вестник УГТУ-УПИ №5 (35), Современные технологии: проблемы и решения: Сб. научных трудов: в 2 ч. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2004. Ч 1. С. 126- 132.
7. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Кутергин А.С., Кутергина И.Н. Исследование влияния модифицирования на сорбционные свойства гранулированных алюмосиликатов //Вестник УГТУ-УПИ №17 (47). Радиохимия. Труды II Уральской конф-ции. Сб. научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2004. С.60–64.
8. Инструкция по применению местных зернистых материалов в водоочистных фильтрах / АКХ им. К.Д. Панфилова, Минжилкомхоза РСФСР, НИИКВОВ. М.: Стройиздат, 1987. 32 с.

Сведения об авторах:

Кутергин Андрей Сергеевич, к. т. н., доцент кафедры радиохимии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; vupper@rambler.ru;

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: vupper@rambler.ru;

Воронина Анна Владимировна, к. т. н., доцент кафедры радиохимии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, vupper@rambler.ru;

Недобух Татьяна Алексеевна, к. т. н., доцент кафедры радиохимии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, vupper@rambler.ru.