

УДК 621.039.70: 550.41

**ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО ПЕРЕМІННОГО ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ НА
ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ**

Ю.В. ЛИТВИНЕНКО

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України

У роботі розглянуто вплив імпульсного перемінного електромагнітного поля на властивості природних сорбентів (глинисті та магнетитові суспензії). Показано, що обробка монтморілінових і палигорськітових суспензій імпульсним модульованим електромагнітним полем із частотою 5,2 кГц викликає диспергування глинистих агрегатів і дозволяє отримувати глинисті розчини з покращеними реологічними характеристиками. Електромагнітне поле (ЕМП) покращує сорбцію іонів цезію попередньо набухлою глинистою суспензією. Під дією електромагнітного поля дещо змінюється структура магнетиту, що, відповідно, відображається на даних рентгенограмах та ІЧ-спектрах. Показано, що у присутності лужних катіонів активований ЕМП магнетит має покращені сорбційні властивості

Першочерговим завданням для розвитку атомної енергетики є вирішення проблеми збирання і кондиціонування рідких радіоактивних відходів. В свою чергу, вирішення питання кондиціонування та надійної локалізації таких відходів дасть можливість не лише подовжити термін експлуатації вже існуючих енергоблоків АЕС, а й сприятиме вирішенню екологічної, економічної та соціальної проблематики. Для практичного вирішення питання поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ) необхідно враховувати певну сукупність факторів. Сучасні методи очищення техногенно забруднених вод та РРВ ґрунтуються на процесах осадження забруднюючих речовин з наступним їх захороненням. Для видалення радіонуклідів, що містяться у трапних водах атомних електростанцій (АЕС), переважно використовується метод упарювання з наступним склуванням отриманого осаду. Суттєвим недоліком даного методу є його значна енергоємність, складне апаратурне оформлення і, як наслідок, значна вартість. Методи іонного обміну на іонообмінниках дозволяють лише частково зменшити капіталовкладення, що необхідні для таких цілей. Дослідження вітчизняних та закордонних авторів показали, що вплив перемінних ЕМП на процес іонного обміну може дещо збільшити ефективність видалення політантов з техногенно забруднених вод, що, зрештою, призводить до зменшення вартості процесу [1, 2]. У тих випадках. Коли у трапних водах міститься значна кількість іонів важких металів, перспективним слід вважати феритний метод, який дозволяє достатньо повно осадити багатозарядні катіони (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Sr^{+2} та ін.). Їх осадження можливе в процесі формування часток магнетиту значного ступеню дисперсності. Багатозарядні катіони в процесі кристалізації магнетиту поглинаються останнім, що дозволяє отримувати осади з низьким коефіцієнтом десорбції.

Мета роботи

Метою даної роботи було вивчення впливу ЕМП на властивості глинистих суспензій, як класичних сорбентів, що застосовуються для дезактивації техногенно забруднених вод, а також штучного магнетиту, отриманого при кристалізації останнього з відповідних водних розчинів, як перспективного методу осадження багатовалентних катіонів, які є дозовизначаючими у розчинах рідких радіоактивних відходів (РРВ). Практичне застосування глинистих мінералів обумовлено їх специфічними властивостями, які визначаються будовою їх кристалічної ґратки, а також розмірами самих частинок. Як правило, розмір таких частинок не перевищує 1 мкм. Серед різноманіття глинистих мінералів найбільш широке поширення для зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище знаходять глини, до складу яких, переважно, входить монтморилоніт [3, 4].

Будова кристалітів набухаючих смектитів (монтморилоніт, сапоніт та ін.) на теперішній час достатньо детально вивчено [5]. Найважливішою властивістю цих глинистих мінералів є їх здатність до утворення стійких у воді коагуляційних систем, що зумовлено наявністю на їх зовнішній поверхні гідратної оболонки, а також електричного заряду і відповідного подвійного електричного шару [6, 7]. Кінетична стійкість глинистих частинок у водному середовищі визначається величиною електрокінетичного потенціалу (ζ). У такому випадку стійкість системи глина – вода підпадає під ті самі закономірності, що й гідрофільні колоїди [8]. Зважаючи на цю властивість, деякі автори, намагалися керувати властивостями глинистих суспензій, впливаючи на них окрім хімічних методів факторами фізичної природи, наприклад – електромагнітним полем [9, 10]. ЕМП, що змінюється у часі, здатне змусити дрібнодисперсні частинки утворювати структуровані агрегати, а також може бути зв'язуючим ланцюгом у морфологічному різноманітті блоків, яке контролюється колоїдним поверхневим зарядом. У відсутності ЕМП, що змінюється у часі, у окремих випадках, може спостерігатися безформна самоорганізація дрібнодисперсних частинок, в той час як під дією перемінного ЕМП утворюються різноманітні просторові структури. Варіюючи напруженість такого поля можна змінювати тип структури майже до повної дезорієнтації частинок. Зовнішнє накладене електромагнітне поле деформує подвійний електричний шар і послаблює колоїдну стабільність, що веде до безформної агрегації малих частинок.

Об'єкти та методи дослідження

Для дослідження використовували три зразки глин Черкаського родовища (бентонітова, палигорськітова та глина четвертого шару). Бентонітова глина представлена головним чином монтморилонітом, палигорськітова – як основний глинистий мінерал який містить палигорскіт, а зразки глини четвертого шару по мінеральному складу представлені полімінеральною глиною, яка складається з монтморилонітових та палигорськітових кристалів у співвідношенні 1:1.

Для вивчення впливу ЕМП на глинисті суспензії була розроблена і створена під керівництвом д.т.н. Забулонова Ю.Л. у відділі ядерно-фізичних досліджень Інституту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України спеціальна лабораторна установка, детальний опис якої наведено у роботі [11]. Під час проведення експериментів речовина, що досліджується, вноситься у робочу зону ячейки, навколо якої генерується пульсуюче електромагнітне поле із частотою 5,2 кГц. Після впливу на глинисті суспензії протягом визначеного проміжку часу, контейнер вилучається з робочої зони і омагнічена суспензія піддається дослідженням. У якості основного методу оцінювання зміни властивостей водних дисперсій глинистих мінералів використовувалось вимірювання структурної в'язкості, яке проводили на ротаційному віскозиметрі «Реотест – 2» (Німеччина). Структурна в'язкість визначалась у відповідності до вимог інструкції зазначеного приладу із виразу (1):

$$\eta = \frac{\tau}{D_r}, \quad (1)$$

где τ – напруження сдвига, Па; D_r – швидкість обертання циліндра, с^{-1} .

Результати дослідження та їх обговорення

Експериментально встановлено, що вплив перемінного ЕМП на бентонітові і палигорськітові суспензії, приготовані з глин Черкаського родовища, супроводжується збільшенням структурної в'язкості, яка залежить від часу електромагнітної обробки і природи глинистого мінералу. Зокрема електромагнітна обробка глинистих суспензій ЕМП із частотою 5,2 кГц монтморилонітової та палигорськітової глин протягом 1 – 10 хв збільшує структурну в'язкість у 2 – 10 раз, що пов'язано з диспергацією глинистих агрегатів до більш дрібних частинок у коагуляційній системі, у той час як така

обробка глини четвертого шару призводить до часткової руйнації водної дисперсії і, відповідно, зменшення структурної в'язкості. На відміну від монтморілітової та палигорськітової глини зменшення структурної в'язкості суспензії глини четвертого шару пов'язане із зміною самоорганізованих просторових структур і руйнацією міжфазних гідратних шарів між елементами структури.

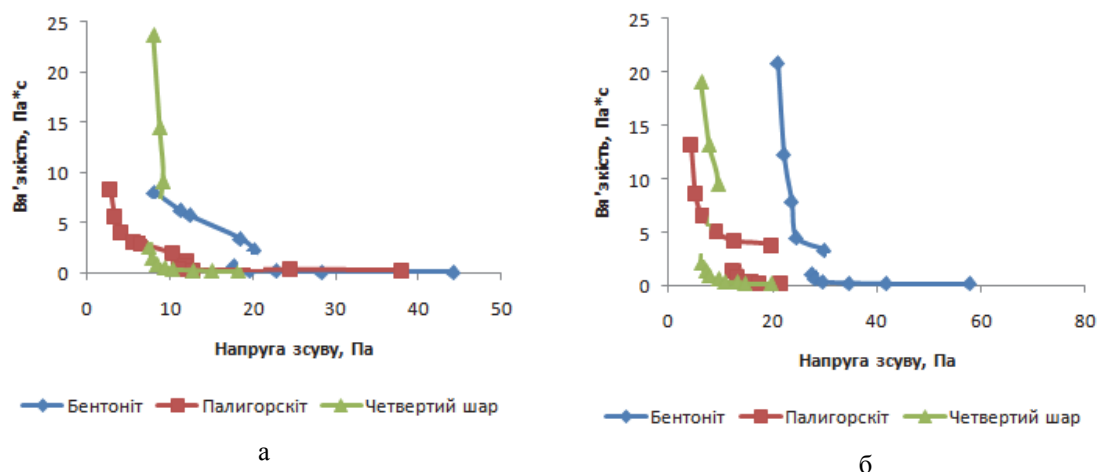


Рис. 1. Вплив перемінного електромагнітного поля на властивості глинистих суспензій:
 а – зразки без електромагнітної обробки, б – зразки, після електромагнітної обробки протягом 10 хв

Для отримання частинок магнетиту використовувався водний розчин, що містив солі дво- та тривалентного заліза із загальним їх вмістом 2,25 г/л. Осадження проводили згідно двох методик шляхом додавання лугу NaOH. Електромагнітну обробку проводили у тій самій лабораторній установці згідно наведеної раніше методики. Досліди показали, що вплив перемінного ЕМП на утворення частинок магнетиту приводить до утворення менш досконалих штучних кристалів, які, у залежності від способу їх отримання і часу електромагнітної обробки, різняться розміром. За даними рентгенівського фазового аналізу, такі кристали мають рефлекси, які відносяться лише до магнетиту, а також додатково рефлекс 311β , який відноситься [12] до β -форми кристалу і відсутній у природних зразків.

Крім того досліді показали, що швидкість осадження частинок магнетиту залежить від способу його отримання. Найбільш повільне осадження частинок магнетиту характерне для зразків, що отримані шляхом повільного додавання лугу у залізо при постійному змішуванні, а також під впливом ЕМП протягом 1 хв під час і після утворення магнетиту. При збільшенні часу електромагнітної обробки суспензії магнетиту швидкість осадження частинок збільшується, що пов'язано з процесами коагуляції, які посилюються при більш тривалому впливі ЕМП. Опосередковано отримані результати добре узгоджуються з результатами аналізу фільтратів, отриманих при освітленні суспензії магнетиту через паперовий фільтр для надтонких осадів. Слід також відзначити, що аналіз розподілення частинок магнетиту за розміром, виконаний за допомогою лазерного седиментографа показав, що застосування перемінного імпульсного ЕМП у процесі синтезу дозволяє отримувати більш високодисперсну фракцію (рис. 2). ІЧ-спектроскопічні дослідження показали, що в результаті електромагнітної обробки у процесі синтезу магнетиту крім функціональних груп Fe – O, Si – O, домішок Si – O і сульфатів SO₄, у зразках, що досліджувалися, були помічені дифракційні і валентні коливання OH – груп у значній кількості, які, вірогідно, розташовуються на його поверхні. Аналіз отриманих даних дає можливість припустити, що незначні максимуми біля 465 і 895 – 900 см⁻¹, можна пов'язати з присутністю у зразках магнетитів

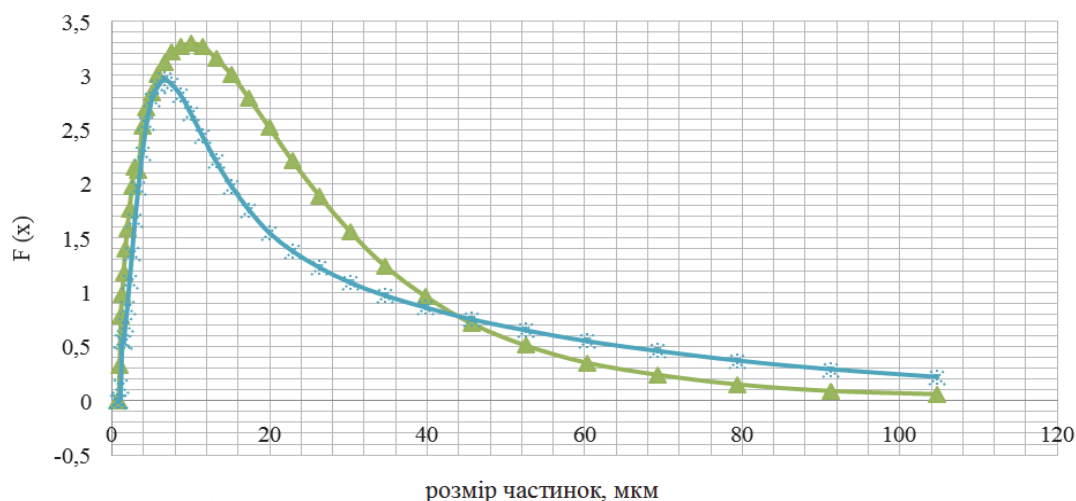


Рис. 2. Вплив перемінного електромагнітного поля на криві розподілу частинок магнетиту за об'ємом: —▲— штучний магнетит без електромагнітної обробки, —*— штучний магнетит, який був підданий впливу ЕМП протягом 5 хв під час утворення частинок

оксидів тривалентного заліза, α - і β -гематитів, що повільно окислюються навіть за кімнатної температури. Автори [13] вважають, що при кристалізації магнетитів можливі ізоморфні заміщення двовалентних катіонів, наслідком цього є збільшення ширини полоси при 590 і 440 см^{-1} . Слід зазначити, що присутність у ближній області спектру широкої полоси поглинання близько 3400 см^{-1} є непрямим свідченням високої активності поверхні частинок, що проявляється у них при більших значеннях відношення поверхні до об'єму. У цьому випадку на поверхні частинок утворюється більша кількість вільних зв'язків і оголені атоми, такі як Fe і O у магнетиті, із більшою вірогідністю адсорбують із свого оточення іони OH^- і H^+ , в результаті чого утворюється поверхня, збагачена активними OH -групами. Отримані результати дають можливість вважати, що у присутності лужних катіонів активований ЕМП магнетит має більш високі сорбційні властивості.

Висновки

Дослідження показали, що застосування імпульсного електромагнітного поля може бути ефективно використано для керування реологічними властивостями водних глинистих суспензій. Зокрема електромагнітна обробка водних суспензій глин продуктивного шару Черкаського родовища імпульсним ЕМП із частотою 5,2 кГц показала, що під дією електромагнітного поля збільшується структурна в'язкість водних суспензій бентонітових і палигорськітових глин, що визначається природою глинистого мінералу та часом електромагнітної обробки. При цьому стійкість активованих коагуляційних систем до механічних навантажень є значно меншою, ніж у вихідних суспензій. В той же час електромагнітна обробка водної суспензії глини четвертого шару за однакових умов зменшує структурну в'язкість незруйнованої (вихідної) суспензії, основною причиною чого можна вважати зміну самоорганізованих просторових структур в коагуляційній системі і руйнування міжфазних гідратних шарів між елементами структури. Слід зазначити, що електромагнітна обробка водних глинистих суспензій приводить до утворення нестабільних у часі коагуляційних структур. Вплив електромагнітної обробки перемінним ЕМП на процес синтезу магнетитів виявляється у можливості отримувати дрібнодисперсні кристали останніх із низькою кристалічністю та підвищеною кількістю функціональних

ОН⁻ і Н⁺-груп на зовнішній поверхні частинок, що робить їх перспективним матеріалом при сорбції радіонуклідів з трапних вод АЕС.

Отже електромагнітна обробка перемінним ЕМП є перспективним методом керування властивостями, як глинистих суспензій, так і частинок магнетиту з метою фіксації і наступного видалення лужних та багатовалентних катіонів, які є дозовизначальними у розчинах РРВ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Баран Б.А., Криворучко А.П. Применение магнитного поля в процессах водоподготовки // Химия и технология воды. – 2000. – №2. – С. 135 – 142.;
2. Баран Б. А. Вплив магнітного поля на сорбцію катіонів важких металів цеолітом СаА // Вісник технологічного університету Поділля. – 1998. – № 1. – С. 63 – 65.
3. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. – К.: Наукова думка, 1996. – 124 с.
4. В. М. Кадошніков, Г.П. Задвернюк, Злобенко Б.П. та ін. Природні дисперсні силікати – матеріали для руйнації плівок нафтопродуктів на поверхні води // Збірник наукових статей у двох томах. Алушта. – 2009. –Т. 1, – с. 255 – 258.
5. Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, – 1967. – 510 с.
6. Тарасевич Ю.И. Поверхностная энергия гидрофобных адсорбентов / Ю.И. Тарасевич // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2006. – Т. 42, № 2 – с. 87 – 91.
7. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, – 1975. – 354 с.
8. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под ред. д.х.н. ак. СССР Н.Н. Круглицкого – К.: Наукова думка, – 1974. – 243 с.
9. Губин Г.В., Харламов В.С., Ткач В.В. Влияние электрического воздействия на процесс селективной коагуляции тонкодисперсных железнорудных пульп // Известия вузов «Горный журнал», 1982, № 8, с. 135 -138.
10. Трикило А.И., Кизимишина Т.А., Мушинская Ю.А. Применение магнитной обработки щелочно-известково шламовой суспензии для интенсификации процессов осаждения и фильтрации // Хим. пром.-ть. – 1986. – № 10. – с. 638.
11. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошников В.М., Кузенко С.В., Одукалец Л.А. Влияние импульсных электромагнитных полей на сорбцию поллютантов в техногенно загрязненных водах. К.: – Кременчук . – 2010. – Вип. 1.– с. 26 – 36.;
12. Weijia Wen, Lingyun Zhang, and Ping Sheng. Planar Magnetic Colloidal Crystals // PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOLUME 85, NUMBER 25, 18.12.2000 – PP. 5464 – 5467.
13. Н.П. Дикий, А.Н. Довбня, Е.П. Медведева. Гамма-активационный и спектральный анализ элементного состава, структуры и сорбционной активности радиационно-синтезированных наночастиц магнетита и осмия. – Харків: Вісник харківського університету. – 2008. – № 823 – с. 78 – 84.

Надійшла 12.10.2010