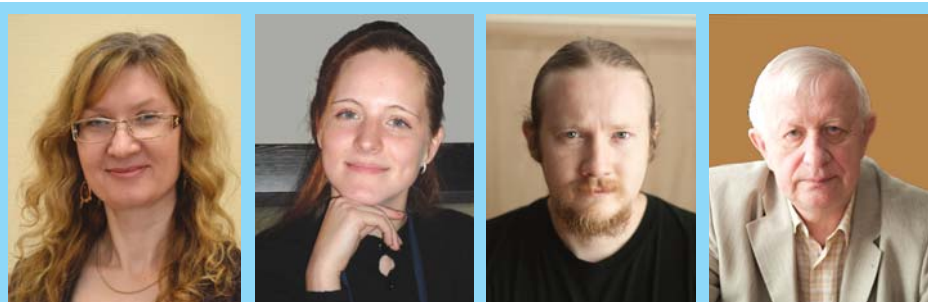


## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА И ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД И ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ \*

© 2013 г. А.В. Воронина, М.О. Савченко, В.С. Семенищев,  
А.Ф. Никифоров

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,  
г. Екатеринбург*

**Ключевые слова:** радиоактивно-загрязненные воды, реабилитация водоемов, сорбент, клиноптилолит, ферроцианид, иммобилизация.



А.В. Воронина

М.О. Савченко

В.С. Семенищев

А.Ф. Никифоров

Представлены результаты сравнительных исследований сорбционных свойств и химической стойкости природного клиноптилолита и ферроцианидных сорбентов на его основе. Установлено, что поверхностное модифицирование клиноптилолита позволяет в 100–1000 раз повысить специфичность сорбентов к радионуклидам цезия и примерно в 30 раз увеличить химическую стойкость насыщенных цезием образцов. Показано, что ферроцианидные сорбенты на основе клиноптилолита являются перспективными материалами для реабилитации природных водоемов и почв.

### Введение

Штатная деятельность и аварии на предприятиях ядерно-топливного цикла приводят к загрязнению радионуклидами водных объектов, территорий и сельскохозяйственных угодий. Для обеспечения радиационной безопасности необходима реализация комплекса реабилитационных меро-

\* Работа выполнена в рамках гранта Министерства образования и науки РФ по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы» (№ 14.А18.21.0313).

приятый, включающих очистку от радионуклидов природных вод, а также предотвращение попадания радионуклидов через почву в подземные воды.

Для очистки больших объемов радиоактивно-загрязненных природных вод необходимо использовать недорогие сорбенты, совместимые с природной средой. Широко распространенными минералами, обладающими сорбционной способностью, являются природные алюмосиликаты. Химический состав и структура их кристаллической решетки обуславливают сродство к ионам  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$ . В [1–8] описаны сорбционные свойства природных алюмосиликатов и сорбентов на их основе.

Эффективность применения природных алюмосиликатов при очистке водных сред от радионуклидов можно увеличить путем их поверхностного модифицирования. Метод поверхностного химического модифицирования алюмосиликатов разработан на кафедре радиохимии и прикладной экологии Уральского федерального университета (УрФУ) и заключается в изменении порового пространства алюмосиликатов при их предварительной подготовке и последующем формировании на поверхности и в поровом пространстве наноразмерных устойчивых соединений, обладающих сорбционной способностью. Теоретические основы метода поверхностного модифицирования сорбционно-активных носителей описаны в [9, 10]. Такое модифицирование позволяет не только повысить специфичность, увеличить химическую стойкость сорбентов, но и рассматривать насыщенные радионуклидами сорбенты как матрицы для иммобилизации радионуклидов, подлежащие длительному хранению или окончательному захоронению.

В представленной работе выполнено сравнение сорбционных свойств по отношению к цезию и химической стойкости природного клиноптилолита Шивертуйского месторождения (Читинская обл., Россия) и образцов смешанных ферроцианидов никеля-калия и железа-калия на его основе.

### Материалы и методы

Исследования сорбционных свойств клиноптилолита и образцов ферроцианидов на его основе проводили в статическом режиме. Изотермы сорбции цезия получали из водопроводной воды, содержащей стабильный изотоп цезия в области концентраций  $10^{-7} \div 1000$  мг/л, меченой изотопом  $^{137}Cs$ . Соотношение масса сорбента/объем раствора составляло 20 мг/50 мл. Измерения проб проводили на полупроводниковом радиометре УМФ-2000.

Химическую стойкость насыщенных образцов сорбентов определяли методом длительного выщелачивания по методике ГОСТ Р 52126–2003 [11], используя в качестве выщелачивателя водопроводную воду. Радиометрирование проб проводили на установке УМФ-2000. Для исследований химической стойкости насыщенных цезием сорбентов образцы природного

и модифицированных клиноптилолитов насыщали в статических условиях стабильным изотопом цезия с меткой изотопа  $^{137}\text{Cs}$ . Содержание цезия в образцах после насыщения соответствовало удельной активности в пересчете на  $^{137}\text{Cs}$  – 2,15 Ки/г. Насыщенные образцы сорбента высушивали при комнатной температуре (20–25 °С). Удельную поверхность образцов сорбента определяли по методу сорбции – десорбции азота на установке ASAP-2400. Скорость выщелачивания цезия  $R$  рассчитывали по уравнению

$$R = \frac{a_b}{A_{\text{исх}} \cdot S \cdot t},$$

где  $a_b$  – количество радионуклида, Бк или г, выщелоченного за время  $t$ , сут;  
 $A_{\text{исх}}$  – исходное удельное количество радионуклида в образце, Бк/г или г/г;  
 $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

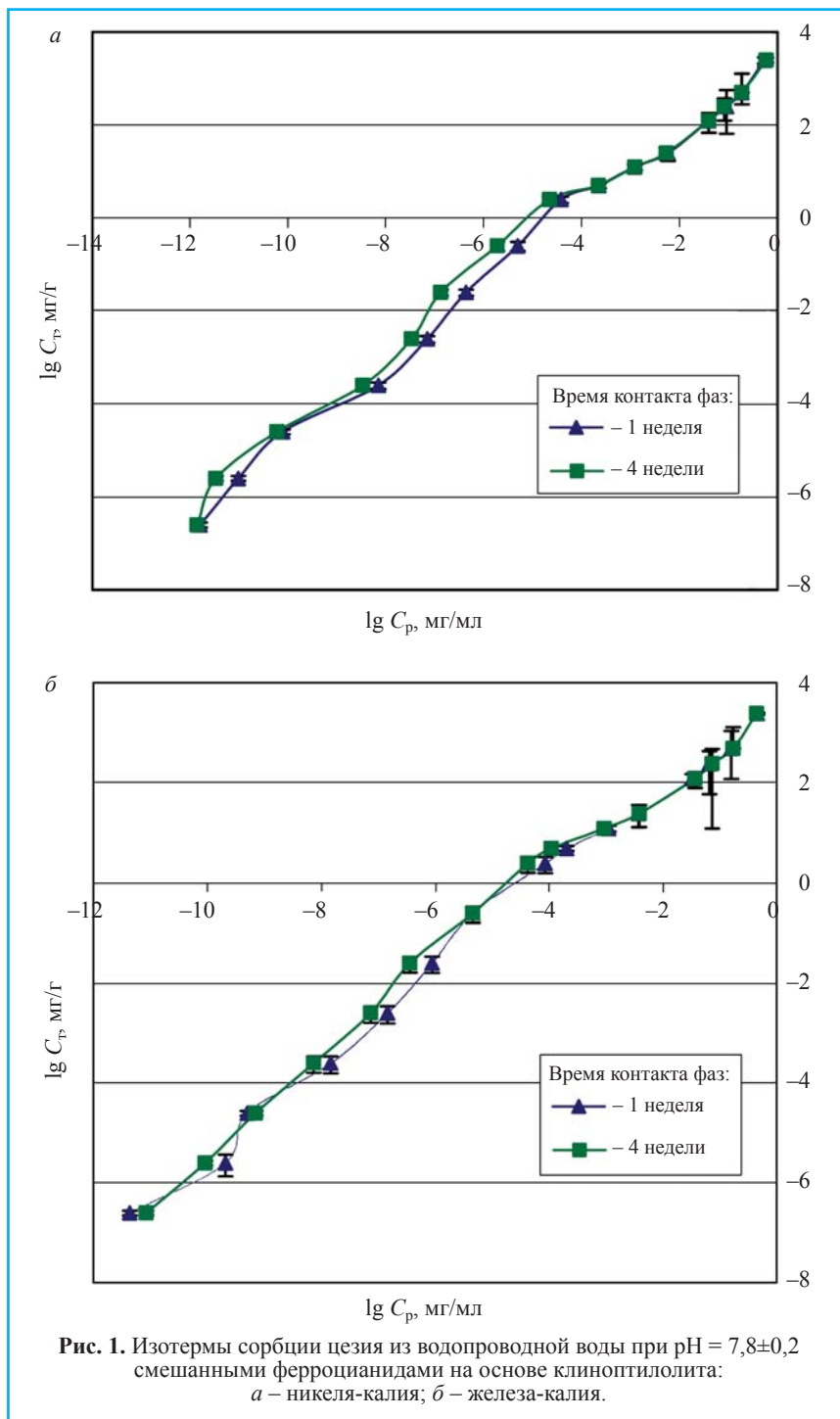
### Результаты и обсуждение

Определенный по результатам статических исследований коэффициент распределения цезия для природного клиноптилолита составил  $K_d = 6,4 \cdot 10^3$  мл/г.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции цезия смешанными ферроцианидами никеля-калия и железа-калия на основе клиноптилолита из водопроводной воды, полученные для времени контакта фаз 1 и 4 недели.

Сравнение изотерм сорбции, полученных для модифицированных образцов клиноптилолита для времени контакта фаз 1 и 4 недели, а также результатов их математической обработки демонстрирует хорошую кинетику сорбции цезия. Определенные для 1 и 4 недель статические обменные емкости сорбента и коэффициенты распределения цезия сорбционными центрами совпадают в пределах погрешности. Из результатов видно, что модифицированные сорбенты обладают чрезвычайно высокой специфичностью к цезию и высокой емкостью, составляющей не менее 500 мг/г.

Смешанный ферроцианид никеля-калия имеет три типа сорбционных центров, тогда как смешанный ферроцианид железа-калия только два. По своей специфичности в области низких концентраций цезия до  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/л смешанный ферроцианид железа-калия уступает ферроцианиду никеля-калия, коэффициент распределения цезия для наиболее специфичного центра составляет  $10^{(6,9 \pm 1,0)}$  мл/г. Рассматриваемая область концентраций цезия соответствует концентрации цезия в природных водах, что важно для определения сферы применения данного сорбента. На области концентраций от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1000 мг/л коэффициенты распределения цезия для ферроцианида



никеля-калия и ферроцианида железа-калия на основе клиноптилолита сопоставимы в пределах погрешности: при концентрации цезия от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1 мг/л составляют соответственно  $10^{(5,4 \pm 0,7)}$  и  $10^{(5,0 \pm 0,2)}$ , при концентрации цезия от 10 до 1000 мг/л –  $10^{(3,5 \pm 0,2)}$ .

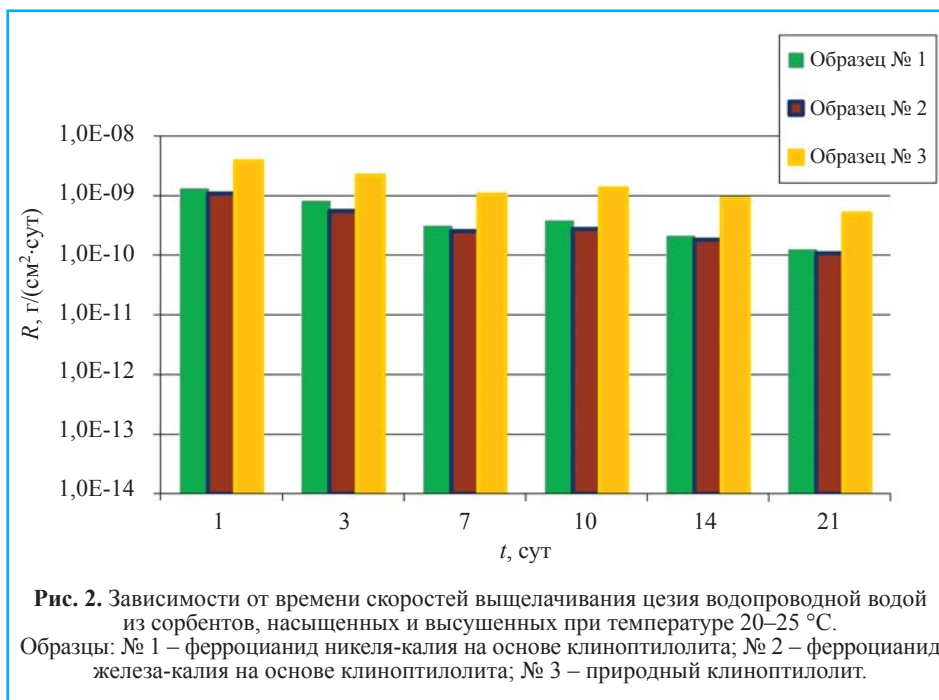
Из полученных результатов очевидно, что ферроцианидные сорбенты на основе клиноптилолита обладают более высокой специфичностью к радионуклидам цезия по сравнению с природным клиноптилолитом в 100–1000 раз.

В таблице приведены значения удельных поверхностей образцов сорбента на основе клиноптилолита. Можно сделать вывод, что модифицирование клиноптилолита приводит к значительному увеличению удельной поверхности и доступности сорбционных центров.

На рис. 2 представлены зависимости от времени скоростей выщелачивания цезия водопроводной водой из сорбентов, насыщенных цезием и высушенных при температуре 20–25 °С.

Интегральная скорость выщелачивания цезия из насыщенных образцов сорбентов составила:

- для природного клиноптилолита –  $1,1 \cdot 10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут);
- смешанного ферроцианида никеля-калия –  $3,3 \cdot 10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup>·сут);
- смешанного ферроцианида железа-калия –  $2,6 \cdot 10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).



**Таблица.** Значения удельных поверхностей образцов сорбента на основе клиноптилолита

Сорбент	Удельная поверхность, $S_{уд} \pm \Delta S$ , м <sup>2</sup> /г
Клиноптилолит	19,1±0,2
Ферроцианид железа-калия на основе клиноптилолита	56,7±0,6
Ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита	60,8±0,6

В результате исследования получены поверхностно-модифицированные образцы ферроцианидных сорбентов на основе клиноптилолита Шивертуйского месторождения (Читинская обл., Россия). Показано, что ферроцианидные сорбенты на основе клиноптилолита обладают более высокой специфичностью к радионуклидам цезия и химической стойкостью по сравнению с природным клиноптилолитом и являются перспективными материалами для обезвреживания больших объемов жидких радиоактивных отходов, очистки загрязненной радионуклидами водопроводной воды, реабилитации природных водоемов и почв. Насыщенные радионуклидами сорбенты могут быть рассмотрены как надежные матрицы для иммобилизации радионуклидов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Природные цеолиты. Киров. М.: Химия, 1985. 224 с.
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. Радько А.И., Панасюгин А.С. Сорбция <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита // Радиохимия. 1996. № 1. С. 66–68.
4. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 172. Issue 1. P. 416–422.
5. Хурамышина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Попов А.Н., Рыбаков Ю.С. Кинетика сорбции меди Cu<sup>2+</sup> из водных систем модифицированными алюмосиликатами // Водное хозяйство России. 2012. № 3. С. 99–110.
6. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Очистка сточных вод от меди природным и модифицированным монтмориллонитом // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 58–65.
7. Свиридов А.В., Елизаров В.А., Никифоров А.Ф., Юрченко В.В., Ганебных Е.В. Защита водных объектов от загрязнений алюмосиликатными нанодисперсными реагентами // Водное хозяйство России. 2012. № 1. С. 50–59.
8. Кутергин А.С., Никифоров А.Ф., Воронина А.В., Недобух Т.А. Сорбционная очистка радиоактивно загрязненных вод фильтрующими материалами на основе гранулированного глауконита // Водное хозяйство России. 2010. № 3. С. 75–84.

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. No. 1. P. 69–74.
10. Voronina A.V., Betenekov N.D., Nogovitsyna E.V., Semenistchev V.S. Characteristic Features of Statics and Kinetics of Caesium Sorption with Nickel-Potassium Ferrocyanides based on Hydrated Titanium and Zirconium Dioxides // *SCI Conference: IEX 2008 Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice*. U. K. London: Society of Chemical Industry. 2008. P. 215–221.
11. ГОСТ Р 52126–2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Введ. 1 июля 2004 г. М.: Госстандарт России, 2003. 9 с.

**Сведения об авторах:**

Воронина Анна Владимировна, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой 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: av.voronina@mail.ru

Савченко Марина Олеговна, аспирант, 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: smo.ural.russia@gmail.com

Семенищев Владимир Сергеевич, старший преподаватель, 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: vovius82@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, 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: av.voronina@mail.ru