



УДК 541.11, 621.039.72

Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах

Милютин В.В.¹, Везенцев А.И.², Соколовский П.В.², Некрасова Н.А.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва

²Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород

Поступила в редакцию 28.08.2014 г.

Аннотация

В работе изучена сорбция радионуклидов цезия на природных и модифицированных монтмориллонитовых глинах Нелидовского месторождения (Белгородская область) и месторождения Тамбо (провинция Лам Донг, Вьетнам). Модифицирование глин проводили путем их обработки раствором хлорида натрия, совместным пиролизом глины с лузгой подсолнечника или шелухой кофе, а также путем импрегнирования глины ферроцианидом никеля. Показано, что изученные природные и модифицированные образцы являются высокоэффективными сорбентами для очистки природных вод от радионуклидов цезия. Углеродсодержащие и ферроцианидсодержащие модифицированные глины могут быть использованы в качестве сорбентов для удаления цезия из высокосолевых растворов, в частности, из жидких радиоактивных отходов АЭС.

Ключевые слова: природные глины, модифицированные глины, радионуклиды цезия, сорбция, водные растворы.

In this paper the sorption of cesium radionuclides on natural and modified montmorillonite clays of Nelidovsky deposit (Belgorod region, Russia) and Tambo deposit (Lam Dong Province, Vietnam) has been studied. Modification of clays has been performed by treatment with a sodium chloride solution, coprolysis of clays and husks of sunflower or coffee, as well as by impregnation of nickel ferrocyanide into the clays. It is shown that the natural and modified samples are highly efficient sorbents for purification of contaminated solutions from cesium radionuclides. Modified samples- carbon-clays and ferrocyanide-clays may be used as sorbents for the removal of cesium from high salt solutions, in particular, from radioactive liquid waste of nuclear power plants.

Keywords: natural clays, modified clays, cesium radionuclides, sorption, aqueous solution

Введение

В процессе производственной деятельности человека образуются значительные количества техногенных отходов, в частности сточные воды, содержащие различные токсичные примеси. К наиболее токсичным компонентам сточных вод относятся радиоактивные элементы, которые могут попадать в окружающую среду в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла, атомных электростанций, а также при авариях на радиационно-опасных объектах.

Для очистки природных и сточных вод от радионуклидов широко используются сорбционные методы [1,2]. В качестве сорбентов используют органические ионообменные смолы, а также неорганические сорбенты, как

синтетические, так и природного происхождения [3]. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Среди природных сорбентов наибольшее применение для очистки растворов от радионуклидов получили различные алюмосиликатные минералы, в частности, природные глины различного состава [1]. Данный тип сорбентов используется, в основном для извлечения ионных форм радионуклидов цезия и стронция. Сорбция указанных радионуклидов протекает за счет наличия в структуре сорбентов обменных ионов натрия, калия, магния, кальция и др. Для повышения ионообменных характеристик алюмосиликатных минералов их подвергают модифицированию химическими или термическими методами.

В данной работе были изучены сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам цезия различных природных и модифицированных глин с целью определения возможности их использования для очистки радиоактивно-загрязненных техногенных и природных вод.

Эксперимент

В качестве изучаемых объектов в работе использовали следующие материалы:

- БН – обогащенная монтмориллонитом глина Нелидовского месторождения (Белгородская область) с содержанием сорбционно-активного монтмориллонита 50 масс. %;

- ВТ 6 и ВТ 7 – обогащенные монтмориллонитом глины месторождения Тамбо (провинция Лам Донг, Вьетнам) с содержанием сорбционно-активного монтмориллонита 45 и 50 масс. % соответственно;

- БН – Na – натриевая форма глины Нелидовского месторождения;

- НШП – модифицированная углеродсодержащая глина Нелидовского месторождения;

- ВШК – модифицированная углеродсодержащая глина месторождения Тамбов;

- ВТ – 6ФН, ВТ – 7ФН – модифицированные ферроцианидом никеля глины ВТ 6 и ВТ 7 соответственно;

- НШП – ФН, ВШК – ФН – модифицированные ферроцианидом никеля глины НШП и ВШК соответственно;

Процесс обогащения глин монтмориллонитом проводили методом отмучивания и выделения фракции с размером глинистых частиц менее 10 мкм из нативного глинистого сырья.

Натриевую форму глины (образец БН – Na) получали путем обработки высушенной при температуре 105-115°C глины 10%-ным раствором хлорида натрия. Обработку проводили при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10 в течение 3 часов при температуре 95-97°C и постоянном перемешивании суспензии. После окончания обработки полученный продукт тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при температуре 105-115°C.

Модифицированные углеродсодержащие глины получали совместным пиролизом глины БН с лузгой подсолнечника (образец НШП) или глины ВТ 6 с шелухой кофе (образец ВШК).

Модифицированные ферроцианидом никеля образцы получали путем последовательной обработки соответствующих материалов растворами сульфата никеля и ферроцианида калия.

Перед использованием все образцы высушивали на воздухе при температуре 105°C и измельчали до порошкообразного состояния.

Вещественный состав образцов изучали методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализов с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series X-ray workstation с Co анодом и $K_{\alpha 1}$ излучением, при напряжении $U=60$ кВ.

Химический состав использованных глин приведен в табл.1.

Таблица 1- Оксидный химический состав изученных образцов глин

Образец	Содержание оксидов, масс. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	ZrO ₂	п.п.п ¹
БН	41.58	16.55	2.75	1.26	11.70	0.772	0.950	0.125	2.129	0.018	22.15
ВТ6	55.30	22.31	6.48	2.76	0.74	0.67	1.36	0.018	0.049	0.016	10.25
ВТ7	56.62	20.90	6.71	2.26	0.62	0.75	1.38	0.040	0.067	0.017	10.58

¹ - потери при прокаливании

Данные, приведенные в табл.1 показывают, что изученные образцы глин содержат в своем составе оксиды кремния и алюминия, характерные для бентонитовых глин на основе минералов группы монтмориллонита. Минералогическим анализом установлено, что представленные образцы глин имеют высокое содержание монтмориллонита – 45 - 50 масс. %, иллита 10 – 17 масс. %, что свидетельствует о том, что данные глины можно классифицировать как монтмориллонит-иллитовые. Образец глины БН имеет относительно высокое содержание кальцита (до 20 масс.%). Основные сопутствующие минералы: каолинит, низкотемпературный тригональный кварц, доломит, полевые шпаты.

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклида ¹³⁷Cs.

Эксперименты по сорбции проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с массой 0,050 г с 50 см³ раствора в течение 48 часов. Затем жидкую и твердую фазы разделяли путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента». В полученном фильтрате определяли удельную активность радионуклида ¹³⁷Cs и рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c},$$

где A_0 , A_p – соответственно исходная и равновесная удельная активность ¹³⁷Cs, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При изучении сорбции в качестве жидкой фазы использовали модельные растворы, содержащие 0,1 и 1,0 моль/дм³ нитрата натрия, рН=6,0 и водопроводную воду г. Белгорода состава: общая жесткость – 4,19 мг-экв/дм³, общая щелочность (гидрокарбонат - ионы) – 2,5 мг-экв/дм³, кальций – 67,8 мг/дм³, магний – 9,5 мг/дм³, общее солесодержание – 540 мг/дм³, рН=7,1. Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества радионуклида ¹³⁷Cs $\approx 10^5$ Бк/дм³ и выдерживали в течение не менее трех суток для установления радиохимического равновесия.

Удельную активность ¹³⁷Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия).

Обсуждение результатов

Результаты по сорбции радионуклида ^{137}Cs из водопроводной воды, а также из растворов 0,1 и 1,0 моль/дм³ нитрата натрия приведены в табл. 2. Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию цезия на природном клиноптилолите Шивертуинского месторождения (Читинская обл.), используемого в настоящее время в качестве сорбента радионуклидов.

Представленные в табл. 2 результаты показывают, что при сорбции из малосолевых растворов (водопроводной воды и 0,1М NaNO₃) все изученные сорбенты обладают высокими сорбционными характеристиками (значение K_d ^{137}Cs >10⁴ см³/г). По своим сорбционным характеристикам образцы природных и модифицированных глин не уступают, а ряде случаев даже превосходят природный клиноптилолит.

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклида ^{137}Cs на природных и модифицированных глинах и на природном клиноптилолите

Название образца	K_d ^{137}Cs , см ³ /г в среде:		
	Водопроводная вода	0,1М NaNO ₃	1М NaNO ₃
БН	(2.5±0.3) E+04	(1.3±0.2) E+04	240±10
БН – Na	(3.3±0.3) E+04	(1.1±0.2) E+04	310±15
ВТ-6	(1.2±0.1)E+04	(3.8±0.3)E+03	350±15
ВТ-7	(1.1±0.1)E+04	(6.0±0.4)E+03	290±10
НШП	(1.0±0.1)E+04	(1.0±0.2)E+04	880±20
ВШК	(1.6±0.2)E+04	(1.4±0.2)E+04	(1.0±0.1)E+03
НШП-ФН	-	-	(1.4±0.2)E+04
ВШК-ФН	-	-	(1.3±0.2)E+04
ВТ -6ФН	(4.8±0.5)E+04	(4.4±0.4)E+04	(2.1±0.3)E+04
ВТ -7ФН	-	-	(2.0±0.3)E+04
Клиноптилолит	(1.1±0.2) E+04	(2.5±0.1) E+03	290±10

При сорбции из высокосолевого раствора (1М NaNO₃) сорбция цезия на всех изученных сорбентах закономерно снижается, следствие конкурирующего влияния ионов натрия. Модифицирование поверхности глин углеродом (образцы НШП и ВШК) позволяет увеличить значение K_d примерно в 3 раза, что связано, по-видимому, с увеличением удельной поверхности материала и повышением доступности ионообменных центров. Модифицирование поверхности образцов ферроцианидом никеля (образцы НШП-ФН, ВШК-ФН, ВТ-6ФН, ВТ-7ФН) позволяет еще в большей степени увеличить сорбцию цезия из солевых сред, при этом значения K_d ^{137}Cs составляют более 10⁴ см³/г, что находится на уровне лучших коммерческих образцов сорбентов, используемых в настоящее время для сорбции радиоцезия [3].

Таким образом, проведенные исследования показали, что различные природные и модифицированные образцы глин Нелидовского месторождения Белгородской области и месторождения Тамбо (провинция Лам Донг, Вьетнам) могут быть использованы как высокоэффективные сорбенты для очистки природных вод от радионуклидов цезия. Путем модифицирования поверхности глин углеродом и ферроцианидами переходных металлов могут быть получены сорбенты для

удаления цезия из высокосолевых растворов, в частности из жидких радиоактивных отходов АЭС.

Как было показано ранее [4] природные и модифицированные глины, могут быть использованы как сорбенты для сорбции радионуклидов стронция, урана и плутония, а также в качестве высокоэффективной добавки при цементировании жидких радиоактивных отходов АЭС.

Работа выполнена за счет средств хозяйственного договора № ГС-01 «Разработка состава и способ получения инновационного композиционного сорбента на основе монтмориллонитовых глин и активированного угля из лузги семян подсолнечника для очистки сточной воды сельскохозяйственных и животноводческих предприятий области», 2013 - 2014 гг.

Благодарности. Авторы статьи выражают глубокую благодарность Институту экологических технологий Академии наук и технологии Вьетнама и лично директору Института экологических технологий Академии наук и технологии Вьетнама, доктору физико-математических наук, профессору Нгуен Хоай Тьяу за помощь в организации работы в данном направлении.

Список литературы

1. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусков А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений.- М.: Атомиздат. 1974. 366 с.
2. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. Москва: Дели принт. 2008. 516 с.
3. Милютин В.В., Гелис В.М., Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию // Радиохимия, 1993, Т.35, №3, С.76-78.
4. Милютин В.В, Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А и др. Исследование сорбции радионуклидов цезия, стронция, урана и плутония на природных и модифицированных глинах // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 71-74.

Везенцев Александр Иванович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, тел. +7(4722)30-11-50

Соколовский Павел Викторович – аспирант кафедры общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород

Милютин Виталий Витальевич – д.х.н., заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел +7(916) 244-7144

Некрасова Наталья Анатольевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Vezentsev Alexander I. – doctor of technical sciences, professor, head of chair of General chemistry at Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Sokolovsky Pavel V. – postgraduate student of the department of general chemistry of the Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: levap90@list.ru

Milyutin Vitaly V. - head of laboratory, doctor of chemical sciences, Froumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, e-mail: vmilyutin@mail.ru

Nekrasova Natalia A. - senior scientist, Ph.D, Froumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, e-mail: nnekrassova@gmail.com