

# Использование селективных сорбентов для концентрирования радиоактивного цезия

© А. С. Панасюгин\*, Н. Б. Голикова\*\*, О. В. Струкова\*

\* Белорусский национальный технический университет, Минск

\*\* Институт радиэкологических проблем Национальной академии наук Беларуси, Минск–Сосны

Получено 11.05.2002

УДК 541.183.5:661.184.23

Изучены динамические характеристики процесса сорбции  $^{137}\text{Cs}$  сорбентом на основе цеолита NaX и ферроцианидов меди(II) и сурьмы(V). Установлено, что при скорости фильтрации активного раствора ( $2 \cdot 10^5$  Бк/л  $^{137}\text{Cs}$ ) 50–200 колоночных объемов в час степень сорбции (S) составляла 95.0–99.8%. Определена оптимальная скорость фильтрации раствора, содержащего радиоактивный цезий – 75 колоночных объемов в час. Было пропущено до 6000 колоночных объемов раствора с удельной активностью 6.2 Бк/л по  $^{137}\text{Cs}$ . Процент сорбции при этом составил 96.0–98.0%. Установлено, что при оптимальной скорости фильтрации исходная активность раствора не оказывает влияния на место локализации  $^{137}\text{Cs}$  в объеме колонки. Увеличение скорости пропускания раствора до 200 колоночных объемов в час приводит к размыванию сорбционного фронта, что выражается в уменьшении значений соотношений активностей сорбента из верхней и нижней частей колонки с 15.4 до 3.9.

В результате катастрофы на Чернобыльской АЭС значительная часть территории Беларуси была загрязнена радионуклидами, в том числе и водосборы рек. Данная ситуация привела к необходимости усиления контроля за загрязнением воды радиоактивными элементами, прежде всего  $^{137}\text{Cs}$ .

Первым этапом любого метода определения активности воды является концентрирование пробы, которое проводят разными способами: выпариванием, соосаждением, диализом, применением сорбентов. Наиболее перспективным способом концентрирования радионуклидов является использование сорбентов, особенно высокоселективных. При этом важно, чтобы высокая селективность извлечения радиоизотопов обеспечивалась при высоких скоростях пропускания радиоактивных растворов.

При синтезе селективных сорбентов в качестве основы используют различные носители: силикагель, ионообменные смолы, целлюлозу, цеолиты и др. Проведенные предварительные исследования ряда носителей показали, что одним из наиболее перспективных носителей является синтетический цеолит NaX, так как он обладает хорошими механическими свойствами, выпускается в виде гранул различного размера. Относительная простота получения той или иной катионной формы позволяет использовать его в качестве основы для фиксации на поверхности функциональных групп, в частности ферроцианидных, являющихся наиболее селективными по отношению к радиоизотопам цезия.

Целью данной работы являлось изучение свойств сорбентов на основе цеолита NaX и ферроцианидов меди(II) и сурьмы(V), способ получения которых аналогичен приведенному в работе [1].

На данных материалах была изучена сорбция  $^{137}\text{Cs}$  в статических и динамических условиях.

Эксперименты в статических условиях с радиоактивными и стабильными изотопами проводили путем контактирования навески сорбента (размер гранул 1.5–2.2 мм) с модельными растворами в соотношении  $V/m = 100$  в течение 24 ч. Концентрация стабильных ионов цезия составляла 0.05 моль/л. В качестве исходной воды для приготовления радиоактивных растворов была взята вода, химический состав которой приведен ниже. Удельная активность по  $^{137}\text{Cs}$  составляла  $2 \cdot 10^5$  Бк/л.

pH	8.3±0.05
Взвешенные вещества, мг/л	17.1±1.7
Сухой остаток, мг/л	349.5±8.3
Na <sup>+</sup> , мг/л	5.8±0.15
K <sup>+</sup> , мг/л	1.0±0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	<0.1
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	37.6±3.9
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	6.4±0.44
Fe <sub>общ</sub> , мг/л	0.2±0.02
Cl <sup>-</sup> , мг/л	8.1±0.79
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	4.1±0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	2.2±0.04
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/л	>0.001
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	164.7±12.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	Не обнаружен
Br <sup>-</sup> , мг/л	0.1±0.01
F <sup>-</sup> , мг/л	0.13±0.01
SiO <sub>2</sub> , мг/л	10.77±1.05
Общая жесткость, мг-экв/л	2.47±0.05
Карбонатная жесткость, мг-экв/л	2.46±0.06

Эксперименты по изучению динамики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  были выполнены на стандартных колонках со следующими параметрами: диаметр 10 мм, высота 50 мм, объем сорбционного материала 5 мл,

высота фильтрующего слоя 43–45 мм, размер гранул 1.5–2.2 мм.

Равновесные концентрации обменивающихся ионов определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-30.

Активность  $^{137}\text{Cs}$  в растворе измеряли на  $\gamma$ -спектрометрической установке в геометрии «дента» объемом 25 см<sup>3</sup>. Установка включает в себя полупроводниковый Ge(Li) детектор ДГДК-125В с защитным экраном NaI(Tl) и анализатор импульсов АЦП-1К-2. Минимальная определяемая активность  $^{137}\text{Cs}$  за время измерения 3000 с с надежностью 0.95 составляет 0.6 Бк/пробу. Относительная погрешность измерения не превышала  $\pm 7\%$ .

Выбор оптимальных режимов работы сорбентов проводили при пропускании раствора с активностью  $2 \cdot 10^5$  Бк/л по  $^{137}\text{Cs}$  при разных скоростях. Скорость пропускания раствора варьировали от 50 до 150 колоночных объемов в час (к.о./ч). Отбор проб проводили после пропускания определенного количества колоночных объемов раствора.

Нами было изучено влияние удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  на эффективность сорбции цезия при постоянной скорости пропускания раствора. Удельная активность при этом составляла  $2.0 \cdot 10^5$ , 620 и 6.2 Бк/л при скорости фильтрации 75 к.о./ч.

После окончания каждой серии экспериментов измеряли активность сорбента верхней и нижней частей колонок.

На основании экспериментальных значений были рассчитаны степень сорбции  $S$ , коэффициенты распределения  $K_d$  и очистки  $K_{оч}$  по соответствующим формулам

$$K_d = (A_0 - A_f)V/(A_f m),$$

где  $A_0$  и  $A_f$  – активность радионуклида в растворе до и после пропускания через сорбент соответственно,  $V$  – объем раствора (мл),  $m$  – навеска образца (г);

$$K_{оч} = A_0/A_f;$$

$$S = [(A_0 - A_f)/A_0] \cdot 100\%.$$

Сорбционные параметры рассчитывали по методикам, приведенным в работах [1–4].

Результаты измерений в статических условиях приведены в таблице. Как видно из представленных данных, значения обменной емкости по отношению к ионам цезия для исходного цеолита и модифицированных образцов различаются незначительно, в то же время селективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  модифицированным сорбентом значительно выше (значения  $K_d$  увеличились в 3.0–6.75 раза). Дальнейшие исследования были

#### Ионообменные характеристики сорбентов

Образец	$K_{оч}$	$K_d$ , мл/г	Обменная емкость по $\text{Cs}^+$ , мг-экв/г
NaX	46.9	$4.59 \cdot 10^3$	1.55
NaX-ферроцианид Cu	309	$3.1 \cdot 10^4$	1.69
NaX-ферроцианид Sb	136	$1.35 \cdot 10^4$	1.66

направлены на изучение динамических характеристик модифицированных образцов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и 2, эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из раствора с активностью  $2 \cdot 10^5$  Бк/л по  $^{137}\text{Cs}$  на колонках, заполненных цеолитом NaX, модифицированным ферроцианидами меди или сурьмы, сохраняется высокой при скорости фильтрации 50 к.о./ч. Однако, учитывая то, что эффективность извлечения цезия на сорбенте, содержащем ферроцианид сурьмы, несколько ниже, а также принимая во внимание более высокую стоимость данного материала, дальнейшие исследования проводили на цеолите NaX, модифицированном ферроцианидом меди.

При увеличении скорости фильтрации от 50 до 150 к.о./ч коэффициент очистки ( $K_{оч}$ ) снижается с 513 до 85, степень сорбции ( $S$ ) остается достаточно высокой, составляя 99.5–99.8% (рис. 2). При этом на начальном этапе в зависимости от скорости фильтрации происходит увеличение или снижение коэффициента очистки, а затем последующая стабилизация работы фильтрующего элемента на одном уровне. Судя по кривым, приведенным на рис. 2, оптимальной скоростью для данного фильтрующего элемента является 75 к.о./ч. Данная тенденция ранее была описана в работах [5–12].

Дальнейшее изучение сорбции на образце NaX-Cu было продолжено при уменьшении удельной активности раствора  $^{137}\text{Cs}$  с  $2 \cdot 10^5$  до 6.2 Бк/л и увеличении количества пропущенного раствора до 6000 колоночных объемов. Степень сорбции в

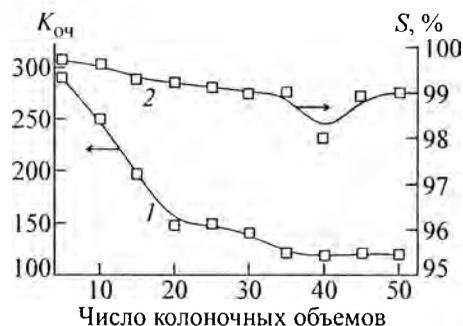


Рис. 1. Зависимость коэффициента очистки  $K_{оч}$  (1) и степени сорбции  $S$  (2) от количества пропущенных колоночных объемов для скорости фильтрации воды 50 к.о./ч на образце цеолита NaX, модифицированного сурьмой.

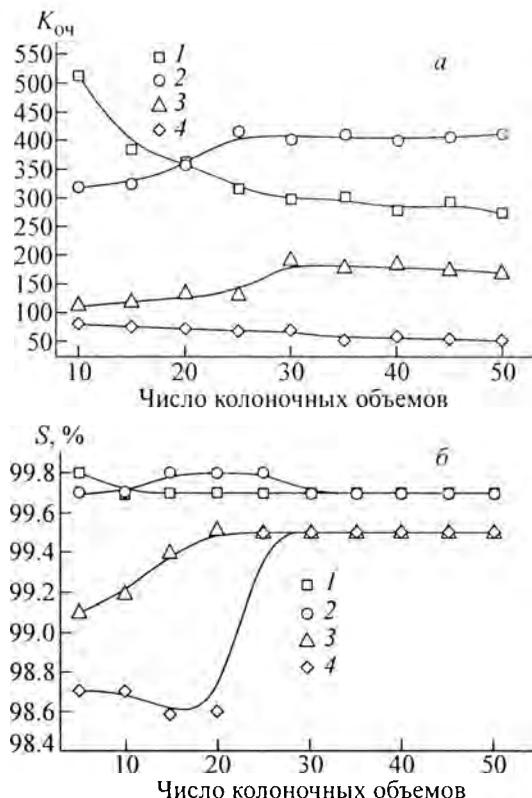


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки  $K_{оч}$  (а) и степени сорбции  $S$  (б) от количества пропущенных колоночных объемов для различных скоростей фильтрации воды на образце цеолита NaX, модифицированного ферроцианидом меди. Скорость фильтрации воды, к.о./ч: 1 – 50, 2 – 75, 3 – 100, 4 – 150.

этом диапазоне концентраций и количества пропущенного раствора составила 96.0–98.0%.

В ходе выполнения исследований было установлено, что при оптимальной скорости фильтрации исходная активность раствора не оказывает заметного влияния на место локализации  $^{137}\text{Cs}$  в объеме колонки. Как видно из рис. 3, значения соотношений активностей сорбента верхней и нижней частей колонки ( $Y$ ) при изменении исходной активности раствора от  $2.0 \cdot 10^5$  до  $6.2 \text{ Бк/л}$  находятся в пределах 14.3–14.4.

В одном из экспериментов со скоростью 200 к.о./ч через колонку с цеолитом NaX–Cu был пропущен раствор с активностью 6.2 Бк/л. Процент сорбции при этом был равен 95.0–96.0%. Увеличение скорости пропускания раствора с 50 до 200 к.о./ч приводит к размыванию сорбционного фронта, что выражается в уменьшении соотношения активности сорбента из верхней и нижней частей колонки с 14.4 до 4 (рис. 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что цеолит NaX, модифицированный ферроцианидом меди, является ионоситовым сорбентом, а скорость пропускания исследуемого

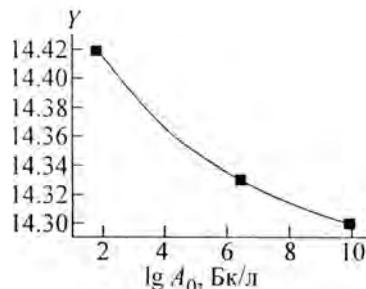


Рис. 3. Зависимость соотношения активности сорбента из верхней и нижней частей колонки  $Y$  от исходной активности раствора  $A_0$  на образце цеолита NaX, модифицированного ферроцианидом меди.

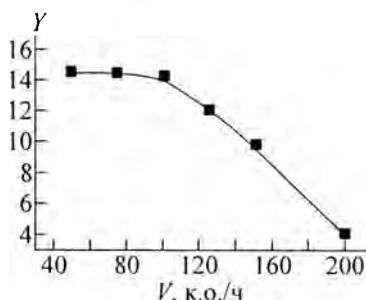


Рис. 4. Зависимость соотношения активности сорбента из верхней и нижней частей колонки  $Y$  от объемной скорости пропускания радиоактивного раствора  $V$  на образце цеолита NaX, модифицированного ферроцианидом меди.

раствора, равная 75 к.о./ч, оптимальна для концентрирования  $^{137}\text{Cs}$  из питьевой воды.

### Список литературы

- [1] *Иониты в химической технологии* / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 415 с.
- [2] Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. // *Комплексообразующие иониты*. М.: Химия, 1980. 336 с.
- [3] Козановский А. М. *Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод*. Киев: Наук. думка, 1983. 240 с.
- [4] Berry J. A. et al. // *Radiochim. Acta*. 1988. Vol. 44–45. P. 135–141.
- [5] Кудрявцев Г. В., Бернадюк С. З., Лисичкин Г. В // *Успехи химии*. 1989. Т. 58, N 4. С. 684–709.
- [6] Бетенеков Н. Д., Губанова А. И., Егоров Ю. В. // *Радиохимия*. 1976. Т. 18, N 4. С. 622–627.
- [7] Amphlett C. B., McDonald Z. A., Redman M. I. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. Vol. 6, N 3. P. 220–235.
- [8] Гельферих Ф. *Иониты*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- [9] Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трусов А. Г. *Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений*. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
- [10] Егоров Ю. В. *Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов*. М.; Л.: Наука, 1965. С. 113–117.
- [11] Del Debio J. A. // *Radiochim. Acta*. 1991. Vol. 52–53, Part 1. P. 181–186.
- [12] Никашина В. А., Заборская Е. Ю., Махалов Е. М. и др. // *Радиохимия*. 1974. Т. 16, N 6. С. 753–756.