

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА

Шиян Л. Н., Меринова Л. Р., Кайканов М. И.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина 30).

В статье исследовано влияние импульсного электронного излучения на устойчивость коллоидного раствора железа. Работа выполнена как на модельных растворах, соответствующих по своему химическому составу природным водам, так и на реальных природных водах. Облучение проводили на импульсном электронном ускорителе ТЭУ 500 с энергией электронов 500 кэВ и длительностью импульса 60 нс. Расчет дозы проводили с использованием нитрата калия, рекомендованного нами для измерения дозы импульсного электронного излучения. Растворы подвергали облучению в диапазоне доз от 0,6 до 3,0 Мрад. Эффективность воздействия излучения на устойчивость коллоидного раствора железа оценивали по изменению цветности и концентрации ионов железа. Снижение концентрации железа и цветности раствора после облучения свидетельствуют о нарушении устойчивости коллоидного раствора и о процессе коагуляции с образованием осадка в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Предложен механизм взаимодействия излучения с коллоидами железа, основанный на вторичных процессах, протекающих в водной среде.

Ключевые слова: импульсное электронное излучение, коллоидный раствор железа, механизм взаимодействия.

INVESTIGATION OF THE LAWS OF IONIZING RADIATION EFFECT ON THE STABILITY OF THE COLLOIDAL SOLUTIONS OF IRON

Shiyan L. N., Merinova L. R., Kaykanov M. I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, (634050, Lenin str., 30)

The paper the effect of pulsed electron radiation on the stability of the colloidal solution of iron is studied. The work performed on as a model solutions correspond to the chemical composition of natural waters, and as a real natural waters. In the work was used the pulse accelerator TEA-500 with an electron energy of 500 keV and a pulse duration of 60 ns. The dose was calculated using the potassium nitrate recommended for measuring the dose of the pulse electron radiation. The solutions were subjected to radiation within the range of 0,6-3,0 Mrad. The efficiency of radiation on the stability of the colloidal solution was estimated by the variation of the color of solution and the iron concentration. The decrease in iron concentration and solution chromaticity after the radiation indicates the violation of the stability of the colloidal solution and the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coagulation sludge. The mechanism of interaction of radiation with colloidal iron, based on the secondary processes in the aquatic environment.

Key words: pulse electron, the colloidal solution of iron, the mechanism of interaction.

Введение

В настоящее время большое количество исследовательских работ выполняется в области коллоидной химии, которые направлены на решение практических задач. Это связано с необходимостью и возможностью их использования в различных сферах человеческой деятельности. Для получения коллоидных систем используют самые современные технологии. Кроме этого, коллоидные системы могут самопроизвольно образовываться и в природе. Примером тому могут служить природные воды. В Западной Сибири, где заболоченные участки занимают практически всю территорию, а железо содержится во всех подземных водах, образование коллоидных растворов железа обусловлено наличием органических веществ гумусового происхождения. Воды, содержащие примеси в коллоидном состоянии, не пригодны для питья, что обусловлено их

свойствами. В литературе известны факторы, влияющие на устойчивость коллоидных растворов, которые определяются как свойствами самих коллоидных частиц – заряд, размер и состав, так и свойствами дисперсионной среды [6]. Основным фактором, влияющим на устойчивость коллоидных растворов, являются химические процессы, протекающие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Например, коагуляционная устойчивость коллоидных растворов определяется свойствами электролита и описывается уравнением

$$k=(1/\alpha-1)\times C_0^{-1}\cdot\tau_k^{-1}, \quad (1)$$

где k – константа скорости коагуляции; C_0 – начальная концентрация коллоидных частиц; τ_k – время коагулирования; $\alpha=C_k/C_0$ – степень коагуляции, соответствующая концентрации частиц C_k , при которой фиксируется выпадение осадка.

Изменяя свойства дисперсионной среды посредством воздействия ионизирующего излучения, можно изменять коагуляционную устойчивость коллоидных растворов.

Материалы и методы исследования

В качестве источника излучения использовали импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500, разработанный в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета. Параметры ускорителя: длительность импульса ускоряющего напряжения на полувысоте 60 нс, амплитуда ускоряющего напряжения (400÷500) кВ, энергия формируемого электронного пучка до 200 Дж.

Дозиметрию ускорителя электронов ТЭУ-500 проводили химическим дозиметром на основе нитрата калия (KNO_3), используя значение радиационно-химического выхода нитрит-ионов равное 1,6 ионов на 100 эВ поглощенной энергии [5]. Величину поглощенной дозы варьировали количеством импульсов. В качестве раствора, с помощью которого исследовали устойчивость коллоидов железа при воздействии импульсного электронного излучения, использовали модельный раствор, содержащий ионы железа, кремния и гуминовые вещества. Способ приготовления раствора, свойства которого соответствуют по своему химическому составу реальным природным водам, подробно изложены в работе [7]. Эффективность воздействия излучения на коллоидный раствор оценивали по изменению концентрации общего железа в растворе после фильтрования на фильтре «синяя лента». Выбор фильтра обусловлен способностью задерживать частицы дисперсной фазы, образующиеся в модельном растворе в процессе коагуляции. Содержание железа в растворе определяли с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES фирмы Varian. Изменение концентрации железа в растворе является количественной характеристикой устойчивости коллоидной системы.

Результаты исследования и их обсуждение

Облучению подвергали модельный коллоидный раствор, содержащий ионы железа (III), кремния и органические вещества в мольном соотношении 1:7:2 соответственно. При таком соотношении компонентов коллоидный раствор устойчив длительное время, что позволяет исследовать изменения, происходящие в растворе при действии излучения. Эксперименты, выполненные ранее, при облучении раствора гамма-излучением на установке «Исследователь» показали, что коллоидная система становится неустойчивой при дозе примерно 2 Мрад [1]. Результаты дозиметрии ускорителя электронов, приведенные в таблице 1, показывают, что для получения желаемого результата потребуются доза, которая генерируется 20 импульсами.

Результаты дозиметрии ускорителя ТЭУ-500 Таблица 1

Измеряемый параметр	Поглощенная доза, Мрад
Доза, генерируемая 5 импульсами	0,6
Доза, генерируемая 10 импульсами	1,2
Доза, генерируемая 20 импульсами	2,4

Согласно литературным данным [2], при действии импульсного электронного излучения на водные растворы происходит существенная конкуренция реакций радикал-радикал и радикал-растворенное вещество. Высокоинтенсивный электронный поток способствует образованию радикальных продуктов с высокой локальной концентрацией и малыми временами жизни. При взаимодействии излучения с молекулами воды образуются несколько видов частиц. Во-первых, это гидратированный электрон (e_{aq}^-) – частица, которая обладает достаточной энергией, выходит за пределы электростатического поля и существует определенное время жизни благодаря наличию гидратной оболочки. Во-вторых, – это активные частицы, такие как ОН и Н радикалы. Эти частицы имеют иное пространственное распределение и время жизни. Имеется достаточное количество аргументов в пользу преимущественного образования как гидратированного электрона, так и ОН и Н радикалов. Согласно работам [3, 4], скорее всего реализуются оба механизма образования этих частиц.

Для объяснения механизма взаимодействия импульсного электронного излучения с раствором коллоидного железа проводили аналитические измерения концентрации ионов железа в растворе, позволяющие количественно оценить эффективность взаимодействия излучения с раствором. Модельные коллоидные растворы подвергали облучению в диапазоне доз 0,6...2,5 Мрад. Эффективность воздействия излучения оценивали по отношению к исходным коллоидным растворам, которые не подвергали облучению. На рис.1 приведены изменения концентрации ионов железа (кривая 1) и изменение цветности раствора (кривая 2), происходящие под действием излучения.

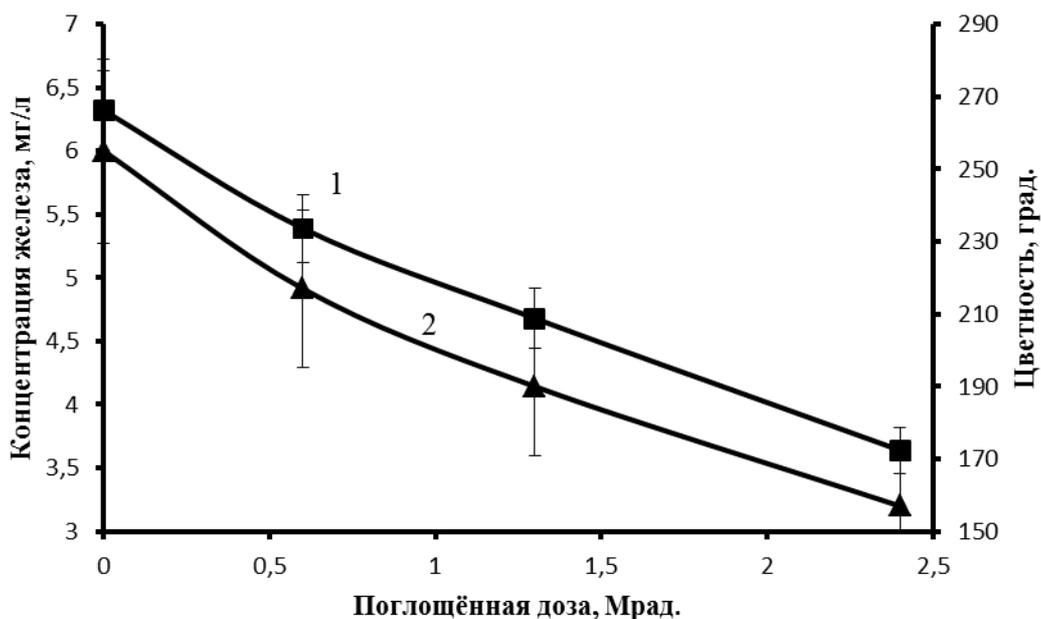
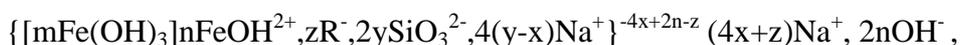


Рис.1. Динамика изменения концентрации ионов железа (1) и цветности (2) в зависимости от поглощённой дозы

Из рис. 1 видно, что воздействие излучения приводит к снижению устойчивости коллоидного раствора, что сопровождается снижением концентрации ионов железа и цветности, измеряемых после фильтрования.

Для объяснения механизма взаимодействия излучения с коллоидным раствором железа была представлена формула строения мицеллы:



где $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ядро мицеллы, FeOH^{2+} , R^- , SiO_3^{2-} – потенциалопределяющие ионы, Na^+ и OH^- – противоионы.

Растворимые гуминовые вещества в виде групп R^- и кислотные остатки кремниевой кислоты встраиваются в адсорбционный слой мицеллы железа, придавая ей отрицательный заряд, значение которого составляет – 38 мВ.

В настоящей работе механизм воздействия импульсного электронного излучения на водный коллоидный раствор железа рассмотрен с позиций образования гидратированного электрона (e_{aq}^-) и его взаимодействия с частицами дисперсной фазы. Время жизни гидратированного электрона при $\text{pH}=7,2$ составляет $2,3 \times 10^{-4}$ с, что значительно выше величины коэффициента диффузии, которая составляет $4,9 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$.

В зависимости от знака и заряда поверхности коллоидной частицы взаимодействие гидратированного электрона в водных растворах заключается в ускорении или замедлении скорости реакции. Так, в случае заряда ядра мицеллы оксидом высшего валентного состояния, как это представлено в формуле FeOH^{2+} , действие излучения приводит к восстановлению. Результатом такого процесса является снижение заряда ядра мицеллы, что

и приводит к процессу коагуляции. Показано, что в случае положительного заряда коллоидной частицы ядро мицеллы выступает в роли акцепторов электрона и взаимодействие e_{aq}^- с дисперсной фазой происходит с высокой скоростью.

Результаты, приведенные на рис.1, показывают снижение устойчивости коллоидной системы. Поэтому следует рассмотреть такой не менее важный фактор в изучаемом процессе, как диффузия. Попадание e_{aq}^- в реакционный объем мицеллы сопровождается взаимодействием, причина которого заключается в переносе электрона из гидратной ловушки, в которой он находится, сквозь двойной слой мицеллы к акцептору электронов.

Расчеты, выполненные для изучаемой коллоидной системы с учетом радиационно-химического выхода e_{aq}^- и поглощенной дозы, которые приведены ниже, показывают, что концентрация гидратированных электронов соизмерима с концентрацией коллоидных частиц и составляет 1×10^{-5} моль для e_{aq}^- и $6,5 \times 10^{-5}$ для коллоидных частиц. Тем не менее снижение концентрации ионов железа в растворе с 6,32 до 3,64 мг/л свидетельствует о том, что эффективность взаимодействия могла бы быть выше, но отрицательное значение ξ – потенциала снижает эффективность взаимодействия e_{aq}^- с ядром мицеллы.

Заключение

Изучено влияние импульсного электронного излучения на устойчивость коллоидных растворов. Показано, что в диапазоне поглощенных доз 0,2...2,5 Мрад происходит изменение химического состава модельного раствора и образование осадка, что свидетельствует об эффективности воздействия излучения на коллоидный раствор. Предложен механизм взаимодействия излучения с коллоидами железа, основанный на вторичных процессах, протекающих в водной среде.

Список литературы

1. Меринова Л. Р., Шиян Л. Н. // Современные техника и технологии: тезисы докл. XV междунар. конф. (Томск, 4–8 мая 2009 г.). – Томск, 2009. – Т.3. – С.77 – 79.
2. Пикаев А. К. Химические методы дозиметрии импульсного электронного излучения // Успехи химии. – 1972. – Т. XLI, № 9. – С. 1696-1712.
3. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
4. Пикаев А. К. Импульсный радиолиз воды и водных растворов. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
5. Сериков Л. В., Юрмазова Т. А., Шиян Л. Н., Кецкало В. М., Старченко В. В. Патент РФ 1544030, 14.12.1987.
6. Шелудко А. К. Коллоидная химия. – М.: Мир, 1984. – 320 с.

7. Serikov Leonid V., Tropina Elena A., Shiyan Liudmila N., Frimmel Fritz H., Meterveli George, Delay Markus // Journal for Soils and Sediments. – 2009. – Vol. 9. – Issue 2. – P. 103 – 110.

Рецензенты:

Косинцев Виктор Иванович, доктор технических наук, профессор, консультант кафедры общей химической технологии, Институт природных ресурсов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Пушкарёв Александр Иванович, доктор физико-математических наук, профессор лаборатории № 1, Институт физики высоких технологий, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.