

ОЧИСТКА МОРСКОЙ ВОДЫ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

**А.В. Воронина, А.Ю. Носкова, В.С. Семенищев,
М.О. Блинова, А.Ф. Никифоров**

E-mail: av.voronina@mail.ru

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, Россия*

АННОТАЦИЯ: Исследована сорбция в статических условиях радионуклидов цезия и стронция из морской воды ферроцианидными сорбентами на основе гидратированных диоксидов титана и циркония (Т-35, НКФ-ГДТ), природных алюмосиликатов глауконита и клиноптилолита (НКФ-Гл, НКФ-Кл), фосфатом циркония (Т-3А), модифицированным гидратированным диоксидом циркония (Т-3К), диоксидом марганца на основе гидратированного диоксида титана (МД-ГДТ). Получены изотермы сорбции, определены коэффициенты распределения цезия и стронция. Получены зависимости коэффициента распределения цезия сорбентами от содержания морской воды.

Для переработки жидких радиоактивных отходов на основе морской воды с различным содержанием рекомендованы сорбенты НКФ-Гл и НКФ-ГДТ. Коэффициенты распределения цезия между твердой и жидкой фазами составляют $1,0 \cdot 10^5$ и $1,0 \cdot 10^4$ мл/г соответственно даже при содержании 100 г/л. При сорбции стронция из морской воды коэффициенты распределения стронция не превышают $1,9 \cdot 10^2$ мл/г, что связано с присутствием в имитате морской воды большой доли (34 ± 7 %) устойчивых псевдорадиоколлоидов стронция.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: морская вода, жидкие радиоактивные отходы, очистка, цезий, стронций, сорбент, гидратированный диоксид титана, алюмосиликаты, ферроцианиды, фосфат циркония.

Загрязнение радионуклидами вод Мирового океана происходит в результате испытаний ядерного оружия, при сбросе радиоактивных вод и радиоактивных отходов предприятий ядерного топливного цикла, аварий, сброса радиоактивных отходов судов, работающих на атомных двигателях, атомных электростанций в прибрежной зоне. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) на основе морской воды образуются в процессе эксплуатации и авариях транспортных реакторов судов. Большое количество ЖРО накоплено при охлаждении аварийных энергоблоков АЭС Фукусима-1 (Япония) морской водой.

Очистка от радионуклидов вод высокой минерализации, а именно такой является морская вода, представляет более сложную задачу, чем очистка пре-

© Воронина А.В., Носкова А.Ю., Семенищев В.С., Блинова М.О., Никифоров А.Ф., 2019

сных вод. Присутствие макрокомпонентов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в высокой концентрации оказывает конкурентное влияние при сорбции радионуклидов цезия и стронция. Высокая концентрация и разнообразие присутствующих анионов обуславливают разнообразие форм состояния радионуклидов. Разработка методов иммобилизации радионуклидов из сложных по составу ЖРО представляет научный и практический интерес.

Исследованы сорбции цезия и стронция из морской воды и отходов, содержащих морскую воду, сорбционно-реагентным материалом на основе аморфного силиката бария BaSiO_3 (СРМ-Sr) [1], композитными материалами на основе силикатов бария и резорцинформальдегидных смол [2–3], титаносиликатами [4–5], модифицированным диоксидом марганца (МДМ) [5], синтетическим иванюкитом [5], гранулированным натрий-бирнесситом [6]. Высокие коэффициенты распределения при сорбции стронция из морской воды – $6,0 \cdot 10^4$ и $6,4 \cdot 10^3$ мл/г – получены для сорбционно-реагентного материала на основе аморфного силиката бария BaSiO_3 [1, 5], при этом отмечено, что сорбент обладает низкой гидромеханической прочностью, а коэффициент распределения стронция зависит от соотношения V/m [1]. При введении связующего (резорцинформальдегидных смол) в BaSiO_3 с последующим гранулированием был получен сорбент для совместного удаления цезия и стронция из морской воды. Максимально достигаемые для него коэффициенты распределения (K_d) стронция и цезия из морской воды составили $3,8 \cdot 10^4$ и $2,9 \cdot 10^3$ мл/г соответственно [2].

Уступают по специфичности сорбции стронция титаносиликат SL3, синтетический иванюкит, сорбент МДМ, для которых K_d не превышает 29, 61 и $5,9 \cdot 10^2$ мл/г. Исследования сорбции цезия данными сорбентами проведены из содержащих кальций растворов различной концентрации. Низкой селективностью обладают природные алюмосиликаты, поэтому применение их для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция нецелесообразно.

В данной работе проведена оценка возможности концентрирования ^{137}Cs и ^{90}Sr из морской воды ферроцианидными сорбентами на основе природных и искусственных носителей (Т-35, НКФ-ГДТ, НКФ-Гл, НКФ-Кл), диоксидом марганца на основе гидратированного диоксида титана (МД-ГДТ), фосфатом циркония (Т-3А), модифицированным гидроксидом циркония (Т-3К).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сорбцию искусственных радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr исследовали из имитата морской воды. Имитат морской воды готовили путем растворения реактивов в дистиллированной воде. В табл. 1 приведен состав имитата морской воды.

Таблица 1. Состав имитата морской воды

Соли	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	NaBr	pH
Содержание г/л	27,021	2,493	3,368	1,163	0,730	0,206	0,085	8,2±0,1

Удельная активность ЖРО составляла $8 \cdot 10^4$ Бк/л. При исследовании статистики сорбции концентрацию цезия и стронция в морской воде варьировали и устанавливали растворами CsCl и SrCl₂. Сорбцию радионуклидов из морской воды исследовали для двух групп сорбентов:

– сорбентов производства ПНФ «Термоксид» (г. Заречный): Т-3А – фосфат циркония марки «Термоксид», способ получения описан в работе [7]; Т-35 – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида циркония марки «Термоксид». Термоксид-35 представляет собой двухфазную систему, состоящую из высокодисперсной аморфной фазы гидроксида циркония, в порах которого располагаются микрокристаллы смешанного ферроцианида никеля [8]; сорбента Т-3К (модифицированный гидратированный диоксид циркония);

– лабораторных образцов поверхностно-модифицированных сорбентов, разработанных на кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ: НКФ-ГДТ – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана, метод синтеза и некоторые сорбционные свойства сорбента описаны в работах [9–11]; МД-ГДТ – диоксид марганца на основе гидратированного диоксида титана; НКФ-Кл – ферроцианид никеля-калия на основе природного клиноптилолита Шивертуйского месторождения (Читинская обл.) [12–13]; НКФ-Гл – ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата, полученного из глауконита Каринского месторождения (Челябинская обл.) [12].

При сорбции цезия объем раствора составлял 50 мл, навеска сорбента 20 мг. При сорбции стронция, вследствие реализации более низких коэффициентов распределения, объем раствора и навеска сорбента равны 20 мл и 50 мг соответственно. Радиометрирование проб проводили на полупроводниковом радиометре УМФ-2000 или сцинтилляционном гамма-бета-спектрометре МКС-АТ 1315 «Атомтех». Равновесные коэффициенты распределения цезия (K_d) из имитата ЖРО рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{S}{(1-S)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где V – объем раствора, мл;

m – масса сорбента, г;

S – степень извлечения радионуклида.

Долю коллоидов цезия и стронция в имитате морской воды с рН=8,2 и рН=2 определяли методом ультрафильтрации раствора через ядерные фильтры производства ОИЯИ (г. Дубна) с размером пор $0,14 \div 0,18$ мкм. Имитат морской воды до рН=2 доводили добавлением соляной кислоты. Объем раствора для ультрафильтрации составлял $V=10$ мл, концентрация цезия и стронция в растворе – 1 мг/л. Отбор проб и ультрафильтрацию проводили на следующий день после мечения имитата морской воды радионуклидами ^{137}Cs или ^{90}Sr . Радиометрировали пробы на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 с полупроводниковым детектором. Долю коллоидов в морской воде рассчитывали по формуле:

$$\alpha_i = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{фильтр}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{фон}}} \quad (2)$$

где α_i – доля цезия или стронция в форме коллоидов в i пробе раствора;

$I_{\text{исх}}$ – скорость счета раствора до ультрафильтрации;

$I_{\text{фильтр}}$ – скорость счета раствора после фильтрации;

$I_{\text{фон}}$ – скорость счета фона.

Дополнительно исследовали сорбцию цезия из морской воды с различной степенью разбавления и концентрирования. В табл. 2 приведены концентрации катионов и анионов в модельных растворах морской воды с различной степенью концентрирования и разбавления.

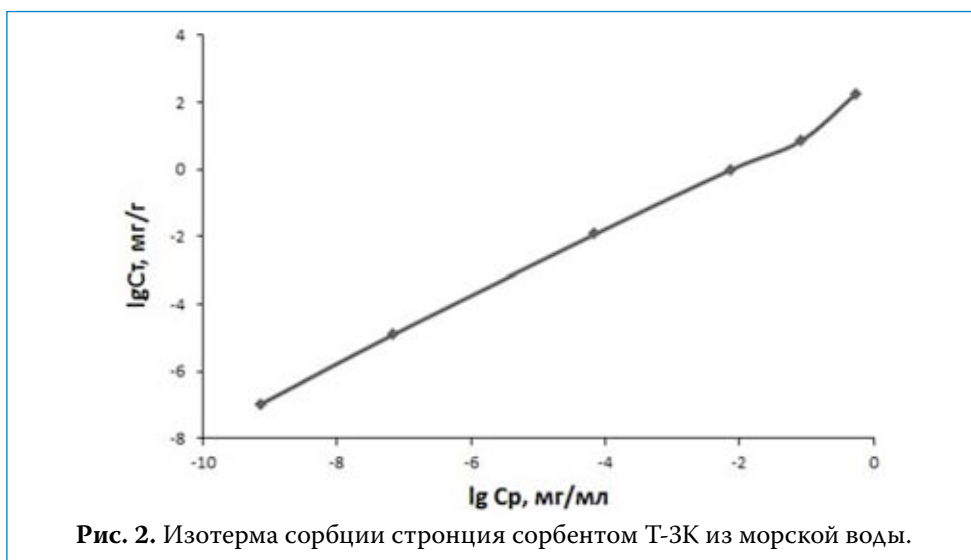
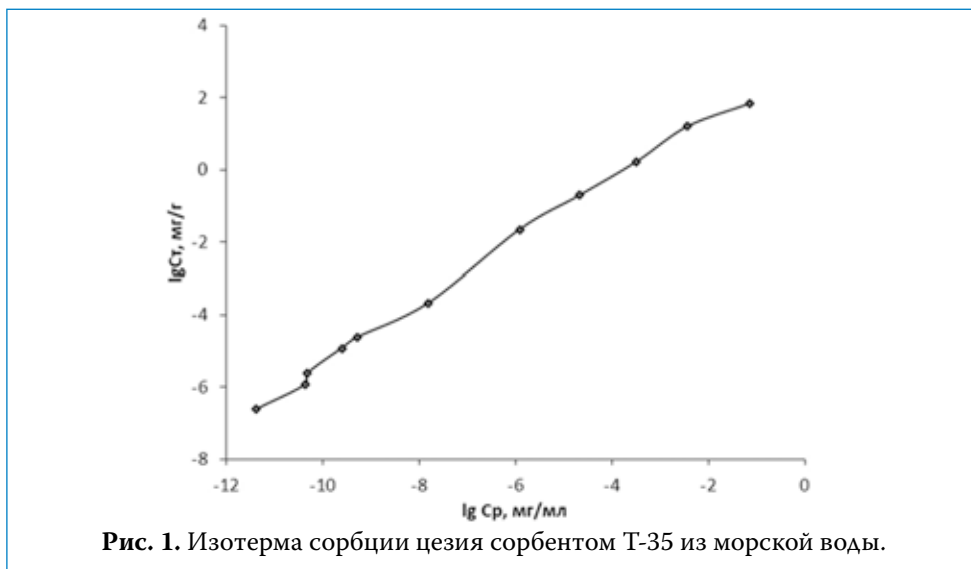
Таблица 2. Состав имитатов жидких радиоактивных растворов

		Масса иона в имитате морской воды, г						
Содержание г/л		3,5	7	17,5	35	70	105	140
Ион								
Na ⁺		1,076	2,1519	5,3798	10,76	21,519	32,279	43,038
Mg ⁺²		0,1297	0,2593	0,6483	1,2965	2,593	3,8895	5,186
Ca ²⁺		0,0412	0,0824	0,206	0,4119	0,8238	1,2357	1,6476
K ⁺		0,0399	0,0798	0,1996	0,3991	0,7982	1,1973	1,5964
Sr ⁺²		0,0008	0,0016	0,0039	0,0078	0,0156	0,0234	0,0312
Cl ⁻		1,9353	3,8706	9,6765	19,353	38,706	58,059	77,412
SO ₄ ⁻²		0,2712	0,5425	1,3562	2,7124	5,4248	8,1372	10,85
F ⁻		0,0001	0,0003	0,0007	0,0013	0,0026	0,0039	0,0052
Br		0,0067	0,0135	0,0337	0,0674	0,1348	0,2022	0,2696

Для исследования были приготовлены растворы с заданным содержанием и концентрацией стабильного цезия 1 мг/л. Пробы с высоким содержанием солей измеряли на гамма-спектрометре после установления равновесия в генетически связанной паре ^{137}Cs – $^{137\text{m}}\text{Ba}$ непосредственно в виде 10 мл раствора. Пробы с низким содержанием солей измеряли на бета-радиометре на латунных кюветках после упаривания 0,5 мл раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценку коэффициентов распределения цезия и стронция из имитата ЖРО на основе морской воды проводили в условиях статике сорбции. Для сорбентов выполняли точечную оценку сорбционных характеристик (K_{d1}). Для наиболее специфичных сорбентов получали изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций цезия и стронция. На рис. 1 и рис. 2 приведены типичные изотермы сорбции цезия и стронция сорбентами марки



«Термоксид». Линейные участки изотерм сорбции, соответствующие области выполнения закона Генри, обрабатывали методом наименьших квадратов (МНК) и рассчитывали равновесные коэффициенты распределения K_{d2} . В табл. 3 приведены коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr , установленные при их сорбции из морской воды.

Таблица 3. Коэффициенты распределения цезия и стронция неорганическими сорбентами из морской воды, мл/г

Радионуклид	Сорбент						
	Т-3А	Т-35	Т-3К	НКФ-ГДТ	МД-ГДТ	НКФ-Гл	НКФ-Кл
Цезий K_{d1}	$7,5 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^4$	–	$4,1 \cdot 10^4$	–	$3,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^4$
Цезий K_{d2}	–	$2,2 \cdot 10^3$	–	$1,6 \cdot 10^4$	–	$2,2 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^3$
Стронций	–	–	$1,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	64	87

Из полученных результатов следует, что из морской воды эффективно концентрируют ^{137}Cs ферроцианидные сорбенты на носителях НКФ-ГДТ, Т-35, НКФ-Кл, НКФ-Гл. Они являются более селективными сорбентами к ^{137}Cs , чем фосфат циркония (сорбент Т-3А), и могут концентрировать цезий из солевых растворов сложного состава. Модифицированные алюмосиликаты НКФ-Кл и НКФ-Гл обладают высокой обменной емкостью к радионуклидам цезия и стронция (статическая обменная емкость сорбентов по цезию составила 402 ± 28 и 211 ± 15 соответственно, стронция 560 ± 39 и 37 ± 4 мг/г) и высокими коэффициентами распределения радионуклидов в присутствии элементов аналогов [14]. Иная ситуация наблюдается при сорбции стронция. Все исследованные сорбенты показали коэффициенты распределения стронция не более $1,9 \cdot 10^2$ мл/г. Для объяснения полученных результатов исследовали содержание псевдорadioколлоидов цезия и стронция в приготовленном имитате морской воды.

В табл. 4 представлены данные по доле псевдорadioколлоидов цезия и стронция в имитате морской воде при разных значениях pH.

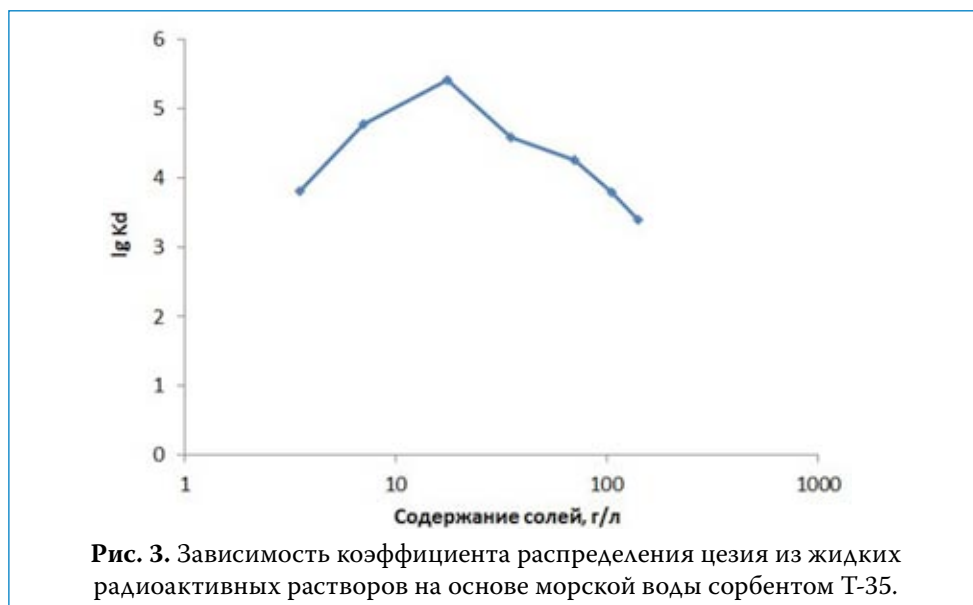
Таблица 4. Доля радионуклидов в форме псевдорadioколлоидов в имитате морской воды

Радионуклид	α_i	
	pH=2	pH=8,2
^{137}Cs	$0,097 \pm 0,040$	$0,186 \pm 0,030$
^{90}Sr	$0,33 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,07$

В соответствии с полученными значениями доля псевдорадиоколлоидов цезия в морской воде при $pH = 8,2$ в два раза больше чем в сильноокислой среде, тогда как доля стронция практически не зависит от pH среды. Псевдорадиоколлоиды, образованные стронцием в морской воде, более устойчивы, чем псевдорадиоколлоиды цезия. Сорбенты не извлекают псевдорадиоколлоиды, вследствие чего наблюдаются невысокие коэффициенты распределения стронция. Большая доля псевдорадиоколлоидов стронция, вероятно, связана с присутствием оксида кремния в реактивах. Поэтому окончательные выводы о пригодности сорбентов для очистки морской воды от стронция можно будет сделать только после проверки сорбционной способности на реальных образцах морской воды.

При упаривании ЖРО, а также при использовании мембранных технологий для переработки ЖРО на основе морской воды могут возникать концентрированные ЖРО с более высоким солесодержанием. На рис. 3 приведена зависимость коэффициента распределения цезия сорбентом Т-35 от солесодержания в разбавленном и концентрированном имитате морской воды.

Для сорбента Т-35 наблюдается при повышении солесодержания более $17,5$ г/л снижение коэффициента распределения цезия до $1,6 \cdot 10^3$ мл/г. Наиболее эффективными сорбентами для переработки ЖРО на основе морской воды с высоким солесодержанием оказались сорбенты НКФ-Гл и НКФ-ГДТ. Сорбент НКФ-Гл обеспечивает коэффициент распределения цезия $1,0 \cdot 10^5$ мл/г даже при солесодержании 100 г/л. В случае сорбента НКФ-ГДТ проис-



ходит снижение коэффициентов распределения цезия при концентрации солей более 70 г/л до величины 10^4 мл/г. Такое поведение сорбентов обусловлено высокой селективностью фазы ферроцианида никеля-калия к цезию и особенностями механизмов поглощения цезия.

ВЫВОДЫ

Высокое солесодержание и сложность химического состава морской воды, а также жидких радиоактивных отходов на основе морской воды обуславливают необходимость выбора селективного сорбента для решения задачи их очистки от долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . Исследование сорбции радионуклидов из имитата морской воды промышленно выпускаемыми образцами марки «Термоксид» и лабораторными образцами модифицированных сорбентов на носителях позволило выбрать сорбенты, обладающие более высокими коэффициентами распределения радионуклидов и статической обменной емкостью. Селективными сорбентами к цезию являются ферроцианидные сорбенты на носителях, для которых коэффициент распределения цезия убывает в ряду НКФ-Гл > НКФ-ГДТ > НКФ-Кл > Т-35. Для переработки ЖРО с солесодержанием 100 г/л и более может быть использован сорбент НКФ-Гл, обеспечивающий коэффициент распределения цезия $1,0 \cdot 10^5$ мл/г. При использовании сорбента НКФ-ГДТ происходит снижение коэффициента распределения цезия при концентрации солей в растворе более 70 г/л до величины 10^4 мл/г.

При сорбции стронция все исследованные сорбенты показали близкие значения коэффициентов распределения, не превышающие $1,9 \cdot 10^2$ мл/г. Влияние на сорбцию стронция оказывает присутствие в имитате морской воды большой доли (34 ± 7 %) псевдорадиоколлоидов стронция, устойчивых к разрушению даже в кислой среде при $\text{pH}=2$. Тогда как доля псевдорадиоколлоидов цезия в имитате морской воды составляет $0,186 \pm 0,030$ %, и псевдорадиоколлоиды цезия разрушаются в присутствии высокоспецифичных сорбентов.

Таким образом, концентрирование радионуклидов цезия из морской воды лучше проводить сорбентами НКФ-Гл и НКФ-ГДТ, на сорбционные характеристики которых не оказывают существенного влияния элементы-аналоги. Окончательный вывод об эффективности концентрирования сорбентами стронция из морской воды можно сделать только после проведения исследований на реальной морской воде с учетом доли присутствующих в ней псевдорадиоколлоидов стронция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авраменко В.А., Егорин А.М., Папынов Е.К., Сокольницкая Т.А., Тананаев И.Г., Сергиенко В.И. Технологии переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 355–360.

2. Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю., Пузь А.В., Сокольнищкая Т.А. Проблемы переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. С. 1–9.
3. Егорин А.М., Сокольнищкая Т.А., Тутов М.В., Токарь Э.А., Матвейкин М.Ю., Авраменко В.А. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 2. С. 177–181.
4. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 418–421.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю., Калашикова Г.О., Ганичева Я.Ю. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 59–62.
6. Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Y, Portnyagin A., Balanov M., Misko D., Shelestyuk T., Kalashnikova A., Tokar T., Tananaev I., Avramenko V. Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Vol. 317, Iss.1. P. 243–251.
7. Мусеев В.Е., Шарыгин Л.М., Пышкин В.П. Синтез фосфатов циркония, титана и олова золь-гель методом и исследование их свойств // Неорганические материалы. 1983. № 11. С. 1899–1902.
8. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л. Структура и свойства гранулированного неорганического катионообменника // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. № 6. С. 965–971.
9. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. A study of ferrocyanide sorbents on hydrated titanium dioxide support using physicochemical methods // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. Iss. 1. P. 69–74.
10. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. Vol. 298. P. 67–75.
11. Voronina A.V., Semenishchev V.S. Mechanism of strontium sorption by the mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. Vol. 307. Iss. 1. P. 577–590.
12. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семеничев В.С., Афонин Ю.Д. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных алюмосиликатах // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 446–452.
13. Voronina A.V., Gorbunova T.V., Semenishchev V.S. The effect of the synthesis method on the parameters of pore structure and selectivity of ferrocyanide sorbents based on natural minerals // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 312. Iss. 2. P. 241–254.
14. Воронина А.В., Куляева И.О., Гупта Д.К. Определение параметров селективной сорбции ^{137}Cs природными и модифицированными ферроцианидами глауконитом и клиноптилолитом // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 35–40.

Для цитирования: Воронина А.В., Носкова А.Ю., Семенищев В.С., Блинова М.О., Никифоров А.Ф., Очистка морской воды от радионуклидов цезия и стронция // Водное хозяйство России. 2019. № 6. С. 102–120.

Сведения об авторах:

Воронина Анна Владимировна, канд. хим. наук, доцент, заведующая кафедрой радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: av.voronina@mail.ru

Носкова Анастасия Юрьевна, студент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: nastnosko2009@rambler.ru

Семенищев Владимир Сергеевич, канд. хим. наук, доцент, доцент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: vovius82@mail.ru

Блинова Марина Олеговна, канд. хим. наук, доцент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: m.o.blinova@urfu.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

SEAWATER PURIFICATION FROM CESIUM AND STRONTIUM RADIONUCLIDES

**Anna V. Voronina, Anastasia Y. Noskova, Vladimir S. Semenishchev,
Marina O. Blinova, Aleksandr F. Nikiforov**

E-mail: av.voronina@mail.ru

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract: The article deals with the study of sorption (under batch conditions) of cesium and strontium radionuclides from sea water with ferrocyanidic sorbents based on hydrated titanium and zirconium dioxides (T-35, NPF-HTD), glauconite and clinoptilolite natural aluminum silicates (NPF-G, NPF-C), zirconium phosphate (T-3A), modified hydrated zirconium dioxide (T-3K), and manganese dioxide based on hydrated titanium dioxide (MD-HTD). We have obtained the sorption isotherms, defined the cesium and strontium distribution coefficients. Dependences of the cesium distribution coefficient by the sorbents in seawater saline content have been obtained.

The authors recommend NPF-G and NPF-HTD sorbents for treatment of liquid radioactive waste based on seawater with various salt content. Coefficients of the cesium distribution between solid and liquid phases were $1,0 \cdot 10^5$ and $1,0 \cdot 10^4$ mg/l, respectively, even at solutions with the salt content of 100 g/l. In the process of strontium sorption from seawater, the strontium distribution coefficients do not exceed $1,9 \cdot 10^2$ ml/g, this is connected with big proportion (34 ± 7 %) of stable colloidal forms of strontium in the simulated seawater.

Key words: seawater, liquid radioactive waste, purification, cesium, strontium, sorbent, hydrated titanium dioxide, aluminum silicate, ferrocyanides, zirconium phosphate.

The World Ocean waters contamination with radionuclides occurs due to tests of nuclear weaponry, discharge of radioactive waters and radioactive waste from the nuclear fuel cycle plants, accidents, discharge of radioactive waste from nuclear-powered sea vessels, nuclear power stations in coastal areas. Liquid radioactive waste based on seawater appear in the process of operation of vessels' reactors and because of accidents. Great amount of liquid radioactive waste (LRW) was accumulated as a result of cooling of the damaged power units of Fukushima-1 nuclear power station (Japan) with seawater.

The highly mineralized water purification in respect of radionuclides (this is the case with seawater) presents more complicated task than treatment of fresh water. Присутствие Macro/components Na^+ , K^+ , Ca^{2+} presence in high concentration competitively affects the sorption of cesium and strontium radionuclides. High concentration and variety of the present anions cause the radionuclides' state forms diversity. Development of some methods of radionuclides immobilization from composition-complex LRW is an interesting scientific and practical challenge.

We have studied cesium and strontium sorption from seawater and seawater-containing waste with sorption-reagent material based on amorphous barium silicate BaSiO_3 (CPM-Sr) [1], composite materials based on barium silicate and resorcin/formaldehyde resins [2–3], titanium silicates [4–5], modified manganese dioxide (MMD) [5], synthetic ivanucite [5], and

granulated sodium-bircnessite [6]. High coefficients of distribution in sorption of strontium from seawater $6,0 \cdot 10^4$ and $6,4 \cdot 10^3$ ml/g were obtained for a sorption-reagent material based on amorphous barium silicate BaSiO_3 [1, 5], at this, we noted that the sorbent had low hydro/mechanical strength while the strontium distribution coefficient depended on relation V/m [1]. In case of introduction of binding agent (resorcin/formaldehyde resins) into BaSiO_3 with subsequent granulating we obtained a sorbent for joint disposal of cesium and strontium from seawater. Maximal attainable strontium and cesium distribution coefficients (K_d) in this case are $3,8 \cdot 10^4$ and $2,9 \cdot 10^3$ ml/g, respectively [2].

Titanium silicate SL3, synthetic ivanucit, and MMD sorbent are inferior in terms of strontium sorption specificity, their K_d do not exceed 29,61 and $5,9 \cdot 10^2$ ml/g, respectively. We studied the cesium sorption with the above sorbents from calcium-containing solutions of different concentration. Natural aluminum silicates possess low selectivity, so their use for the seawater purification from cesium and strontium radionuclides is not expedient.

This work assesses possibilities of ^{137}Cs and ^{90}Sr concentration from seawater with ferrocyanide sorbents based on natural and artificial carriers (T-35, NPF-HTD, NPF-G, NPF-C), with manganese dioxide based on hydrated titanium dioxide (MD-HTD), with zirconium phosphate (T-3A), and modified zirconium hydroxide (T-3K).

MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

We studied sorption of artificial radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr from a simulator of seawater. We prepared the simulator of seawater by dissolving of reagents in distilled water. Table 1 shows the seawater simulator composition

Table 1. The seawater simulator composition

Salts	NaCl	MgCl_2	MgSO_4	CaCl_2	KCl	NaHCO_3	NaBr	pH
Content, g/l	27,021	2,493	3,368	1,163	0,730	0,206	0,085	$8,2 \pm 0,1$

The LRW specific activity was $8 \cdot 10^4$ Bq/l. During the sorption statics research, we varied the cesium and strontium concentration in seawater with CsCl and SrCl_2 solutions. The radionuclides sorption from seawater was investigated for two groups of sorbents:

– sorbents of PNF «Termoksid» (Zarechniy) production, T-3A is «Termoksid» trade mark zirconium phosphate, process of production in [7]; T-35 is nickel–potassium ferrocyanide based on hydrated zirconium dioxide of «Termoksid» trade mark. Termoksid-35 is a two-phase system composed of highly dispersed amorphous phase of zirconium dioxide composed of highly dispersed amorphous phase of zirconium dioxide with mixed nickel ferrocyanide microcrystals in its pores [8]; and T-3K sorbent (modified hydrated zirconium dioxide);

– laboratory samples of surface-modified sorbents developed at the Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Ural Federal University: NPF-HTD is nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide; the synthesis method and some sorption properties of the sorbent are described in [9–11]; MD-HTD is manganese dioxide based on hydrated titanium dioxide; NPF-C is nickel-potassium ferrocyanide based on natural klinoptilolyte of the Shivertuy deposit (Chita oblast) [12–13]; NPF-G is nickel-potassium ferrocyanide based on quarts-glaukonite concentrate produced from glaukonite of Karinsk deposit (Chelyabinsk oblast) [12].

The cesium sorption: the solution volume was 50 ml, the sorbent batch was 20 mg. The strontium sorption, due to realization of lower coefficients of distribution: the solution volume and the sorbent batch were 20 ml and 50 mg, respectively. Measuring of the samples radiation was performed with UMF-2000 semi-conductor radiometer or MKC-AT 1315 «Atomtek» scintillation gamma-beta-spectrometer. The cesium equilibrium coefficients of distribution (K_d) from LRW simulator were calculated according to the formula:

$$K_d = \frac{S}{(1 - S)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

where V – is the solution volume, ml;

m – is the sorbent mass, g;

S – is the degree of the radionuclide extraction.

The cesium and strontium colloids proportion in the seawater stimulator with pH=8,2 and pH=2 were determined with the method of the solution ultrafiltration through the nuclear filters produced by JINR (Dubna) with pore dimension of 0,14÷0,18 μm . We made the seawater simulator pH=2 by addition of hydrochloric acid. The volume of the solution for ultrafiltration was $V=10$ ml, cesium and strontium concentration in the solution was 1 mg/l. We performed sampling and ultrafiltration the day after the seawater simulator tracing with ^{137}Cs or ^{90}Sr radionuclides. We measured radiation with УМФ-2000 alpha-beta-radiometer with a semi-conductive detector. The colloids proportion in seawater was calculated according the formula:

$$\alpha_i = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{фильтр}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{фон}}} \quad (2)$$

where

α_i – is proportion of cesium or strontium in the form of colloids in i sample of the solution;

$I_{\text{исх}}$ – is the solution counting rate before ultrafiltration;

$I_{\text{фильтр}}$ – is the solution counting rate after ultrafiltration;

$I_{\text{фон}}$ – is the background counting rate.

Additionally we have studied the cesium sorption from seawater with different dilution and concentration degrees. Table 2 shows cation and anion concentrations in the model seawater solutions with different degree of dilution and concentration.

For investigation, we have prepared solutions with pre-set content and concentration of stable cesium 1 mg/l. The samples with high content of salts were measured with the gamma-spectrometer after attaining the equilibrium in genetically tied couple ^{137}Cs – $^{137\text{m}}\text{Ba}$ directly in a form of 10 ml solution. Samples with low content of salts were measured with the beta-spectrometer at brass cuvettes after evaporation of 0,5 ml of solution.

Table 2. The liquid radioactive solutions' simulators composition

Content, g/l Ion	Ion mass in the seawater simulator, g						
	3,5	7	17,5	35	70	105	140
Na ⁺	1,076	2,1519	5,3798	10,76	21,519	32,279	43,038
Mg ⁺²	0,1297	0,2593	0,6483	1,2965	2,593	3,8895	5,186
Ca ⁺²	0,0412	0,0824	0,206	0,4119	0,8238	1,2357	1,6476
K ⁺	0,0399	0,0798	0,1996	0,3991	0,7982	1,1973	1,5964
Sr ⁺²	0,0008	0,0016	0,0039	0,0078	0,0156	0,0234	0,0312
Cl ⁻	1,9353	3,8706	9,6765	19,353	38,706	58,059	77,412
SO ₄ ⁻²	0,2712	0,5425	1,3562	2,7124	5,4248	8,1372	10,85
F ⁻	0,0001	0,0003	0,0007	0,0013	0,0026	0,0039	0,0052
Br ⁻	0,0067	0,0135	0,0337	0,0674	0,1348	0,2022	0,2696

RESULTS AND DISCUSSION

We assessed the cesium and strontium distribution coefficients from the LRW simulator based on seawater in the conditions of the sorption statics. We performed point assessment of the sorption characteristics (K_{d1}) for sorbents. For the most specific sorbents, we obtained sorption isotherms in a wide range of cesium and strontium concentrations. Figs.1 and 2 show typical isotherms of the cesium and strontium sorption with sorbents of «Termoksid» trade mark. The sorption isotherms' linear sections corresponding to the Henry's law implementation areas were processed by the least-squares method (LSM) and for them the equilibrium distribution coefficients K_{d2} were calculated. Table 3 shows ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr distribution coefficients determined during their sorption from seawater.

Table 3. Coefficients of the cesium and strontium distribution from seawater with non-organic sorbents, ml/g

Radio nuclide	Sorbent						
	T-3A	T-35	T-3K	NPF-HTD	MD-ГДТ	NPF-G	NPF-C
Cesium K_{d1}	$7,5 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^4$	–	$4,1 \cdot 10^4$	–	$3,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^4$
Cesium K_{d2}	–	$2,2 \cdot 10^3$	–	$1,6 \cdot 10^4$	–	$2,2 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^3$
Strontium	–	–	$1,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	64	87

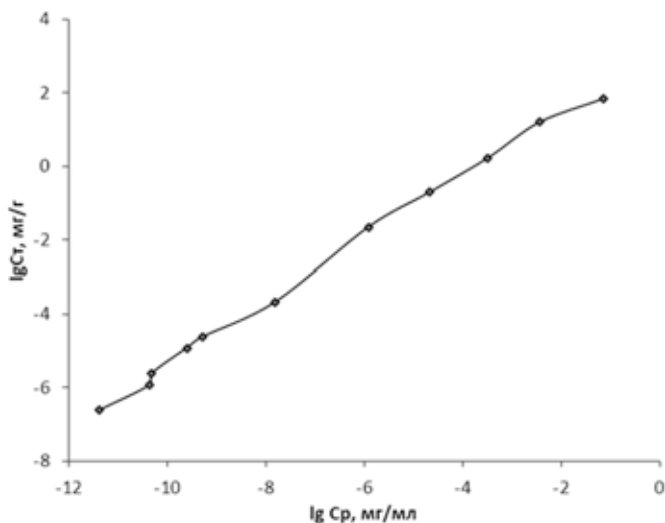


Fig. 1. An isotherm of the cesium sorption from seawater with T-3K sorbent.

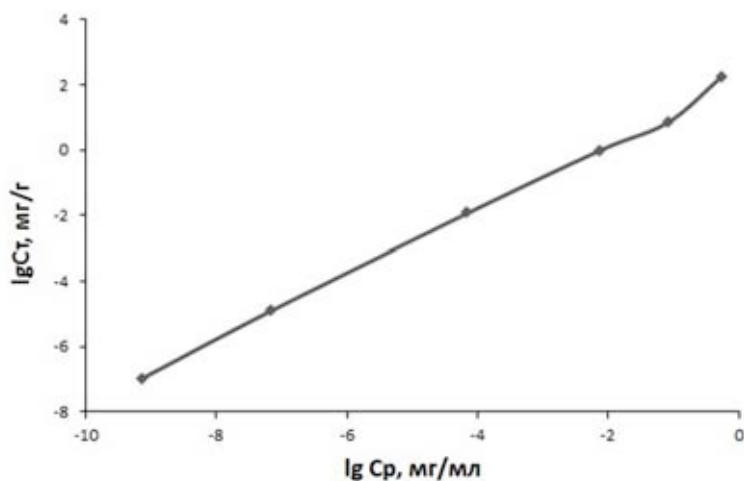


Fig. 2. An isotherm of the strontium sorption from seawater with T-3K sorbent.

The obtained results demonstrate that ferrocyanide sorbents on carriers (NPF-HTD, T-35, NPF-C, NPF-G) effectively concentrate ^{137}Cs from seawater. They are more selective sorbents for ^{137}Cs than zirconium phosphate (T-3A sorbent) and can concentrate cesium from saline solutions of complex composition. Modified aluminum silicates NPF-C and NPF-G possess high exchanging capacity to the cesium and strontium radionuclides (static exchanging capacity of the sorbents in terms of cesium is 402 ± 28 and 211 ± 15 , respectively, in terms of strontium 560 ± 39 and 37 ± 4 ml/g) and high radionuclides distribution coefficients

in presence of analogue ions [14]. Other situation characterizes strontium sorption. All the tested sorbents have shown strontium distribution coefficients not exceeding $1,9 \cdot 10^2$ ml/g. To explain the obtained results, we have studied the cesium and strontium pseudo/radio/colloids in the prepared seawater simulator.

Table 4 shows the data on the proportion of cesium and strontium pseudo/radio/colloids in the seawater simulator with different pH values.

Table 4. The radionuclides in the colloidal forms proportion in the seawater simulator

Radionuclide	α_1	
	pH=2	pH=8,2
^{137}Cs	$0,097 \pm 0,040$	$0,186 \pm 0,030$
^{90}Sr	$0,33 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,07$

In accordance with the obtained results the cesium pseudo/radio/colloids proportion in seawater with pH = 8,2 is two times higher than in strongly acidic medium, while the strontium proportion practically is independent of media pH. The colloidal forms of strontium in seawater are more stable than colloidal forms of cesium. Sorbents do not extract colloidal forms of strontium hence we can see low strontium distribution coefficients. A high percentage of colloidal forms of strontium, most probably, is connected with the presence of silicon in reagents. Therefore, definitive conclusions about the sorbents' applicability for seawater treatment in respect of strontium we could make only after testing the sorption ability on authentic seawater samples.

When LRW evaporating, as well as when membrane techniques for seawater-based LRW recycling are employed one can unexpectedly get concentrated LRW with higher saline content. Fig. 3 shows dependency of the cesium distribution coefficient with T-35 sorbent on salinity in diluted and concentrated seawater simulators.

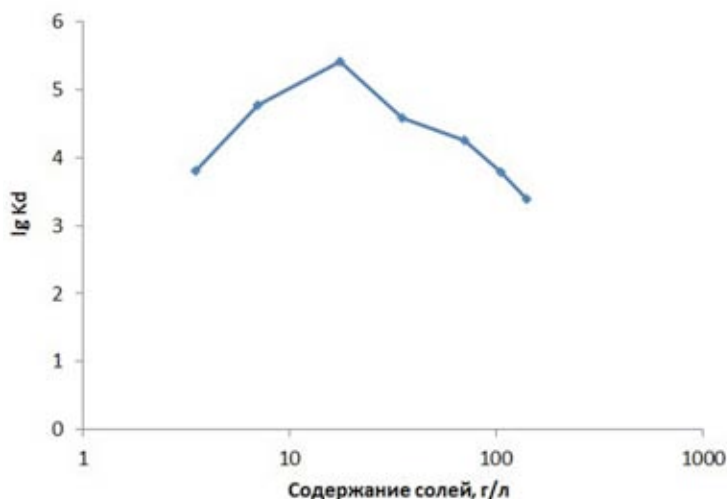


Fig. 3. Dependence of the coefficient of cesium distribution from liquid radioactive solutions based on seawater with T-5 sorbent.

As for sorbent T-35, in case of salinity increase higher than 17,5 g/l one can see the cesium distribution coefficient decrease to $1,6 \cdot 10^3$ ml/g. Sorbents NPF-G and NPF-HTD appeared to be the most effective sorbents for processing the seawater-based LRW with high salinity. Sorbent NPF-G provides the cesium distribution coefficient of $1,0 \cdot 10^5$ ml/g even with 100 g/l salinity. In case of NPF-HTD sorbent the cesium distribution coefficients decrease to the value of 10^4 ml/g occurs with salts concentration of more than 70 g/l. Such sorbents' behavior is caused by high selectivity of the nickel-potassium ferrocyanide phase to cesium and by the specific features of the cesium sorption mechanism.

CONCLUSIONS

High salinity and complicity of the seawater chemical composition, as well as that of the seawater-based LRW stipulate for the necessity of a selective sorbent choice for solution of the task of their purification from long-living ^{137}Cs и ^{90}Sr radionuclides. Studying of the radionuclides sorption from the seawater simulator with commercially produced samples of «Termoksid» trade mark and with laboratory samples of modified sorbents on carriers has enabled to select sorbents that possess higher radionuclides distribution coefficients and static exchanging capacity. Ferrocyanide sorbents on carriers for that the cesium distribution coefficient decreases in the row NPF-G > NPF-HTD > NPF-C > T-35. The NPF-G sorbent which provides the cesium distribution coefficient of $1,0 \cdot 10^5$ ml/g can be used to process LRW with salinity 100 g/l or higher. The use of NPF-HTD sorbent causes decrease of the cesium concentration coefficient to 10^4 ml/g in case of salts concentration in the solution of more than 70 g/l.

In strontium sorption all the considered sorbents show close values of distribution coefficients that do not exceed $1,9 \cdot 10^2$ ml/g. Effects on the strontium sorption depends on the presence of a high percentage (34 ± 7 %) of colloidal forms of strontium in the seawater simulator that are resistant to destruction even in acidic medium at pH=2. By contrast, the proportion of the colloidal forms of cesium in the seawater simulator is $0,186 \pm 0,030$ % and the colloidal forms of cesium are destructed in the presence of highly specific sorbents. Thus, the cesium radionuclides concentration from seawater can be best performed with NPF-G and NPF-HTD sorbents whose sorption characteristics are not significantly affected by analog elements. A decisive conclusion about effectiveness of the strontium concentration from seawater with sorbents will be possible only after tests with authentic seawater taking into consideration the proportion of strontium pseudo/radio/colloids present in it.

About the authors:

Anna V. Voronina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head, Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Physical/technological Institute, Ural Federal University, ul. Mira, 21, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: av.voronina@mail.ru

Anastasia Y. Noskova, Student, Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Physical/technological Institute, Ural Federal University, ul. Mira, 21, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: nastnosko2009@rambler.ru

Vladimir S. Semenishchev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head, Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Physical/technological Institute, Ural Federal University, ul. Mira, 21, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: vovius82@mail.ru

Marina O. Blinova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head, Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Physical/technological Institute, Ural Federal University, ul. Mira, 21, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: m.o.blinova@urfu.ru

Aleksandr F. Nikiforov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chair of Radiochemistry and Applied Ecology, Physical/technological Institute, Ural Federal University, ul. Mira, 21, Ekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

For citation: Voronina A.V., Noskova A.Y., Semenishchev V.S., Blinova M.O., Nikiforov A.F. Seawater purification from cesium and strontium radionuclides // *Water Sector of Russia*. 2019. No. 6. P. 102–120.

REFERENCES

1. Avramenko V.A., Yegorin A.M., Papynov E.K., Sokolnitskaya T.A., Tananayev I.G., Sergienko V.I. Tekhnologiyi pereabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov, soderzhashchikh morskuyu vodu [Techniques of liquid radioactive sea water containing waste processing] // *Radiokhimiya*. 2017. Vol. 59. No 4. Pp. 355–360.
2. Avramenko V.A., Zheleznov V.V., Mayorov V.Y., Puz A.V., Sokolnitskaya T.A. Problemy pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov, soderzhashchikh morskuyu vodu [Problems of the liquid radioactive seawater containing waste processing] // *Contemporary problems of science and education*. 2013. No. 5. Pp.1–9.
3. Yegorin A.M., Sokolnitskaya T.A., Tutov M.V., Tokar E.A., Matveykin M.Y., Avramenko V.A. Kompozitniye selektiniye sorbenty dlya ochistki morskoy vody ot radionuklidov tseziya i strontsiya [Composite selective sorbents for sea water purification from cesium and strontium radionuclides] // *Doklady Akademiyi nauk*. 2015. Vol. 460. No 2. Pp. 177–181.
4. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kozlitin E.A. Selektivniye neorganicheskiye sorbenty v sovremennoy prikladnoy radiokhimiya [Selective non-organic sorbents in contemporary applied radiochemistry] // *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015. No. 31. Pp. 418–421.
5. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Y., Kalashnikova G.O., Ganicheva Y.Y. Sorbtziya radionuklidov tseziya i strontsiya na kristallicheskikh titanossilikatakh shchelochnykh metallov [Sorption of cesium and strontium radionuclides with crystalline titanium silicates of alkaline metals] // *Radiokhimiya*. 2017. Vol. 59. No. 1. C. 59–62.
6. Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Y., Portnyagin A., Balanov M., Misko D., Shelestyuk T., Kalashnikova A., Tokar T., Tananaev I., Avramenko B. Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 317, Is. 1. P. 243–251.
7. Moiseyev V.E., Sharygin L.M., Pyshkin V.P. Sintez fosfatov tsirkoniya, titana i olova zolgel metodom i issledovaniye ikh svoystv [Synthesis of zirconium, titanium and tin phosphates with the sol-gel method and investigation of their properties] // *Neorganicheskie materialy*. 1983. No. 11. Pp. 1899–1902.
8. Sharygin L.M., Muromskiy A.Y., Kalyagina M.L. Struktura i svoystva ranulirovannogo neorganicheskogo kationoobmennika [Structure and properties of a granulated non-organic cation-exchanger] // *Sorbtsionniye i khromatograficheskiye protsessy*. 2006. No. 6. Pp. 965–971.
9. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. A study of ferrocyanide sorbents on hydrated titanium dioxide support using physicochemical methods // *Radiochemistry*. 2012. Vol. 54. Iss. 1. P. 69–74.
10. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 298. Pp. 67–75.

11. *Voronina A.V., Semenishchev V.S.* Mechanism of strontium sorption by the mixed nickel–potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 307. Iss. 1. Pp. 577–590.
12. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulyayeva I.O., Sanin P.Y., Semenishchev V.S., Afonin Y.D.* Sorbtsiya radionuklidov tseziya iz vodnykh rastvorov na prirodnykh i modofitsirovannykh alyumosilikatakh [The cesium radionuclides sorption from water solutions with natural and modified aluminum silicates] // *Radiokhimiya*. 2015. Vol. 57. No. 5. Pp. 446–452.
13. *Voronina A.V., Gorbunova T.V., Semenishchev V.S.* The effect of the synthesis method on the parameters of pore structure and selectivity of ferrocyanide sorbents based on natural minerals // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017. Vol. 312. Iss. 2. Pp. 241–254.
14. *Voronina A.V., Kulyayeva I.O., Gupta D.K.* Opredeleniye parametrov selektivnoy sorbtsiyi ^{137}Cs prirodnyimi i modifitsirovannyimi ferrotsianidami glaukonitom i klinoptilolitom [Determination of the ^{137}Cs selective sorption parameters with natural and modified ferrocyanides glaukonite and clinoptilolite] // *Radiokhimiya*. 2018. Vol. 60. No. 1. C. 35–40.