

## СОРБЦИЯ $^{137}\text{Cs}$ И $^{90}\text{Sr}$ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА

© А. И. Ратько, А. С. Панасюгин

УДК 541.183:546

Институт общей и неорганической химии АНБ, Минск

*Изучены сорбционные свойства модифицированных сорбентов на основе клиноптилолита по отношению к ионам радиоактивных цезия и стронция в сильно минерализованных растворах. В качестве модификаторов были использованы хромат циркония, ферроцианид сурьмы и сополимеры сурьмы и кремния. Установлено, что химический состав раствора оказывает существенное влияние на селективность извлечения радионуклидов исследуемыми сорбентами. Показано, что коэффициенты распределения  $K_d$  при этом изменяются от  $4.3 \cdot 10^3$  до  $1.35 \cdot 10^4$  для  $^{137}\text{Cs}$  и от  $7.8 \cdot 10^1$  до  $2.5 \cdot 10^3$  для  $^{90}\text{Sr}$ . Установлено, что синтезированные материалы позволяют очистить от  $^{137}\text{Cs}$  более чем 890 и от  $^{90}\text{Sr}$  700 колоночных объемов с эффективностью, близкой к 100%, при скорости пропускания раствора через сорбент 8–10 колоночных объемов в 1 ч.*

В настоящее время перед исследователями остро стоит задача по очистке жидких радиоактивных сред от ионов Cs и Sr. Данная задача может быть решена с использованием ионообменных материалов, обладающих высокой активностью и селективностью по отношению к указанным ионам. Однако при ее осуществлении следует обращать внимание на экономическую сторону процесса очистки и в первую очередь на стоимость и доступность используемых сорбентов. В этом плане наиболее привлекательными для практического использования являются природные алюмосиликатные материалы, в частности клиноптилолит. Известно, что данный цеолит широко используется в процессах очистки жидких сред от радионуклидов. Многие исследователи, отмечая высокую сорбционную способность материала по ионам Cs и Sr в слабоминерализованных растворах, указывают на резкое снижение селективности клиноптилолита в сильноминерализованных средах. Повышение селективности минерала по отношению к ионам радионуклидов может быть достигнуто путем модифицирования его поверхности труднорастворимыми соединениями, например ферроцианидами металлов.

В работах [1–3] изучены ионообменные свойства ферроцианидно-алюмосиликатных сорбентов, полученных на основе клиноптилолита и ферроцианидов Fe, Ni, Cu, и показано, что синтезированные образцы имеют высокую обменную емкость по отношению к ионам щелочных металлов. В настоящей работе с целью повышения селективности клиноптилолита по отношению к ионам цезия и стронция проведено модифицирование его поверхности путем прививки различных химических соединений: хромата цирко-

ния, сополимеров сурьмы и кремния, а так ферроцианида пятивалентной сурьмы. Данные соединения, согласно литературным данным являются наиболее селективными по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ , но не нашли широкого применения из-за малой механической прочности [3–5].

Для выяснения возможности применения лученных материалов при решении конкретных технологических задач изучена сорбция цезия и стронция из радиоактивных растворов и в различных концентрациях и составов. В качестве критерия селективности были выбраны коэффициенты распределения  $K_d$ , которые рассчитывали по формуле  $K_d = [(A_1 - A_2) \cdot V] / (A_1 \cdot m)$ ,  $A_1$  – исходная активность раствора,  $A_2$  – конечная активность раствора,  $V$  – объем раствора,  $m$  – навеска сорбента. Активность исходных растворов по  $^{137}\text{Cs}$  составляла  $1.2 \cdot 10^{-8}$  Ки/л, по  $^{90}\text{Sr}$   $1.37 \cdot 10^{-8}$  Ки/л.

Исследование динамики и кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  проводили на образце, модифицированном ферроцианидом сурьмы, а  $^{90}\text{Sr}$  – сополимером сурьмы и кремния. В экспериментах по определению кинетики сорбции к одинаковым навескам образца (0.2 г) приливали по 20 мл исследуемого раствора и выдерживали заданное время (от 10 мин до 24 ч). Очистку растворов в динамических условиях проводили в стеклянных колонках диаметром 10 мм и высотой 200 мм со скоростью пропускания 8–10 колоночных объемов в 1 ч. Высота слоя сорбента составляла 55–60 мм, объем сорбента 5–6 см<sup>3</sup>.

В табл. 1 приведены значения  $K_d$ , полученные в статических условиях в ходе сравнительных испытаний сорбентов, синтезированных на основе клиноптилолита, при адсорбции цезия

Таблица 1.  $K_d$  для цезия и стронция при сорбции из растворов различного состава

Образец	$^{137}\text{Cs}$			$^{90}\text{Sr}$		
	I*	II	III	I	II	III
Клиноптилолит в Na форме	1960	1320	4390	590	125	1120
Клиноптилолит + хромат циркония	1355	770	3900	830	145	2420
Клиноптилолит + ферроцианид сурьмы (5+)	4380	8370	13460	525	78	2550
Клиноптилолит + SbSi	880	12	1020	23500	1920	24250

\* Цифрами I–III обозначены растворы, из которых производили сорбцию, в порядке, в котором они идут по тексту.

стронция из следующих растворов: I – 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , II – 3.5 г/л СФ-2У + 5 г/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 25 г/л  $\text{NaNO}_3$ , III – Na:Ca:Mg:Cl = 1:5:5:25 по массе при общем содержании солей 0.8 г/л.

Из приведенных данных видно, что состав раствора оказывает существенное влияние на селективность извлечения радионуклидов исследуемыми сорбентами. Наибольшие значения  $K_d$  принимает при сорбции цезия и стронция из растворов III, наименьшие – из растворов II. Для раствора II такой характер изменения  $K_d$  при сорбции стронция обусловлен высокой концентрацией конкурирующих ионов в растворе и наличием ПАВ, входящих в состав СФ-2У. Кроме того, наличие в растворе значительного количества анионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  приводит к образованию ими комплексов со стронцием [6], что затрудняет сорбцию катионов из раствора. Проведение процесса сорбции в кислой среде (раствор I) также сильно влияет на селективность извлечения Sr и Cs, о чем свидетельствуют значения коэффициентов распределения, приведенные в табл. 1.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что самой высокой селективностью к цезию обладает материал, полученный с использованием ферроцианида сурьмы, а к стронцию – этот же сорбент и клиноптилолит с нанесенным сополимером сурьмы и кремния. При этом следует отметить более низкую чувствительность сурьмяных ионообменников по сравнению с другими к присутствию азотной кислоты.

Влияние изменения соотношения т:ж (т – масса сорбента, ж – объем очищаемого раствора) на величины  $K_d$  изучено в статических условиях при сорбции ионов цезия и стронция из растворов I и II (табл. 2). Из табл. 2 видно, что при изменении соотношений т:ж от 1:100 до 1:2000 происходит снижение  $K_d$  в 1.2–3 раза. Такой же эффект наблюдается и при сорбции ионов стронция, с той лишь разницей, что коэффициент распределения в интервале изменений т:ж от

1:100 до 1:2000 уменьшается в 1.3–25 раз. Установленные закономерности хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [7] при изучении сорбции трансурановых элементов ионообменными смолами. Анализ изменения коэффициентов распределения в зависимости от соотношения т:ж в процессе сорбции показал, что оптимальным можно считать диапазон варьирования т:ж от 1:100 до 1:1000, так как при т:ж ниже 100  $K_d$  практически не возрастает. В то же время повышение т:ж выше 1000 сопровождается значительным снижением коэффициента распределения.

Для сорбентов, показавших в статических условиях наиболее высокую селективность, изучена кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из раствора II. Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что за первые 10 мин сорбентами на основе модифицированного клиноптилолита поглощается 45–50% максимально возможного (сорбция за 24 ч), а за последующие 300 мин 95–97% ионов радионуклидов.

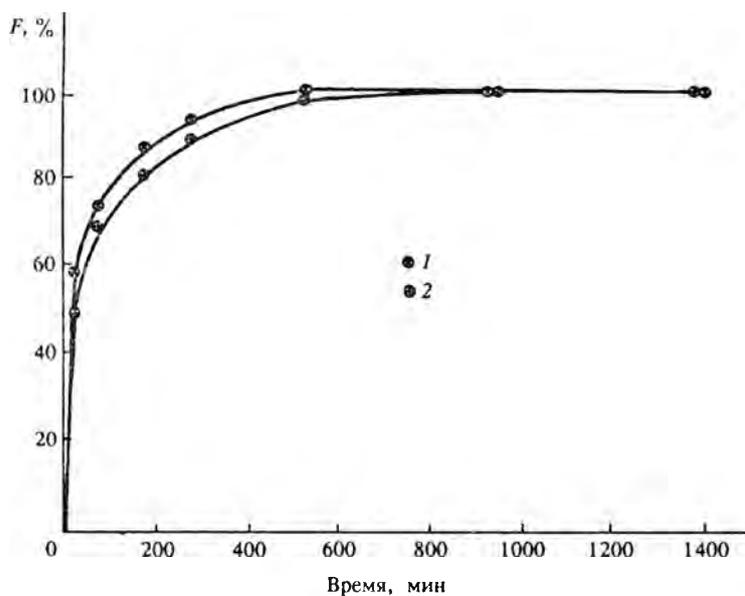
Результаты динамических опытов по сорбции  $^{137}\text{Cs}$  показали, что повышение скорости пропускания растворов через сорбенты выше 10 колоночных объемов через один объем сорбента приводило к уменьшению степени очистки с 98–100 до 65% уже в начале процесса фильтрации. Согласно полученным данным, колонка, заполненная ферроцианидсодержащим сорбентом, способна очистить от  $^{137}\text{Cs}$  более чем 890 колоночных объемов с эффективностью около 100%. Высокие параметры очистки получены и для сорбента, полученного путем нанесения на его поверхность кремнесурьмяной фазы, особенно при сорбции ионов стронция. Проскок  $^{90}\text{Sr}$  на этом сорбенте отсутствовал после пропускания через него 700 колоночных объемов раствора II.

Таким образом, проведенные исследования показали, что из всех изученных материалов ферроцианид-алюмосиликатный сорбент и сорбент

Таблица 2. Зависимость изменения  $K_d$  от соотношения т:ж

Образец	т:ж	$^{137}\text{Cs}$		$^{90}\text{Sr}$	
		I*	II	I	II
Клиноптилолит в Na форме	1:100	1960	1320	590	125
	1:500	1850	785	198	67
	1:1000	1720	360	28	43
	1:2000	1450			
Клиноптилолит + + хромат циркония	1:100	1350	770	836	145
	1:500	1290	750	450	81
	1:1000	1200	720	210	25
	1:2000	1050		30	
Клиноптилолит + + ферроцианид сурьмы (5+)	1:100	4380	8370	525	78
	1:500	2920	5660	90	67
	1:1000	2100	2280	47	62
	1:2000	1320		21	
Клиноптилолит + + SbSi	1:100	800	12	23500	1920
	1:500	780		10000	1840
	1:1000	650		3300	1780
	1:2000	390		1270	

\* I - 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , II - 3.5 г/л СФ-2У + 5 г/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 25 г/л  $\text{NaNO}_3$ .



Кинетические кривые поглощения цезия и стронция.  $F$  — максимальное поглощение ионов за 24 ч. 1 —  $^{137}\text{Cs}$  на клиноптилолите, модифицированном ферроцианидом сурьмы; 2 —  $^{90}\text{Sr}$  на клиноптилолите, модифицированном сополимером кремния и сурьмы.

на основе клиноптилолита с нанесенной кремне-сурьмяной активной фазой способны наиболее эффективно извлекать цезий, стронций из растворов и сред различных составов и концентраций и могут быть рекомендованы для практического использования.

#### Список литературы

- [1] Панасюгин А. С., Комаров В. С., Ратько А. И. и др. // Вестн АН Б. Сер. хим. 1993, N 2. С. 30-34.  
 [2] Панасюгин А. С., Трофименко Н. Е., Машерова Н. П. и др. // ЖПХ. 1993. Т. 66, N 9. С. 2119-2122.

- [3] Панасюгин А. С., Трофименко Н. Е., Комаров В. С. и др. // Изв. РАН. Неорг. мат. 1994. Т. 30, N 8. С. 1083-1086.  
 [4] Vesely V., Pekarek V. // Talanta. 1972. Vol. 19. P. 219-262.  
 [5] Vesely V., Pekarek V. // Talanta. 1972. Vol. 19. P. 1245-1283.  
 [6] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.  
 [7] Милютин В. В., Тананаев И. Г. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 3. С. 70-75.

Получено 11.09.1995