

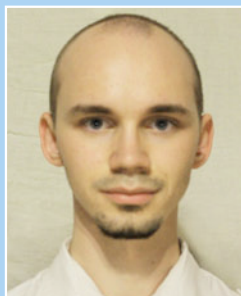
УДК 621.039:504:574

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД И ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2016 г. Е.В. Ноговицына, А.В. Воронина, Е.Ю. Грицкевич,  
А.Ф. Никифоров

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

**Ключевые слова:** очистка радиоактивно загрязненных природных вод, жидкие радиоактивные отходы, дезактивация, селективный сорбент, гидратированный диоксид титана, алюмосиликаты, ферроцианиды, фосфат циркония.



Е.В. Ноговицына    А.В. Воронина    Е.Ю. Грицкевич    А.Ф. Никифоров

Проведен сравнительный анализ эффективности очистки природных радиоактивно загрязненных вод и модельных жидких радиоактивных отходов, содержащих Трилон Б, ацетат аммония,  $\text{NaNO}_3$  с использованием природных и искусственных неорганических сорбентов (алюмосиликаты, ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана, клиноптилолита, глауконита, сорбенты Термоксид-3А и Термоксид-35). Показано что при очистке слабосолевых растворов, питьевой воды от радионуклидов цезия самый высокий коэффициент распределения  $1,0 \cdot 10^7$  мл/г наблюдается для сорбента НКФ-клиноптилолит. При дезактивации растворов, содержащих Трилон Б, коэффициенты распределения цезия искусственными сорбентами Т-35, НКФ-гидратированный диоксид титана и природными алюмосиликатами (клиноптилолит и глауконит) сопоставимы и составляют в зависимости от концентрации Трилона Б  $\sim 10^2$ – $10^3$  мл/г. Для переработки высокосолевых растворов  $\text{NaNO}_3$  более эффективны сорбенты НКФ-гидратированный диоксид титана и НКФ-глауконит: коэффициенты распределения цезия из раствора  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 2 моль/л составили  $6,1 \cdot 10^4$  и  $1,7 \cdot 10^4$  мл/г соответственно.

В штатном режиме деятельности и в результате аварий на предприятиях ядерного топливного цикла происходит загрязнение радионуклидами природных водных объектов, почв, накопление жидких радиоактивных отходов различного состава и уровней активности. Большое значение при очистке радиоактивно загрязненных вод и переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) имеет удаление долгоживущего радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ , выход которого при делении  $^{235}\text{U}$  составляет 6,2 %, период полураспада 30 лет [1]. Наиболее сложными для переработки являются отходы, содержащие поверхностно-активные вещества, комплексоны, соли (к примеру, отходы от переработки отработавшего ядерного топлива содержат  $\text{NaNO}_3$ ), концентрации которых могут колебаться в достаточно широких пределах и приводить к низкой эффективности очистки [2, 3].

Перспективным методом очистки радиоактивно загрязненных вод (питьевая вода, природные слабосолевые воды, морская вода) и переработки ЖРО может стать концентрирование радионуклидов с использованием селективных неорганических сорбентов. Сорбционные центры селективных сорбентов обладают высокой избирательностью к выделяемым радионуклидам, что позволяет перерабатывать большие объемы радиоактивных отходов с высоким содержанием солей. При очистке радиоактивно загрязненных природных вод применение селективных сорбентов позволяет провести дезактивацию и сохранить без изменения солевой состав вод.

Для извлечения цезия из водных растворов интерес представляют природные алюмосиликаты: клиноптилолит [4–6] и глауконит [7]. Цеолиты используют в качестве основы для модифицирования с целью получения материалов с усовершенствованными характеристиками [8, 9]. Алюмосиликаты могут быть использованы для переработки радиоактивно загрязненных вод без регенерации сорбента с последующей иммобилизацией (отверждение цементованием, при котором радиоактивный сорбент фиксируется в водоустойчивый механически прочный материал – геоцемент [10], или прокалывание загрязненных пород или минералов при температурах ниже их точки плавления [11]). Для концентрирования радионуклидов цезия разработаны ферроцианидные сорбенты на основе гидратированных диоксидов титана и циркония, алюмосиликатов. Метод синтеза и некоторые сорбционные свойства сорбентов описаны в [12–15].

Цель представленной работы – исследование сорбции  $^{137}\text{Cs}$ , сравнение и оценка эффективности применения неорганических сорбентов для очистки радиоактивно загрязненных вод и жидких радиоактивных отходов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования селективности сорбции цезия и зависимости коэффициентов распределения цезия от состава раствора использовали следующие сорбенты:

- Термоксид Т-3А – фосфат циркония (производства ПНФ «Термоксид», г. Заречный);
- Термоксид Т-35 – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида циркония (ПНФ «Термоксид», г. Заречный);
- НКФ-гидратированный диоксид титана – ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (кафедра радиохимии и прикладной экологии УрФУ);
- клиноптилолит (месторождение Шивертуйское, Читинская обл.);
- НКФ-клиноптилолит – ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита (кафедра радиохимии и прикладной экологии УрФУ);
- ЖКФ-клиноптилолит – ферроцианид железа-калия на основе клиноптилолита (кафедра радиохимии и прикладной экологии УрФУ);
- глауконит (Каринское месторождение, Челябинская обл.);
- НКФ-глауконит – ферроцианид никеля-калия на основе глауконита (кафедра радиохимии и прикладной экологии УрФУ).

Селективность сорбента НКФ-гидратированный диоксид титана к радионуклидам цезия исследовали в присутствии однозарядных ионов металлов и ионов аммония. Концентрации катионов задавали соответственно растворами KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, активная концентрация катионов изменялась от 9,88×10<sup>-5</sup> до 0,3 моль/л. Величина ионной силы составляла от 0,0001 до 0,5. Для расчетов коэффициентов активностей (*f*) и активности ионов (*a*, моль/л) применяли усовершенствованное уравнение Дебая–Хюккеля [16]:

$$\lg f = \frac{Az_i^2\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора;

$z_i$  – заряд иона;

$A$  и  $B$  – константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 298 градусов Кельвина они равны  $A = 0,512$ ;  $B = 0,328$ );

$a$  – эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и характеризующая среднее расстояние сближения сольватированных ионов в предположении, что они являются жесткими сферами.

Сорбцию <sup>137</sup>Cs природными и искусственными сорбентами исследовали из растворов, содержащих NaNO<sub>3</sub>, ацетат аммония или Трилон Б. По условиям эксперимента объем раствора составлял 50 мл, навеска сорбента

20 мг. Радиометрирование проб проводили на полупроводниковом радиометре УМФ-2000. Равновесные коэффициенты распределения цезия ( $K_d$ ) из модельных ЖРО рассчитывали по формуле

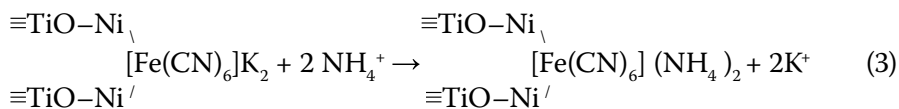
$$K_d = \frac{S}{(1 - S)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – масса сорбента, г;  $S$  – степень извлечения радионуклида.

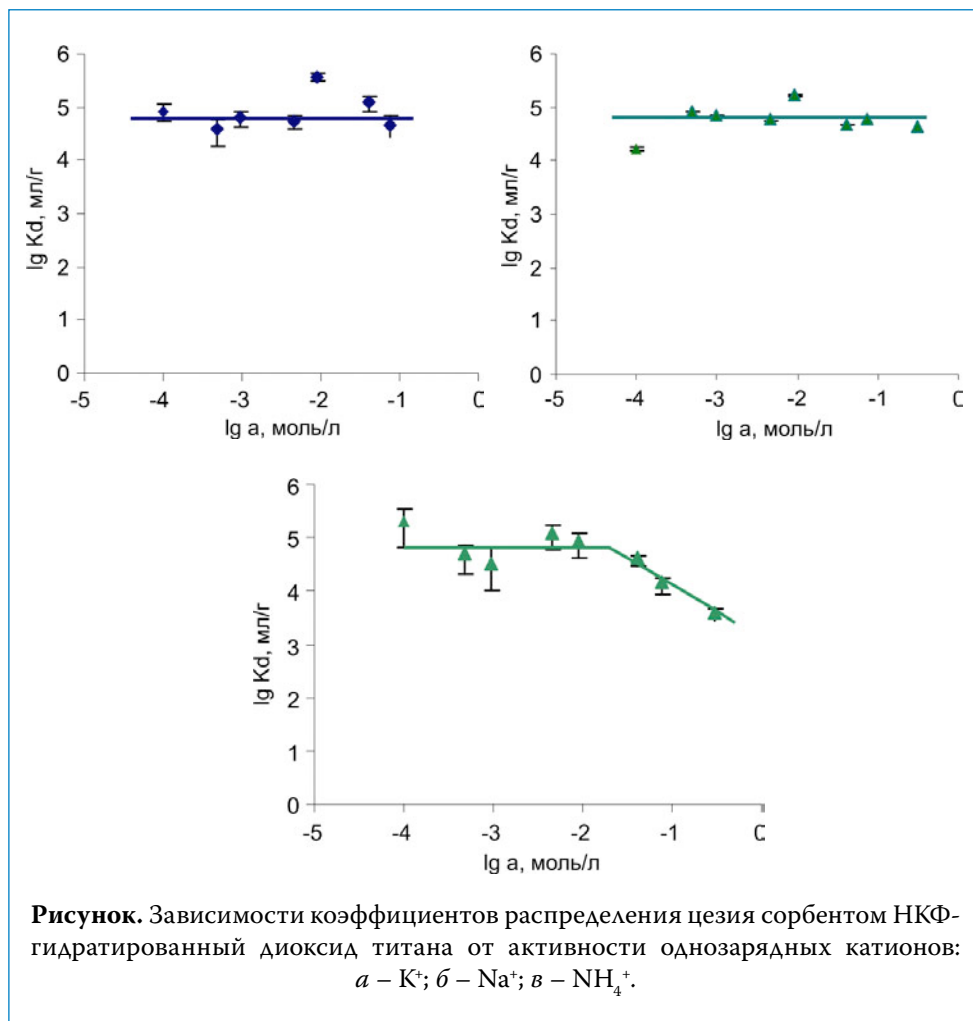
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены зависимости коэффициентов распределения цезия сорбентом НКФ-гидратированный диоксид титана от активности иона-макрокомпонента. На представленных на рисунке графиках видно, что присутствие катионов  $K^+$  и  $Na^+$  в указанном диапазоне концентраций не влияет на значения коэффициентов распределения цезия. До концентрации 0,05 моль/л хлорида аммония в растворе не выявлено влияния ионов  $NH_4^+$  на сорбцию катионов цезия. Обработка точек, соответствующих более высоким концентрациям ионов аммония, методом наименьших квадратов показывает наличие прямолинейной зависимости между величинами  $\lg K_d$  и  $\lg a$ . Угловой коэффициент прямой с учетом погрешности равен  $(0,8 \pm 0,2)$ , это позволяет сделать вывод о том, что заряд катиона цезия в акте обмена равен единице.

При сорбции цезия сорбентом НКФ-гидратированный диоксид титана в присутствии  $NH_4Cl$  макрокомпонентом является ион аммония, поэтому при увеличении концентрации аммония в растворе он оказывает конкурентное влияние на сорбцию цезия и уравнение обмена имеет следующий вид:



Как показано в работах [17–19], ферроцианиды сорбируют ионы щелочных металлов за счет цеолитного эффекта, который проявляется тем сильнее, чем ближе диаметр сорбируемого иона к размерам сечения каналов в структуре ферроцианида. Максимальный цеолитный эффект наблюдается для катиона цезия. Из литературных данных известно, что наиболее близок к иону  $Cs^+$  по радиусу ион  $NH_4^+$  (радиус иона цезия [20–21] составляет 0,165 нм (для сравнения: радиус иона  $NH_4^+$  0,143 нм,  $K^+$  0,133 нм,  $Na^+$  0,098 нм), поэтому ион аммония оказывает большее влияние на сорбцию цезия, чем катионы других рассматриваемых элементов.



Для сорбентов были определены коэффициенты распределения цезия из растворов, составы которых имитируют ЖРО, образующиеся при переработке отходов ядерного топлива и проведении дезактивационных работ. Полученные данные представлены в таблице.

Из полученных результатов следует, что из радиоактивно загрязненной питьевой воды (пример нейтральных слабосолевых растворов) эффективно концентрируют  $^{137}Cs$  ферроцианидные сорбенты на основе природных (НКФ-клиноптилолит, НКФ-глауконит) и искусственных носителей (НКФ-гидратированный диоксид титана, Термоксид Т-35). Самый высокий коэффициент распределения получен для сорбента НКФ-клиноптилолит.

**Таблица.** Коэффициенты распределения цезия из радиоактивно загрязненных вод и жидких радиоактивных отходов различного состава, мл/г

Сорбент	Питьевая вода	Ацетат аммония	NaNO <sub>3</sub>		Трилон Б	
		1М	0,1М	2М	0,01М	0,1М
Термоксид Т-3А	5,0·10 <sup>4</sup>	2,2·10 <sup>2</sup>	–	–	2,6·10 <sup>3</sup>	–
Термоксид Т-35	1,6·10 <sup>5</sup>	1,0·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>4</sup>	9,4·10 <sup>3</sup>	1,4·10 <sup>3</sup>	8,8·10 <sup>2</sup>
НКФ-гидратированный диоксид титана	4,0·10 <sup>5</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	2,6·10 <sup>4</sup>	6,1·10 <sup>4</sup>	2,4·10 <sup>3</sup>	4,9·10 <sup>2</sup>
Клиноптилолит	2,5·10 <sup>4</sup>	5,4·10 <sup>2</sup>	2,5·10 <sup>3</sup>	1,7·10 <sup>2</sup>	6,6·10 <sup>3</sup>	7,1·10 <sup>2</sup>
НКФ-клиноптилолит	1,0·10 <sup>7</sup>	5,3·10 <sup>2</sup>	–	2,6·10 <sup>4</sup>	7,4·10 <sup>2</sup>	–
ЖКФ-клиноптилолит	7,9·10 <sup>4</sup>	3,0·10 <sup>2</sup>	–	–	1,6·10 <sup>3</sup>	–
Глауконит	1,3·10 <sup>3</sup>	2,6·10 <sup>2</sup>	1,2·10 <sup>4</sup>	3,2·10 <sup>3</sup>	1,2·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>
НКФ-глауконит	1,0·10 <sup>5</sup>	4,9·10 <sup>2</sup>	4,7·10 <sup>3</sup>	1,7·10 <sup>4</sup>	4,8·10 <sup>2</sup>	6,9·10 <sup>2</sup>

При очистке растворов после реагентной дезактивации грунтов (раствор 1М ацетата аммония) более высокие коэффициенты распределения <sup>137</sup>Cs получены для искусственных сорбентов НКФ-гидратированный диоксид титана и Термоксид Т-35, что хорошо согласуется с результатами, представленными на рисунке. Коэффициенты распределения <sup>137</sup>Cs природными и модифицированными алюмосиликатами примерно в 5–10 раз ниже, чем для сорбентов НКФ-гидратированный диоксид титана и Термоксид Т-35. Очевидно, что селективность этих сорбентов ниже, чем искусственных, и ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> оказывает более сильное конкурентное влияние при сорбции. Ионообменные и селективные свойства алюмосиликатов определяются соотношением Al/Si, а также особенностями полостей и каналов, соотношением их с размерами обменивающихся катионов: для них характерно проявление эффекта сита, который играет важную роль при разделении отличающихся по размерам ионов.

Для дезактивации растворов, содержащих Трилон Б, могут быть использованы как искусственные сорбенты Т-35, НКФ-гидратированный диоксид титана, так и природные алюмосиликаты клиноптилолит и глауконит. В зависимости от концентрации Трилона Б коэффициенты распределения составляют ~ 10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> мл/г. Преимущество модифицированных и искусственных сорбентов перед природными алюмосиликатами не выявлено.

В высокосолевых растворах NaNO<sub>3</sub> более высокие коэффициенты распределения цезия характерны для поверхностно-модифицированных сме-

шанным ферроцианидом никеля-калия сорбентов. Так, из раствора  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 2 моль/л сорбенты НКФ-гидратированный диоксид титана и НКФ-глауконит поглощают  $^{137}\text{Cs}$  с коэффициентами распределения  $6,1 \cdot 10^4$  и  $1,7 \cdot 10^4$  мл/г соответственно. В работе [22] показано, что сорбент НКФ-гидратированный диоксид титана является надежной матрицей, обеспечивающей низкие скорости выщелачивания радионуклидов в условиях длительного хранения или окончательного захоронения иммобилизованных радионуклидов.

### ВЫВОДЫ

Сложность солевого состава радиоактивно загрязненных вод и жидких радиоактивных отходов обуславливает необходимость выбора селективных сорбентов для решения задачи их очистки. В работе проведено исследование селективности сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и эффективности применения выпускаемых промышленным способом и новых разработанных неорганических сорбентов для очистки радиоактивно загрязненных вод и жидких радиоактивных отходов. Выбраны оптимальные природные и искусственные неорганические сорбенты для очистки радиоактивно загрязненных водных объектов. Наибольшей эффективностью обладает сорбент НКФ-клиноптилолит. Для высокосолевых растворов (отходы от переработки отработавшего ядерного топлива) или отходов, полученных после проведения работ по дезактивации почвы, лучше использовать сорбенты НКФ-гидратированный диоксид титана или Термоксид-35. В растворах, содержащих катионы  $\text{Na}^+$ , высокие коэффициенты распределения цезия проявляют также сорбенты НКФ-глауконит и НКФ-клиноптилолит. Коэффициенты распределения цезия природными алюмосиликатами (глауконит, клиноптилолит), модифицированными ферроцианидами алюмосиликатами и искусственными сорбентами из растворов, содержащих Трилон Б, сопоставимы. Показано, что для очистки от радионуклидов цезия радиоактивно загрязненных природных слабосолевых вод могут быть использованы ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.М. Ядерная опасность: основные проблемы и современное состояние безопасности предприятий ядерного топливного цикла Российской Федерации [Электронный ресурс]. М.: Эпицентр. 2003. 238 с. Режим доступа: <http://www.yabloko.ru/Publ/Atom/index.html>
2. Милютин В.В., Гелис В.М., Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к стронцию и цезию // Радиохимия. 1993. № 3. С. 76–82.
3. Шарыгин А.М., Муромский А.Ю. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2004. № 2. С. 171–175.



4. Вдовина Е.Д., Радюк Р.И., Султанов А.С. Применение природных цеолитов Узбекистана для очистки малоактивных сточных вод. I. Сорбция радиоактивного цезия // Радиохимия. 1976. № 3. С. 422–423.
5. Султанов А.С., Радюк Р.И., Ташипулатов Д., Вдовина Е.Д., Попова Г.А., Арипов Е.А. Очистка слабоактивных вод от долгоживущих изотопов природными сорбентами // Радиохимия. 1976. № 4. С. 667–672.
6. Чернявская Н.Б. Зависимость сорбции цезия из раствора хлористого натрия от природы компенсирующего катиона цеолита // Радиохимия. 1980. № 3. С. 332–335.
7. Рогинский С.З., Альтшулер О.В., Яновский М.И., Малинина Е.И., Мороховец А.Е. Получение концентратов радиоактивного цезия с использованием ионообменных глауконитовых колонок // Радиохимия. 1960. № 4. С. 431–438.
8. Иониты в химической технологии / под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
9. Faghiani H., Ghannadi Maragheh M., Malekpour A. Adsorption of radioactive iodide by natural zeolites // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. No 3. P. 545–550.
10. Богданович Н.Г., Коновалов Э.Е., Старков О.В., Кочеткова Е.А., Грушичева Е.А., Шумская В.Д., Емельянов В.П., Мышковский М.П. Сорбционное выделение из жидких радиоактивных отходов цезия и стронция и их иммобилизация в геоцементы // Атомная энергия. 1998. № 1. С. 16–20.
11. Ровинский Ф.Я., Сеницын Н.М., Морозова Г.К., Исправникова В.В. Фиксация  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  при прокаливании силикатных пород // Радиохимия. 1972. № 6. С. 814–817.
12. Воронина А.В., Семенщев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. Исследование ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана с применением физико-химических методов // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 66–70.
13. Воронина А.В., Ноговицына Е.В. Некоторые особенности кинетики сорбции цезия полифункциональным ферроцианидным сорбентом // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 69–75.
14. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семенщев В.С., Афонин Ю.Д. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных алюмосиликатах // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 446–452.
15. Ноговицына Е.В., Воронина А.В., Бетенеков Н.Д., Никифоров А.Ф. Концентрирование радионуклидов цезия из природных вод и жидких радиоактивных отходов // Водное хозяйство России. 2015. № 3. С. 98–104.
16. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М.: Химия, 1978. 816 с.
17. Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А., Шульга Е.А. Общая характеристика сорбционных свойств двухвалентных переходных металлов // Журнал неорг. химии. 1975. № 1. С. 54–59.



18. *Вольхин В.В., Колесова С.А., Зильберман М.В., Онорин С.А.* К природе молекулярной сорбции солей щелочных элементов ферроцианидом никеля // Журнал неорг. химии. 1971. № 6. С. 1611–1613.
19. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
20. *Kielland J.* Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions // J. Amer. Chem. Soc. 59. 1937. P. 1675–1678.
21. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Т. 1. / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1979. 480 с.
22. *Voronina A.V., Semenishchev V.S.* Sorption-active matrix based on titanium hydroxide for concentration and joint immobilization of caesium and strontium radionuclides // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. Vol. 303. P. 229–236.

**Сведения об авторах:**

Ноговицына Елена Викторовна, канд. хим. наук, доцент, кафедра химии, Нижнетагильский технологический институт, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 622031, г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 59; e-mail: helen\_nog@mail.ru

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

Грицкевич Евгений Юрьевич, студент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: jackgu94@gmail.com

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: av.voronina@mail.ru