

На правах рукописи

Ястребинский Роман Николаевич

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТРИЦ
АЛКИЛСИЛИКОНАТАМИ НАТРИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Специальность 01.04.07 – “Физика конденсированного состояния”

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Белгород 2001 г.

Работа выполнена в Белгородской государственной технологической академии строительных материалов

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,
Заслуженный изобретатель РФ,
В.И. Павленко.

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
профессор **И.М. Неклюдов;**

кандидат физико-математических
наук **А.Я. Колпаков.**

Ведущая организация – Курская АЭС концерна
“Росэнергоатом” Минатома РФ.

Защита состоится “12” НОВАБРЯ 2001 г в 12 часов на заседании специализированного совета К 212.015 03 при Белгородском государственном университете. Отзывы, заверенные гербовой печатью, высылать по адресу: 308007, г. Белгород, ул. Студенческая, 12, БелГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного университета.

Автореферат разослан “10” ОКТАБРЯ 2001г

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор физико-математических наук



Н.А. Чеканов

2001-А
11734

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. До последнего времени основное внимание в большинстве работ рассматриваемого направления уделялось твердому веществу – носителю. Модифицирование проводилось с целью изменения в нужную сторону свойств поверхности; оно ставило своей задачей достижение заданных физико-химических, механических или иных свойств твердого тела. При этом природа модификатора играла второстепенную роль. В данной работе определяющую роль в системе “вещество на носителе” играет нанесенный модификатор. Фиксацию на поверхности носителя химических соединений, находящихся в жидкой фазе, проводили с целью получения материала, сорбционные свойства которого преимущественно определяются природой фиксируемого соединения.

Сорбенты, полученные на основе железооксидных систем могут найти широкое применение в различных областях современной техники и технологии благодаря наличию у них комплекса специализированных свойств.

Наибольшую актуальность разработка подобных сорбентов имеет для ядерной энергетики. При эксплуатации атомных энергетических установок образуются жидкие радиоактивные отходы, что вызывает серьезную проблему их переработки и утилизации. Используемые для очистки сточных вод АЭС сорбенты на основе ионообменных смол и активированных углей имеют низкие прочностные и термические характеристики. Кроме того, они не обладают радиационно-защитным эффектом, и после отработки становятся источниками радиоактивного излучения, что вызывает проблемы их утилизации и захоронения. В этом направлении наиболее перспективны и технологичны модифицированные железорудные сорбенты, обеспечивающие эффективный радиационно-защитный экран для фотонного излучения. Это позволит снизить радиационный фон “отработанных” сорбентов. Используемые модифицированные железорудные сорбенты обладают высокими химической и радиационной стойкостью, термостабильностью, механической прочностью и скоростью массообмена.

Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы РФ “Обращение с радиоактивными отходами и отработавшими ядерными материалами, их утилизация и захоронение на 1996-2005 годы”; межвузовской НТП “Конверсия и высокие технологии на 1998-2000 г.г.” и единого заказа-наряда Минобразования РФ “Моделирование экологически безопасных и безотходных технологий и процессов очистки и переработки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, иловых осадков и твердых отходов”.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка научных основ синтеза и исследование свойств высокоэффективных железорудных модифицированных сорбентов радионуклидов из водных сред.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

ИЗЦ
ИБЛК
С.Петербург
09 2001 г. 470

- Теоретическое обоснование выбора модификаторов для улучшения сорбционных характеристик железооксидных систем, их модификация и изучение физико-химических характеристик для регулирования свойств систем.

- Изучение структуры модификационных конденсированных оболочек сорбентов.

- Исследование процессов сорбции радионуклидов из водных сред с целью определения сорбционных характеристик сорбентов.

- Исследование радиационных свойств железорудных сорбентов при воздействии на них высокоэнергетических фотонно-корпускулярных пучков и определение физических констант радиационной защиты сорбентов.

- Исследование эксплуатационных характеристик разработанных модифицированных железооксидных сорбентов и их практическое применение в атомной энергетике.

Научная новизна. Впервые разработаны научные основы синтеза сорбентов радионуклидов, отличающихся тем, что в качестве основного носителя использована железооксидная матрица, обладающая радиационно-защитным эффектом.

Обоснована принципиальная возможность использования алюмоэтилсиликатов натрия в качестве модификаторов высокодисперсных оксидов железа, с целью увеличения их сорбционной активности к радиоизотопам одновалентных металлов.

Выявлены механизмы взаимодействия алкилсиликатов натрия с поверхностью оксидов железа в водных растворах.

Установлены механизмы сорбции радионуклидов ^{137}Cs из водных растворов на модифицированных железооксидных сорбентах с различным валентно-координационным состоянием атомов железа.

Методом Монте-Карло промоделированы процессы прохождения пучков быстрых электронов ($E=6 \text{ МэВ}$) и γ -излучений в широком энергетическом спектре ($E=0.01-2.10 \text{ МэВ}$) в модифицированных железооксидных системах.

Новизна полученных результатов подтверждена двумя патентами РФ на изобретения.

Практическая значимость работы. Разработаны и апробированы в промышленности рекомендации по технологии получения высокоэффективных сорбентов радионуклидов из сточных вод АЭС с РБМК-1000 обладающих радиационно-защитным эффектом и имеющих высокую термическую и гидротехническую стабильность.

Результаты работы апробированы на Курской АЭС концерна “Росэнергоатом” Министерства атомной энергетики РФ.

Разработана техническая документация (технологический регламент и рабочий проект) и внедрена в производство флотационно-фильтрационная установка очистки сточных вод Курской АЭС.

Подготовлено учебно-методическое пособие по радиационно-защитным сорбентам для студентов, обучающихся по специальности 25.09 (технология материалов современной энергетики).

Апробация работы. Результаты научной работы были представлены на следующих конференциях, совещаниях, выставках и семинарах

8-м Международном совещании “Радиационная физика твердого тела” (Севастополь Украина 1998г.); Международной конференции “Экологические проблемы удаления, переработки и использования вторичного сырья” (Лозанна Швейцария 1998г.); Международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (Кемерово 1998г.); Международной научно-технической конференции “Экология средних и малых городов” (Великий Устюг. 1998г.); Первой Региональной Северо-западной Экологической Школы-семинара “Ноосфера” (С.-Петербург 1998г.); Научно-практической конференции “Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XXI века” (Белгород 1998г.); 8-й Международной выставке “Здравоохранение-98” (Москва 1998г.); Научно-технической конференции “Материалы и изделия из них под воздействием различных видов энергии” (Москва. 1999г.); Научно-практической Международной конференции “Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века (Белгород. 2000г).

Обоснованность и достоверность результатов исследований обусловлена использованием современных инструментальных физических и химических методов исследований (РФА, ДТА, ЯГР, ИК-спектроскопией, гамма-спектрального и радиоизотопного методов) Большой комплекс исследований выполнен в аккредитованной в Госстандарте РФ лаборатории радиационного контроля «Спектр» (аттестат аккредитации № 41143-96) Результаты работы подтверждены промышленными испытаниями на Курской АЭС

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 12 печатных работах. Получены 2 патента РФ № 2156224 и № 2172297.

На защиту выносятся:

- Теоретическое обоснование возможности модификации железорудных матриц для селективного извлечения из водных сред радиоизотопов одновалентных металлов, в частности радиоизотопов ^{137}Cs .
- Механизмы сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из водных растворов на модифицированных железорудных сорбентах.
- Результаты теоретических и экспериментальных исследований взаимодействия высокоэнергетических излучений (пучков быстрых электронов и γ -излучения) с модифицированными железоксидными системами.
- Стабильность конденсированных органосилоксановых пленок на железоксидных сорбентах.

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит 202 страницы и включает 68 рисунков, 39 таблиц и 153 литературных источника. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан критический анализ состояния проблемы модифицирования поверхности природных минеральных сорбентов, а также очистки сточных вод АЭС от радионуклидов.

Рассмотрены основные методы модифицирования природных минеральных сорбентов, среди которых наибольшую популярность приобрели метод поверхностной сборки и молекулярное наслаивание. Показана определяющая роль модификатора в системе “вещество на носителе” для достижения заданных физико-химических и механических свойств твердого тела.

В настоящее время наибольший интерес представляет не только синтез сорбентов, обладающих специализированными свойствами, но и углубленное изучение процессов, протекающих на поверхности модифицированных минералов, состояния привитых соединений, выявление тонкого механизма связывания различных соединений и создание методов целенаправленного изменения структуры привитого слоя и связанных с ней свойств модифицированных сорбентов.

Приведена характеристика жидких радиоактивных отходов (ЖРО) АЭС РАО среднего уровня активности, представлены в основном радионуклидами продуктов деления урана – ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr .

Анализируются традиционные методы очистки жидких РАО от радионуклидов. При очистке сточных вод АЭС используют в основном термические, сорбционные и мембранные технологии. Наибольшее распространение в промышленности в качестве сорбентов получили сульфогли и ионообменные смолы (КУ-2-8, АВ-17-8, АН-2ФН). Однако они имеют низкие прочностные и термические характеристики, что особенно опасно в условиях аварийных ситуаций на атомных станциях. За рубежом используются сорбенты на органической полимерной основе типа “Био-Рекс” (США), “Вофатит” (Германия); “Зео-Карб” (Англия), “Имак” (Голландия); “Аллазион” (Франция), “Дианон” (Япония). Синтетические органические сорбенты недостаточно устойчивы к воздействию излучения: при дозе излучения выше 10^6 Гр происходит разрушение сорбента, обуславливающее значительное уменьшение емкости, что ограничивает область их использования.

При достаточно высоком уровне научных и практических исследований в области создания высокоэффективных сорбционных технологий и утилизации отработанных радиоактивных сорбентов, до сих пор не проводились исследования по получению сорбционных материалов, обладающих эффектом радиационной защиты. Анализ отечественной и зарубежной литературы свидетель-

ствуем о нерешенности общих подходов к созданию подобных радиационно-защитных сорбентов радионуклидов, что, безусловно, тормозит прогрессу в данной области.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования и дана характеристика используемого сырья и материалов. Исходным сырьем для получения сорбентов являлись высокодисперсные обогащенные железорудные концентраты КМА, представленные различными формами оксидов железа – магнетитом и гематитом. Магнетит представлен железорудным концентратом Лебединского ГОКа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), гематит – железорудными концентратами Яковлевского рудника (Fe_2O_3) и Шемяковского рудника ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – со структурой мартита). Модификаторами служили водорастворимые кремнийорганические соединения – этилсиликонат натрия (ЭСН) – ГЖ-10 и алюмоэтилсиликонат натрия (АЭСН), с различным соотношением $\text{Si} : \text{Al}$. Кроме того, в работе использованы природный тонкодисперсный мел и кварцевые пески Лебединского ГОКа. В качестве модификаторов кварцевого песка применялись синтетические жирные кислоты (СЖК) мыловаренной фракции C_{17} – C_{20} .

Дана характеристика используемых в работе методов исследования. Методы исследования включают практически все приемы изучения следующих процессов: модифицирование поверхности минеральных сорбентов; сорбции радионуклидов из водных сред; механизма и кинетики взаимодействия высокоэнергетических пучков различной физической природы на структуру и свойства поверхностных слоев сорбентов; эксплуатационной устойчивости синтезированных сорбентов, которые основаны на исследовании физико-химических, структурно-механических, реологических и физических свойств сорбционных материалов. Выполнен широкий спектр анализов структуры и свойств разработанных сорбентов с помощью современных физико-химических методов исследования, включающих РФА, рентгеноструктурный методы, ДТА, УФ-, ИК-, электронную, ЯПР- и γ - спектроскопию, спектрофотометрию, потенциометрию и др. Методом Монте-Карло промоделированы процессы прохождения пучков быстрых электронов и фотонного излучения в железооксидных системах.

Испытания проведены на метрологически аттестованном оборудовании по стандартным и специальным методикам. Ядерно-физические исследования выполнены в аккредитованной в Госстандарте РФ лаборатории радиационного контроля “Спектр” БелГТАСМ.

В третьей главе изложены теоретические и технологические особенности модификации природных железорудных минералов с целью повышения их сорбционной активности по отношению к радионуклидам, а также физико-химические свойства разработанных сорбционных материалов.

Исследована адсорбция ЭСН на различных формах оксидов железа: магнетите, гематите и мартите из водного раствора с целью сорбционной активации их поверхности. Изотермы адсорбции ЭСН железорудными концентратами указывают на полимолекулярный характер.

Для определения адсорбции ЭСН в монослой проведена активация поверхности железорудных концентратов ионами Ca^{2+} . Зависимость электрокинетического потенциала (ξ) поверхности от адсорбции Γ_{∞} позволяет определить как Γ_x так и получить представление о характере адсорбционных взаимодействий на активированной поверхности оксидов железа: в первом монослое осуществляется хемосорбция путем формирования связей $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, вызывающая резкий сдвиг ξ -потенциала в отрицательную сторону, в последующих слоях – молекулярная адсорбция. Точка излома ξ -потенциала на кривой зависимости $\xi=f(\Gamma)$ соответствует завершению формирования адсорбционного монослоя, емкость которого для магнетита, гематита и мартита составляет, соответственно, 9,5 мг/г, 11,5 мг/г, 14,5 мг/г.

Установлены механизмы взаимодействия кремнийорганических модификаторов с поверхностью железорудных концентратов: взаимодействие ЭСН за счет гидроксильных групп поверхности концентратов; за счет свободных силанольных групп модификатора и ионами Ca^{2+} двойного электрического слоя (в случае предварительной активации оксидов железа); образование водородных связей между ОН-группами полисилоксановой цепи модификатора и атомами кислорода поверхности железорудных концентратов.

Проведена достройка кристаллической решетки железорудных концентратов ионами Fe^{3+} по методу молекулярного наслаивания. В результате поверхность железорудных концентратов приобретает дополнительные активные центры в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, что увеличивает ξ -потенциал магнетита до $-33,2$ мВ, гематита до $-30,5$ мВ и мартита до $-27,0$ мВ. Активация железорудных концентратов ионами Fe^{3+} обеспечивает хемосорбционное взаимодействие молекул ЭСН с гидроксогруппами поверхности концентратов за счет образования связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}^+-\text{O}-\text{Si}\equiv$. В результате адсорбции ЭСН и поликонденсационных процессов на поверхности железоксидной матрицы формируется пространственно-сетчатая адсорбционная оболочка, содержащая натриевые группировки $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$, способные к ионному обмену в водных растворах.

Исследована адсорбция алюмоэтилсиликоната натрия на поверхности железорудных концентратов из водных растворов, которая имеет более упорядоченный характер. Введение алюминия в ЭСН приводит к изменению структуры (превращению линейных молекул ЭСН в разветвленные) и создает возможность взаимодействия модификатора с отрицательно заряженными участками поверхности железорудных концентратов, что способствует более прочному закреплению оболочки модификатора.

АЭСН более энергично сорбируется поверхностью железорудных концентратов: емкость монослоя АЭСН-3 ($\text{Si}/\text{Al}=3$), равна для магнетита 19,5 мг/г, для гематита 17 мг/г, для мартита 18,5 мг/г. Установлена определяющая роль атомов кислорода поверхности концентратов во взаимодействии с положительными атомами алюминия в структуре АЭСН. Поверхностная плотность прививки АЭСН-3 составляет для магнетита $0,874 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г, для гематита $0,762 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г, для мартита $0,778 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г, при толщине слоя модификатора, соответственно, 5,44; 5,17 и 5,37 нм.

Установлено, что образование химических связей АЭСН с железорудными концентратами и межмолекулярная поликонденсация вызывает уплотнение адсорбционного слоя как в направлении к поверхности железооксидных частиц, так и в направлении вдоль поверхности адсорбента. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что в результате модификации происходит увеличение параметров элементарной ячейки оксидов железа (табл.1).

Исследование структурных характеристик железорудных концентратов показало, что в результате модификации наблюдается закономерное уменьшение удельной поверхности и плотности сорбентов. Присутствие полисилоксановой оболочки на поверхности железорудных концентратов приводит к увеличению их механических характеристик: микротвердость сорбентов растет в ряду мартит < гематит < магнетит.

Полученные результаты дают возможность по-новому подойти к решению проблемы создания новых типов высокоэффективных сорбционных материалов на основе железооксидного минерального сырья с хемосорбированной оболочкой из органосиликоната натрия.

Таблица 1
Рентгеноструктурные параметры железорудных концентратов до и после модификации

Концентрат	Параметры кристаллической ячейки		
	$a \times 10^{-10}$, м	$c \times 10^{-10}$, м	V^{30} , м
Магнетит	8,27	—	565,61
Модифицированный магнетит (hKl=8·0·0)	8,39	—	590,59
Гематит	4,96	13,72	337,53
Модифицированный гематит (hKl=2·1·1·0)	5,04	13,75	349,27
Мартит	4,86	13,70	323,58
Модифицированный мартит (hKl=2·1·1·0)	4,94	13,76	335,8

В четвертой главе рассмотрены механизмы сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из водных сред на различных железорудных сорбентах. Определены оптимальные технологические режимы модификации.

Установлен физический характер сорбции ионов Cs^+ из водных растворов на различных формах природных железорудных концентратов. Уменьшение дисперсности концентратов приводит к увеличению скорости установления сорбционного равновесия (при дисперсности менее 50 мкм равновесие устанавливается за 10-20 мин). Увеличение кислотности среды снижает сорбцию ионов Cs^+ (снижение pH с 10 до 4 уменьшает степень сорбции более чем на 80%).

Установлена зависимость сорбционных процессов от электроповерхностных свойств железорудных концентратов. Сорбционная активность увеличивается в ряду: гематит < мартит < магнетит. Более высокая сорбция ионов Cs^+ на магнетите обусловлена высоким электрическим зарядом его поверхности, что

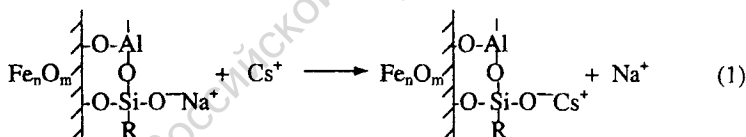
особенно выражено в щелочной среде вследствие наличия в растворе потенциалопределяющих ионов OH^- . Кроме того, положительную роль оказывает шпинелидная структура магнетита, в котором атомы железа находятся в различном валентно-координационном состоянии. Высокие сорбционные характеристики мартита в кислой среде обусловлены электродонорными способностями гидроксильных групп. Адсорбция ионов Cs^+ вызывает смещение ξ -потенциала железорудных концентратов в положительную сторону.

Сорбционная емкость мелкодисперсных железорудных концентратов по ионам Cs^+ в кислой и нейтральной средах увеличивается в ряду: гематит < магнетит < мартит, а в щелочной среде в ряду мартит < гематит < магнетит.

Модификация железорудных концентратов алкилсиликонатами натрия (ЭСН) способствует резкому увеличению сорбции ионов Cs^+ из водных растворов. Введение алюминия в силоксановую цепь ЭСН при атомном соотношении $\text{Si}:\text{Al}=3:1$ увеличивает сорбционные характеристики железорудных концентратов по Cs^+ на 2,5-3% при меньшем удельном расходе модификатора: степень сорбции на модифицированных АЭСН-3 магнетите, составляет 97,0%, на гематите и мартите, соответственно, 95,0% и 94,5%. При этом сорбция Cs^+ слабо зависит от кислотности среды и постоянна в интервале $\text{pH}=2-12$.

Показано преимущество суспензионного метода модификации перед диспергационным, где расход модификатора больше. Сорбция ионов Cs^+ с АЭСН-модификатором увеличивается в ряду: мартит < гематит < магнетит.

Сорбция ионов Cs^+ из водных растворов на поверхности модифицированных железорудных концентратов обусловлена обменом с ионами Na^+ полисилоксановой оболочки поверхности концентратов по схеме:



Вероятность протекания ионообменного механизма подтверждается ИК-спектроскопией. В результате ионного обмена согласно схеме 1 происходит сдвиг полосы при 460 см^{-1} , отвечающей катионам Na^+ в область валентных колебаний при 445 см^{-1} (соответствует ионам Cs^+).

В результате модификации железорудных концентратов скорость сорбции увеличивается в 10-20 раз и составляет 2-6 мин. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) для модифицированного АЭСН-3 магнетита равна, соответственно, 3,94 мэкв/г и 7,02 мэкв/г, для модифицированного гематита 3,84 мэкв/г и 6,71 мэкв/г, для модифицированного мартита 3,84 мэкв/г и 6,18 мэкв/г. При этом скорость фильтрования составляет 2,9 м/час на магнетите и гематите и 2,16 м/час на мартите.

Определены оптимальные температурные режимы модификации железорудных концентратов. Процессы поликонденсации адсорбированного АЭСН-3 протекают и завершаются значительно быстрее, чем в случае ЭСН. Установлена природа каталитических процессов, протекающих в АЭСН-оболочках на поверхности железорудных концентратов.

Присутствие ионов Sr^{2+} снижает сорбцию ионов Cs^+ из водного раствора на модифицированных железорудных концентратах. Ионы Sr^{2+} при их высокой концентрации сами способны участвовать в ионном обмене $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$.

Десорбция ионов Cs^+ с поверхности модифицированных железорудных концентратов значительно меньше, чем с поверхности немодифицированных концентратов. Обработка модифицированного магнетита при 450°C в течение 2-х часов снижает десорбцию Cs^+ до 2%, что вызвано образованием тетрагональной симметрии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Сравнительная характеристика модифицированных железорудных концентратов и применяемого в промышленности катионита марки КУ-2 показала, что они имеют сопоставимые обменные емкости. Однако сорбция и скорость установления сорбционного равновесия на КУ-2 ниже, что определяет преимущество модифицированных железорудных концентратов.

Результаты очистки водных растворов от радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs аналогичны результатам очистки модельных растворов, содержащих Cs^+ и Sr^{2+} . Степень очистки водных растворов от ^{137}Cs на модифицированных магнетите, гематите и мартите составляет, соответственно, 96,4; 95,1 и 94,2 % (за один цикл).

Полученные данные свидетельствуют о высоких сорбционных характеристиках модифицированных железорудных концентратов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , что определяет возможность их использования в технологическом цикле очистки воды от радионуклидов.

В пятой главе рассмотрены особенности и механизмы взаимодействия высокоэнергетических потоков различной физической природы с радиационно-защитными модифицированными железорудными сорбентами.

При облучении модифицированного магнетита быстрыми электронами различной энергии одинаковая доза достигается на глубине, которая в приближении прямо пропорциональна энергии электронов в области 0,2-1,2 МэВ. Наблюдается экстремальный характер распределения поглощенной дозы по толщине железорудного материала (рис.1). Для пучка электронов с энергией 0,66-1,2 МэВ полоса максимума уширяется и охватывает более глубокие слои магнетита. Появление максимума связано с развитием процесса ионизации в массе материала, вызываемого падающими электронами и повышением плотности ионизации среды за счет обратного рассеяния вторичных электронов на больших глубинах. Спад на кривой распределения объясняется поглощением и рассеянием электронов.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретически рассчитанными по методу Монте-Карло. Анализ коэффициентов отражения и поглощения электронов показал, что в широком энергетическом спектре электронов 89-98 % энергетических частиц приходится на поглощение в железооксидной матрице.

Исследовано влияние пучка быстрых электронов с $E=6,2$ МэВ при флюенсе 10^{18} эл/см² на железооксидные сорбенты на основе модифицированного АЭСН-3 магнетита и гематита. Методами ЯГР-спектроскопии выявлено изменение валентно-координационной структуры гематитовой и магнетитовой фаз в

железооксидных сорбентах, подвергнутых воздействию быстрых электронов. В спектрах ЯГР возникают "парамагнитные" дуплеты, свидетельствующие о переходе докластерных образований к магнитоупорядоченным кластерам с характерным для них косвенным обменным взаимодействием между ионами железа. Происходит интенсивная структурная перестройка атомов железа, приводящая к разупорядочению (аморфизации) кристаллов оксида железа. Гематитовая фаза переходит в магнетитовую с преобладанием ионов Fe^{3+} в $[\text{FeO}_4]$ -координации, упорядочением магнитной фазы ($\chi > 4 \cdot 10^{-3}$) и образованием антиферромагнитного состояния магнитных диполей. При облучении магнетитовой фазы в модифицированном магнетите образуется восстановленная фаза типа вюститита FeO , в котором ионы Fe^{2+} располагаются в $[\text{FeO}_6]$ -координации с сильно искаженной структурой. Предложены схемы фазовых и структурных перестроек атомов железа в исследованных железооксидных сорбентах в зависимости от поглощенных доз. Полученные данные ЯГР-спектроскопии дополняются и согласуются с исследованиями магнитных свойств сорбентов. С увеличением дозовой нагрузки на модифицированном гематите величина магнитной восприимчивости резко возрастает. В спектре ЯГР образуются сверхтонкие магнитные структуры (СТС) характерные для Fe_3O_4 . В магнетитовой матрице с увеличением поглощенной дозы электронного потока χ заметно снижается. При этом создаются "самостоятельные" макрогруппировки парамагнитных ионов модификаторов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ и $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ -групп.

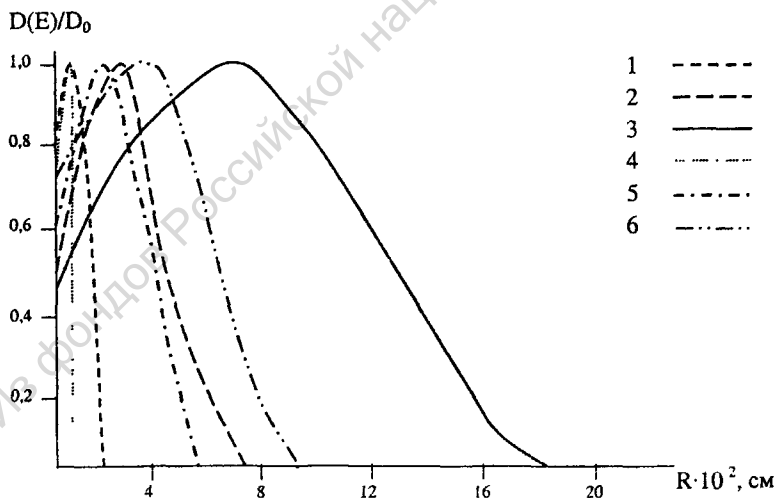


Рис 1. Распределение поглощенной дозы по глубине модифицированного магнетита (1-3) и стали (4-6) для быстрых электронов с $E=0,2-1,2$ МэВ: 1 - 0,2; 2 - 0,66; 3 - 1,2; 4 - 0,2; 5 - 1,0; 6 - 1,2 МэВ.

Изучены радиационно-защитные свойства модифицированных железооксидных сорбентов. Рассмотрены две задачи использования разработанных ма-

териалов: создание защитных экранов; сорбция радионуклидов и их упаковка внутри железооксидной матрицы путем брикетирования

Прохождение γ -квантов от источников через защитный экран моделировалось методом Монте-Карло. Физическая модель процессов и константное обеспечение позволили провести расчеты для энергий фотонов от 0,01 до 1,5 МэВ. Для материалов на основе модифицированного магнетита и стали рассчитаны линейные и массовые коэффициенты ослабления процессов γ -излучений. Приведены расчеты интегральных характеристик радиационно-защитных свойств железооксидных сорбентов и представлены системные данные по факторам накопления, отражения (альbedo) и пропускания для двух типов моделей: мононаправленный однородный источник, нормально падающего на плоский защитный экран и точечный изотропный источник в бесконечной среде. Полученные данные позволяют проводить количественное сравнение различных образцов материалов при решении практических задач радиационной защиты (рис.2). Полученные системные данные оформлены в виде таблиц международного стандарта.

Установлено, что с увеличением толщины защитного экрана (или длины свободного пробега фотона – ДСП) и энергии излучения для разработанных железорудных сорбентов наблюдается значительное увеличение (до 50 %) энергетического фактора накопления (ЭФН), по сравнению со сталью для высоких величин ДСП (4, 8) фотона при $E=0,5-1,0$ МэВ. В пределах одного значения ДСП величина ЭФН для железооксидных сорбентов в 1,3-2,7 раза больше по сравнению с материалами из стали, и эта разница возрастает с увеличением ДСП и энергии фотона.

Энергетический коэффициент пропускания (ЭКП) ведет себя аналогично ЭФН, плавно увеличиваясь с возрастанием энергии фотонов в пределах одного значения его ДСП (исключение наблюдается при $E=0,1$ МэВ для стали и $E=0,5$ МэВ для модифицированного магнетита). Для модифицированного магнетита величина ЭКП выше по сравнению с материалами из стали (за исключением энергетической линии с $E=0,1$ МэВ).

Величина альbedo γ -излучения слабо влияет на его поле при прохождении им защитного экрана из разработанных железооксидных сорбентов. Изменение альbedo в железооксидной матрице от энергии γ -излучения носит экстремальный характер; для сорбентов на основе модифицированного магнетита максимальная величина альbedo достигает при $E=0,1$ МэВ, а в материалах на основе стали – при $E=0,5$ МэВ.

Теоретически рассчитанные значения кратности ослабления $K(E_0)$, выполненные по методу Монте-Карло в исследуемом энергетическом интервале практически близки к экспериментальным результатам. Проведен анализ защитных характеристик разработанных железооксидных сорбентов (K, μ) для точечных (ТГИ) и объемных (ОГИ) γ -источников на основе специального анализа с использованием основного уравнения $S_\gamma = S_\gamma^0 \cdot c^{-\mu(E_0)}$. Сравнительная характеристика линейного коэффициента ослабления ТГИ-излучения

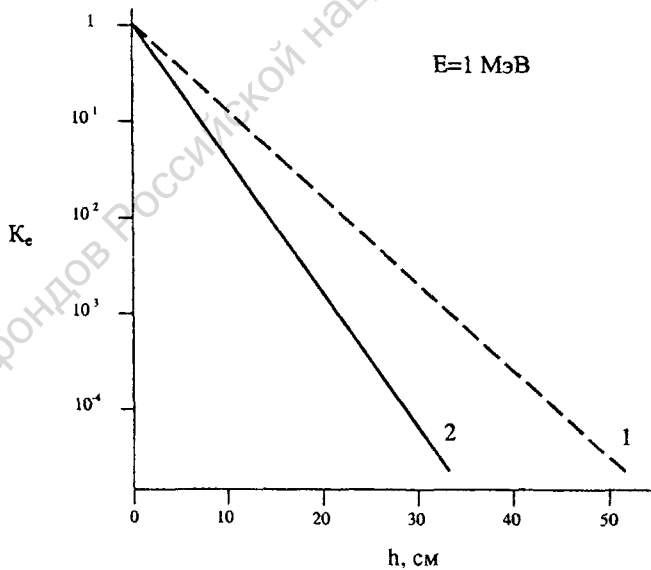
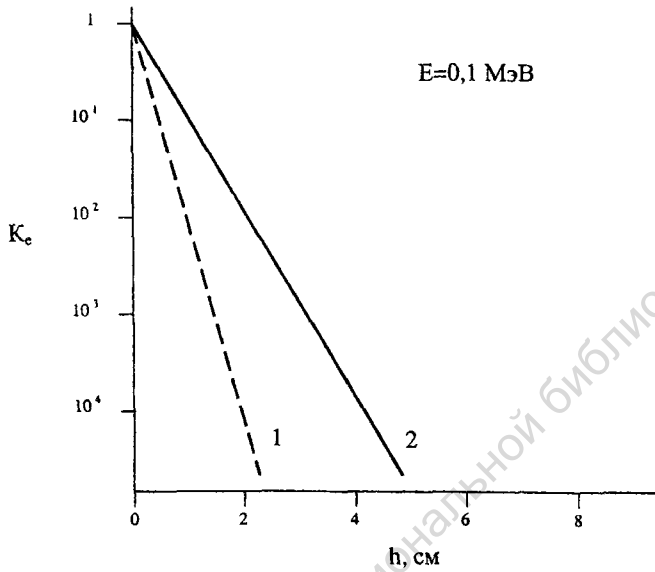


Рис. 2. Энергетические коэффициенты пропускания K_e для плоского мононаправленного источника, нормально падающего на плоскую защиту толщиной h : 1 – модифицированный магнетит; 2 – сталь

для разработанных железооксидных сорбентов, стали и промышленных катионитов на основе органических смол (КУ) представлена в табл.2.

Практический интерес представляло исследование защитных характеристик железооксидных сорбентов по отношению к двум типам источников: на базе ТГИ (^{241}Am ; $E=0,060$ МэВ) и ОГИ (^{60m}Co ; $E=0,059$ МэВ), т.е. примерно с одинаковыми энергиями. Установлено, что спектрометрический параметр $K_{\text{огт}}(L) > K_{\text{тгт}}(L)$, что связано с численным фактором накопления ($V_N = K_{\text{огт}} / K_{\text{тгт}}$), который в случае ОГИ (широкий пучок) больше 1. Выполненный расчет показал, что фактор накопления V_N есть неравномерная и линейная функция толщины образца L , т.е. $V_N = V_{N_0}^0(L)$. В пределах толщины защитного экрана 1,0-3,2 см для железооксидных сорбентов фактор накопления $V_N=2,19-10,53$.

Таблица 2

Линейный коэффициент ослабления ТГИ (узкий пучок) для материалов

Тип материала	ρ , кг/м ³	μ , см ⁻¹ для энергий (кэВ) ТГИ					
		60	122	166	392	511	661
Сталь	7200	7,25	3,21	2,2	0,52	0,37	0,19
Модифицированный магнетит	5500	6,82	2,95	1,95	0,48	0,36	0,22
КУ-2	915	1,08	0,46	0,32	0,08	0,05	0,03

Использование ОГИ - это моделирование реальной ситуации взаимодействия сорбированных радионуклидов с модифицированными железооксидными системами.

В шестой главе рассмотрены эксплуатационные характеристики модифицированных железорудных сорбентов радионуклидов и представлены материалы комплексной очистки сточных вод Курской АЭС с РБМК от радионуклидов и нефтезагрязнений. Исследована возможность утилизации отработанных сорбентов при производстве тяжелых бетонов и асфальтобетонов.

Установлено, что термостойкость полиалюмоэтилсиликоната натрия (ПАЭСН) зависит от содержания алюминия в олигомере: увеличение содержания алюминия приводит к заметному облегчению дегидратации силанольных групп с 210 °С до 140 °С и повышению на 35-70 °С термической устойчивости органических радикалов ($R=C_2H_5$ этил-радикал). При 700 °С происходят полиморфные превращения кристаллической решетки ПАЭСН и перекристаллизация вещества.

Сорбционные характеристики модифицированных железорудных концентратов по отношению к ^{137}Cs сохраняются высокими: на магнетите до 400 °С, на мартите и гематите до 450 °С (что в 4 раза превышает температурный предел применения промышленного катионита КУ-2). Снижение сорбционной активности свыше указанных температур обусловлено миграцией катионов Na^+ внутрь кристаллической решетки железооксидного сорбента.

Показана устойчивость модификационных оболочек ПАЭСН на поверхности железорудных концентратов в агрессивных средах. Разработанные радиа-

ционно-защитные сорбенты радионуклидов гидролитически стабильны в интервале $pH=2-12$.

Определена высокая селективность тонкодисперсного природного мела к ионам и радионуклидам ^{90}Sr (степень сорбции в нейтральной и щелочной средах составляет, соответственно, 94 и 97 %), что обуславливает возможность его выделения из водного раствора в присутствии ионов цезия. Показана возможность обмена катионов кальция наружной обкладки двойного электрического слоя мела на ионы Sr^{2+} в водном растворе. При этом сорбция Sr^{2+} вызывает перезарядку поверхности частиц мела и носит обратимый характер.

Негативные последствия конкурентной сорбции устранены последовательной очисткой радиоактивной воды, содержащей изотопы ^{90}Sr и ^{137}Cs на мелкодисперсном природном меле и модифицированных железооксидных сорбентах.

Разработанные сорбционные материалы были использованы при очистке радиоактивной воды охлаждения реактора активной зоны КуАЭС. Отмечена высокая сорбция радионуклидов ^{40}K на модифицированном магнетите (степень очистки более 97 %) и ^{60}Co , ^{232}Th , ^{226}Ra на природном меле (сорбция составляет, соответственно, 85,7, 77,4 и 69,8 %).

Разработаны высокоэффективные кремнеземистые сорбенты для очистки водных сред от нефтепродуктов. Модификация кварцевого песка высшими карбоновыми кислотами углеродной фракции $C_{17}-C_{20}$ увеличивает его нефтеемкость в 8 раз, обеспечивая высокое сродство молекул нефтепродуктов к его поверхности (степень сорбции более 98 %). Модифицированный кварцевый песок гидролитически стабилен в интервале $pH=1-10$.

Разработана технология комплексной очистки сточных вод АЭС с РБМК от радионуклидов, загрязненных и нефтепродуктами (табл. 2).

Таблица 2

Комплексная очистка вод от радионуклидов и нефтепродуктов

Извлекаемый компонент	Начальная концентрация, Бк/л	Конечная концентрация, Бк/л	Сорбция, %	Удельная активность сорбента, Бк/кг		
				Кварцевый песок	Мел	Магнетит
Нефтепродукты						
1-я стадия	100*	1,1*	98,9	-	-	-
2-я стадия	1,1*	0,04*	96,4	-	-	-
^{137}Cs	1848	83	95,5	28	83	306
^{90}Sr	2212	84	96,2	35	774	52
^{40}K	1303	38	97,1	26	76	225
^{232}Th	298	65	78,2	-	94	-
^{226}Ra	321	98	69,5	-	90	-
^{60}Co	373	128	85,3	-	337	25

* - концентрация нефтепродуктов, мг/л.

Удельная радиоактивность очищенной воды не превышает норм установленных СРБ-99, а содержание нефтепродуктов ниже ПДК для вод водотехнического назначения (0,1-0,05 мг/л).

Результаты исследований получили производственную апробацию на Курской АЭС Разработана техническая документация на флотационно-фильтрационную технологическую установку очистки сточных вод АЭС с РБМК от радионуклидов и нефтепродуктов.

Определены возможные пути утилизации отработанных железорудных сорбентов радионуклидов бетонных строительных блоков при обустройстве временных хранилищ для твердых РАО.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1 Впервые разработаны научные основы синтеза сорбентов радионуклидов, отличающихся тем, что в качестве основного носителя использована железоксидная матрица, обладающая радиационно-защитным эффектом.

2 Исследованы конденсированные на поверхности оксидов железа органосилоксановые и алюмоорганосилоксановые пленки модификаторов. При адсорбции модификаторов на поверхности оксидов железа возможно управление физическими и химическими процессами с образованием пространственно-сетчатых конденсированных пленочных покрытий.

3. Установлены механизмы сорбции радионуклидов ^{137}Cs на модифицированных железорудных сорбентах с различным валентно-координационным состоянием атомов железа. По эффективности сорбции ^{137}Cs модифицированные железорудные сорбенты располагаются в ряду магнетит > гематит > мартит. Определены оптимальные технологические режимы сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr при их совместном присутствии в водных средах на модифицированных оксидах железа и природном меле.

4 Установлено влияние пучков быстрых электронов с энергией 0,2-2,1 МэВ и γ -квантов с энергией 0,06-2,11 МэВ на валентно-координационное состояние атомов железа в железорудных концентратах.

Установлен экстремальный характер распределения поглощенной дозы электронного облучения по толщине материала. Под влиянием электронного облучения в железорудных концентратах происходит изменение фазового состава, валентно-координационного и магнитного состояния атомов железа. Гематитовая фаза при облучении переходит в магнетитовую с преобладанием ионов Fe^{3+} в $[\text{FeO}_4]$ -координации. При облучении магнетитовой фазы в модифицированном магнетите образуется фаза типа вюститита (FeO), в которой ионы Fe^{2+} располагаются в $[\text{FeO}_6]$ -координации.

5. Выполнены по методу Монте-Карло теоретические расчеты основных физических, энергетических и числовых констант, характеризующих радиационно-защитные свойства железо-оксидных сорбентов. Для модифицированного магнетита наблюдается значительное увеличение энергетических фактора накопления (ЭФН) (до 50 %), по сравнению со сталью, для высоких величин ДСП (4, 8) фотона при $E=0.5-1.0$ МэВ. При энергии фотонов до 1 МэВ значения энергетических коэффициентов пропускания (ЭКП) для модифицированного

магнетита меньше чем у стали. Разработанные сорбенты обладают заметным радиационно-защитным эффектом.

Определен ряд эффективности радиационной защиты разработанных железорудных сорбентов радионуклидов из водных сред: магнетит > гематит ≥ мартит. При этом кратность защиты разработанных материалов более чем в 5 раз превосходит кратность защиты применяемых в промышленности катионитов марки КУ-2.

6. Исследованы эксплуатационные характеристики разработанных модифицированных минеральных сорбентов радионуклидов. Установлена высокая термическая и гидrolитическая стабильность железорудных сорбентов.

7. Разработана технология комплексной очистки сточных вод АЭС от радионуклидов, загрязненных и нефтепродуктами. Результаты исследований получили производственную апробацию на Курской АЭС.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитные сорбенты // Экология средних и малых городов: Тез. докл. Междунар. науч.-тех. конф.- Великий Устюг, 1998.- С.291-296.

2. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Железорудные сорбенты радионуклидов // Радиационная физика твердого тела: Труды VIII Междунац. совещания - Москва, 1998.- С.93-94.

3. Паус К.Ф., Ключникова Н.В., Ястребинский Р.Н. Удаление кремнезема из магнетитовых концентратов // Обогащение руд.- 1997.-№4.- С.13-16.

4. Павленко В.И., Шевцов И.П., Маракин О.А., Ястребинский Р.Н. Новые материалы для радиационной защиты // Экологические проблемы хранения, переработки и использования вторичного сырья: Междунар. конф.- Швейцария. Лозанна, 1998.- С.59-61.

5. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Модифицированные железорудные сорбенты // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тез. докл. VII Междунар. конф.- Кемерово, 1998.- С.71-72.

6. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Холод М.И. Очистка сточных вод от Cs-137 и Sr-90 с использованием природных и активированных железосодержащих материалов // Экология Центрального Черноземья РФ: Тез. докл. Междунар. конф.- Липецк, 1998.- С.139-142.

7. Ястребинский Р.Н., Шевцов И.П. Новые сорбенты для атомной промышленности // Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XXI века: Тез. докл. Междунар. науч.-практич. конф.. В 3 ч. Ч.3.- Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1998.- С.731-733.

8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Магнитоуправляемые сорбенты радионуклидов // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: IV Всероссийская науч.-практич. конф. с междунар. уч.: Т.3.- С.-Петербург, 1999.- С. 310.

9. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Орехов К.А. Термоактивация высокодисперсного магнетита // Техника и технология силикатов.- 1999.- №9.- С. 133 - 135.

10 Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Новое направление в решении проблемы очистки сточных вод атомной энергетики // Известия вузов. Строительство - 1999. - №12. - С. 39 – 45.

11 Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Шевцов И.П. Сорбция радионуклидов из водных сред // Экологическая технология. - 2000. - №12 -С. 24 – 29

12 Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Денисов В.П. Использование отработанных модифицированных сорбентов нефтяных водных дисперсий при производстве асфальтобетона // Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века Тез Докл. Междунар. науч-практич. конф.: В 6 ч. Ч 2 –Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – С. 276-280.

13 Патент РФ № 2156224, С2. Способ очистки сточных вод от радиоактивного Cs-137 / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.П. Шевцов // Выдан 20.09.2000. Бюл. № 26

14 Патент РФ № 2172297, С2. Способ очистки сточных вод. / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.П. Шевцов, В.М. Мяснянкин, В.А. Замулин, И.М. Фаустов // Выдан 20.08.2001. Бюл. № 23.

Подписано в печать 5 10 2001 Формат 60×84/16.

Объем 1,2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 290

Отпечатано в типографии БелГТАСМ.

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

-11,54
2001-A
11734

Из фондов Российской национальной библиотеки