

УДК 541.183:546.36

© 1993 г.

## СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.С.Панасюгин, Н.Е.Трофименко, Н.П.Машерова, А.И.Ратько, Н.И.Голикова*

Изучено сорбционное поведение природных и модифицированных ферроцианидами тяжелых металлов алюмосиликатов (бентонит и клиноптилолит) по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в присутствии различных количеств щелочи и щелочноземельных ионов. Показано, что коэффициенты распределения модифицированных образцов могут достигать значений, больших 100 для  $\text{Sr}^{2+}$  и 10 000 для  $\text{Cs}^+$ ; однако при увеличении концентрации минерального фона выше 1.0 г/л конкурирующие ионы сильно подавляют сорбционные свойства алюмосиликатов.

Возникающие в настоящее время ситуации, связанные с тем, что содержание радионуклидов в водах может превысить предельно допустимые уровни, требуют разработки и внедрения в практику различных способов дезактивации. Одним из таких способов является сорбционный, в основе которого лежит как ионообменное, так и неионообменное поглощение радиоактивных элементов сорбентами. В качестве последних используют синтетические органические и природные неорганические материалы, обеспечивающие высокий эффект дезактивации и селективность извлечения долгоживущих изотопов. Применяемые органические ионообменные смолы обладают рядом недостатков, основной из них — низкая устойчивость к воздействию ионизирующего излучения [1]. Высокая термостабильность, ненабухаемость в растворителях, механическая прочность и радиационная стабильность неорганических ионообменников являются основными характеристиками, определяющими в совокупности с другими физико-химическими свойствами области их применения [2–4]. Развитие различных отраслей промышленности, связанных с применением радиоактивных материалов, обуславливает возникновение задач, решение которых при помощи природных ионообменных материалов зачастую неосуществимо из-за неоднородности и многообразия свойств их поверхности. Одним из путей преодоления возникающих в данном случае трудностей является модифицирование поверхности неорганических веществ соединениями, содержащими ионообменные функциональные группы, позволяющие, в частности, повысить селективность материала [5–7].

Цель работы — изучение селективности извлечения долгоживущих изотопов цезия и стронция из высокоминерализованных растворов модифицированными природными алюмосиликатными сорбентами.

Модифицирование монтмориллонита Осканского и клиноптилолита Сокирницкого месторождений осуществляли по известной методике [6] путем последовательного ионообменного закрепления на их поверхности сначала катионов металлов (Fe, Ni, Cu, Zr), а затем ферроцианидного аниона с образованием композиционного ферроцианидного сорбента. Адсорбцию долгоживущих изотопов  $^{90}\text{Sr}$

и  $^{137}\text{Cs}$  проводили в статических условиях на модельных растворах, содержащих в качестве солевого фона катионы кальция, магния, натрия и хлоридные анионы при их массовом соотношении  $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:5:5:25$ . Суммарное содержание ионов солевого фона варьировали до 1.2 г/л. Исходная активность раствора по  $^{137}\text{Cs}$  составляла  $1.75 \cdot 10^{-6}$ , по  $^{90}\text{Sr}$   $2.75 \cdot 10^{-6}$  Ки/л, причем изотопы находились в растворе одновременно.

Значения величин коэффициентов очистки ( $K_{\text{оч}}$ ), распределения ( $K_d$ ) и степени очистки ( $S$ ) в зависимости от природы алюмосиликата и ферроцианидов переходных металлов при концентрации солевого фона 0.1 г/л

Образец	$^{90}\text{Sr}$			$^{137}\text{Cs}$		
	$S$ (%)	$K_{\text{оч}}$	$K_d$	$S$ (%)	$K_{\text{оч}}$	$K_d$
Исходный бентонит	70.4	3.4	$2.6 \cdot 10^2$	96.8	32.3	$3.12 \cdot 10^3$
Бентонит + ФЦ Fe	69.7	3.3	$2.3 \cdot 10^2$	99.2	127	$1.26 \cdot 10^4$
Бентонит + ФЦ Zr	67.0	3.03	$2.0 \cdot 10^2$	98.8	88.7	$8.77 \cdot 10^3$
Исходный клиноптилолит	67.7	3.1	$2.1 \cdot 10^2$	97.9	46.9	$4.59 \cdot 10^3$
Клиноптилолит + ФЦ Fe	69.7	3.3	$2.3 \cdot 10^2$	98.1	54.1	$5.31 \cdot 10^3$
Клиноптилолит + ФЦ Cu	74.1	3.9	$2.9 \cdot 10^2$	99.2	142	$1.41 \cdot 10^4$
Клиноптилолит + ФЦ Ni	55.6	2.3	$1.3 \cdot 10^2$	99.5	211	$2.20 \cdot 10^4$

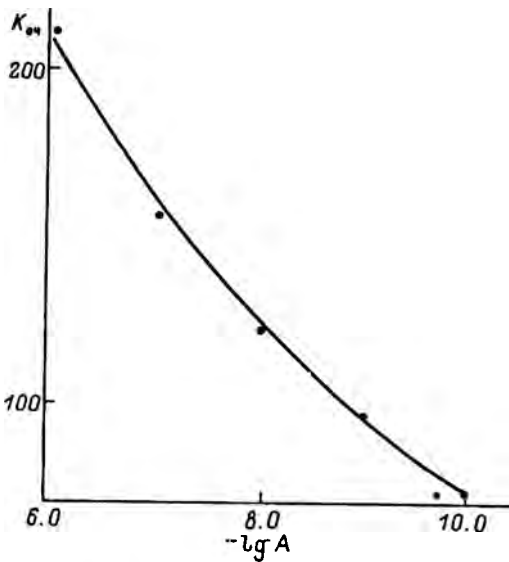


Рис. 1. Полулогарифмическая зависимость коэффициента очистки  $K_{\text{оч}}$  от удельной активности  $-\lg A$  (Ки/л) по  $^{137}\text{Cs}$  для клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля.

Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 1 и 2. Из данных таблицы видно, что модифицирование природных алюмосиликатов (бентонита и клиноптилолита) ферроцианидами тяжелых металлов оказывает различное влияние на их свойства по отношению к сорбции ионов  $^{137}\text{Cs}^+$  и  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Так, в случае бентонита модифицирование ферроцианидами различных металлов не вызывает существенного изменения (в пределах ошибки определения) коэффициентов очистки ( $K_{\text{оч}}$ ) и распределения ( $K_d$ ) по  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Для образцов модифицированного клиноптилолита значения  $K_d$  и  $K_{\text{оч}}$  по  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  по сравнению с исходным образцом могут увеличиваться для ферроцианида меди, не изменяться для ферроцианида железа или уменьшаться в случае ферроцианида никеля. В то же время модифицирование алюмосиликатов ферроцианидами металлов способствует существенному возрастанию (в 1.65–; 4.00 раза) коэффициента очистки растворов по  $^{137}\text{Cs}^+$ . Такое изменение специфичности по  $^{137}\text{Cs}^+$  обусловлено появлением в составе синтезированных сорбентов ферроцианидов металлов, являющихся наиболее селективными по отношению

к ионам цезия [ 8 ]. Расположение ферроцианидов на поверхности алюмосиликатов позволяет рассматривать полученные сорбенты как тонкопленочные, что заметно снижает диффузионные затруднения, присущие чистым ферроцианидам, и значительно улучшает их кинетические показатели сорбционного процесса. Подобное модифицирование способствует более эффективному использованию ферроцианидов металлов по сравнению с индивидуальным ферроцианидом при одинаковой степени извлечения радионуклидов. Сравнение величин полной обменной емкости клиноптилолита по катиону  $Sr^{2+}$  [ 9 ] и клиноптилолита с аналогичными величинами обменной емкости по катионам  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  ( 0.87, 0.64 и 0.71 мг-экв/г соответственно ) позволяет сделать вывод о том, что не все, а лишь наиболее активные ионообменные центры минерала в процессе синтеза участвуют в формировании структуры ферроцианида. Оставшаяся часть центров, доступная и после модифицирования клиноптилолита для ионов цезия и стронция, вносит менее значительный вклад в процесс извлечения радионуклидов. При этом увеличение доли таких центров в сорбенте и обуславливает обсуждаемые изменения в селективности сорбентов по стронцию.

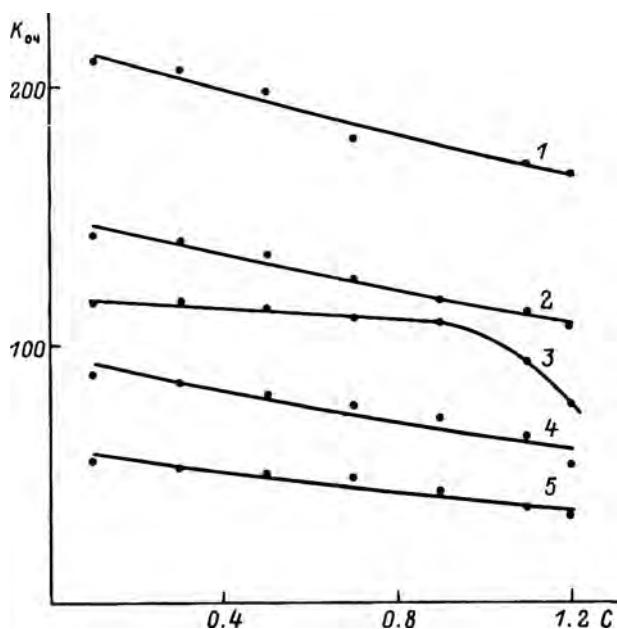


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки  $K_{оч}$  по  $^{137}Cs$  от концентрации катионов солевого фона  $C$  (г/л) для различных образцов.

1 – клиноптилолит+ферроцианид  $Ni$ , 2 – клиноптилолит+ферроцианид  $Cu$ , 3 – бентонит+ферроцианид  $Fe$ , 4 – бентонит+ферроцианид  $Zr$ , 5 – клиноптилолит+ферроцианид  $Fe$ .

При изучении зависимости коэффициента очистки ( $K_{оч}$ ) по цезию от активности исходного раствора нами в качестве объекта исследования был выбран наиболее селективный (по  $^{137}Cs$ ) образец клиноптилолита, модифицированный ферроцианидом никеля. Из данных, представленных на рис. 1, видно, что уменьшение активности по  $^{137}Cs$  сопровождается равномерным уменьшением, а не увеличением, как следовало бы ожидать, значения  $K_{оч}$ . Объяснение данному факту, по-видимому, следует искать в том, что при решении различных радиохимических задач исследователям приходится сталкиваться с извлечением ультрамалых концентраций радионуклидов. Для данных же областей (ниже  $10^{-6}$  м.) характерно отсутствие общепринятой зависимости  $K_{оч}$  от активности (концентрации). Численное значение коэффициента очистки, как, например, в случае ионообменных смол [ 1 ], будет в данном случае изменяться при варьировании концентрации

и природы макроиона, состава раствора, температуры, природы ионообменника. На процесс извлечения микрокомпонентов из жидких сред будут оказывать влияние и другие факторы [10]: наличие в сорбенте центров различной активности, обусловленное особенностями его химического строения; неравномерное извлечение из раствора различно сорбирующихся частиц микроэлементов, связанное с изменением энергии их взаимодействия с поверхностью сорбента, определяемой двумя параметрами. Во-первых, это потенциальная энергия сорбента на единицу его активной поверхности (постоянная для любых масс сорбента), а во-вторых, потенциальная энергия ионов микроэлемента (цезия), изменяющаяся по мере изменения концентрации цезия в растворе. При этом часть ионов может обладать минимальной энергией, при которой процесс обмена невозможен. Отметим, что аналогичная зависимость  $K_{0ч}$  от активности наблюдалась и ранее [11].

Извлечение цезия и стронция из растворов сложного состава, включающих ионы магния, кальция, натрия в концентрациях, существенно превышающих содержание радионуклидов, представляет большие трудности и возможно лишь при использовании селективных сорбентов. Из вод с невысокой минерализацией (до 100 мг/л) цезий и стронций могут быть извлечены с помощью цеолитов [1, 2]. Данные по сорбции этих же радионуклидов из растворов с высокой минерализацией в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе нами была изучена зависимость селективности извлечения радионуклидов цезия и стронция от концентрации солевого фона. Из данных рис. 2 видно, что при содержании в растворе солей до 0.17 г/л коэффициент очистки на всех синтезированных композиционных сорбентах практически не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации солей в растворе (до 1.2 г/л) сопровождается снижением величины коэффициента очистки по цезию на 30–40%. При этом наименее чувствительным к концентрации солевого фона дезактивируемого раствора, как и в случае индивидуального ферроцианида [8], оказался образец клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля. Так, при концентрации фона 1.2 г/л величина  $K_{0ч}$  для него уменьшается на 21%.

### Выводы

Проведенные исследования позволяют предложить в качестве одного из путей повышения специфичности природных алюмосиликатов (бентонита и клиноптилолита) по отношению к цезию и стронцию модифицирование их поверхности ферроцианидами тяжелых металлов, способствующее получению селективных сорбентов для извлечения радионуклидов из высокоминерализованных вод.

### Список литературы

- [1] Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
- [2] Никашина В.А., Заборская Е.Ю., Махалов Е.М. и др. // Радиохимия. 1974. Т. 16. № 6. С. 753–756.
- [3] Matel L., Keltos D., Macasek F. // J. Radioanal. a. Nucl. Chem. Lett. 1991. V. 154. N 2. P. 81–88.
- [4] Gulis G., Timneak J. // J. Radioanal. a. Nucl. Chem.: Art. 1986. V. 101. N 1. P. 21–25.
- [5] Пат. 4448711 США, МКИ В 01 J 27/24. Process for producing zeolite adsorbents and process for treating radioactive liquid waste with the zeolite adsorbent.
- [6] А.с. 1115792 СССР, МКИ В 01 J 20/00. Способ получения композиционного ферроцианидного сорбента.
- [7] А.с. 801871 СССР, МКИ В 01 J 19/04. Способ получения композиционного ферроцианидного сорбента.
- [8] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.А. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
- [9] Панасюгин А.С., Комаров В.С., Ратько А.И. и др. // Весці АН Беларусі. Сер.хім. навук. 1993. № 2. С. 14–17.
- [10] Егоров Ю.В. Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М.; Л.: Наука, 1965. С. 113–117.
- [11] Del Debbio J.A. // Radiochim. acta. 1991. V. 52–53. Pt 1. P. 181–186.

Институт общей и неорганической химии АН Беларуси, Минск  
Поступило в Редакцию 12 апреля 1993 г.