

## Извлечение радионуклидов цезия из водных сред алюмосиликатным сорбентом, полученным из промышленных отходов ОАО «Беларуськалий»

© Л. Н. Москальчук<sup>\*а</sup>, А. А. Баклай<sup>\*\*б</sup>, Т. Г. Леонтьева<sup>\*\*\*б</sup>, Н. А. Маковская<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а;

\* e-mail: leonmosk@tut.by

<sup>б</sup> Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119;

e-mail: \*\* a.baklay@tut.by, \*\*\* t.leontieva@tut.by

Получена 18.06.2018, после доработки 16.07.2018, принята к публикации 23.07.2018 УДК 544.726.2+621.039.735

Исследована сорбционная способность алюмосиликатного сорбента, полученного из глинисто-солевых шламов – промышленных отходов ОАО «Беларуськалий» (Беларусь). Наиболее эффективное извлечение  $^{137}\text{Cs}$  наблюдается в области значений pH 2.5–10.5. Установлено, что при дозе сорбента, равной  $4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ , и продолжительности сорбции 1 ч степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора составляет 98.8%. Показано, что эффективность сорбента для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  определяется преимущественно природой макрокомпонента природных и грунтовых вод ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и их концентрацией. Алюмосиликатный сорбент селективно сорбирует  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора в присутствии катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , однако в присутствии катиона  $\text{K}^+$  селективная сорбция  $^{137}\text{Cs}$  наблюдается при концентрации  $\text{K}^+$  менее  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** глинисто-солевые шламы, иллит, сорбция, десорбция, механизм сорбции, радиоцезий.

DOI: 10.1134/S0033831119040087

Для извлечения радионуклидов из водных сред проводятся поиск, разработка новых и модификация используемых на практике сорбционных материалов, что связано с увеличением радиоактивного загрязнения окружающей среды в результате крупных радиационных аварий на Чернобыльской АЭС и АЭС «Фукусима-Даичи-1». Одним из основных каналов распространения радионуклидов в природе являются радиоактивно загрязненные воды, для которых характерно большое разнообразие химического и радионуклидного состава. Для очистки водных сред от радионуклидов наиболее часто применяются методы, основанные на соосаждении и сорбции. Следует отметить, что выбор сорбента для очистки водных сред определяется не только параметрами сорбции, но и экономическими показателями, особенно когда речь идет о возможности применения сорбционного материала для дезактивации больших объемов радиоактивно загрязненных вод [1]. Наиболее широко в процессах очистки водных сред от радиоактивных загрязнений используются природные алюмосиликаты (цеолиты, глины и т. д.) [2].

Известно [2, 3], что слоистые глинистые минералы очень сильно различаются своими сорбционными свойствами. Наиболее высокими обменно-адсорбционными свойствами обладают высокодисперсные глинистые минералы с размером частиц менее 1 мкм.

Способность глинистых минералов к обмену ионами с раствором определяется двумя основными особенностями, связанными с их составом и структурой: удельной поверхностью и кристаллохимическим строением базальных поверхностей. Для повышения сорбционных свойств глинистые материалы подвергают модификации: химической, термической, механической и др., что приводит к изменению кристаллической структуры, морфологии поверхности, химического состава и степени пористости материала [4]. Согласно данным работы [5], при разработке методов, направленных на модификацию природных глин для увеличения их сорбционной способности по отношению к радиоцезию, следует учитывать тот факт, что селективные центры связывания  $\text{Cs}^+$  находятся в краевых клиновидных областях алюмосиликатных минералов. При этом наибольшими сорбционными свойствами по отношению к радиоцезию характеризуется слоистый глинистый минерал иллит с плотносжатыми слоями и расширенными зонами на их концах.

В результате ранее проведенных исследований [6, 7] установлено, что глинисто-солевые шламы являются вторичным минеральным ресурсом для получения сорбентов радионуклидов. Глинисто-солевые шламы (ГСШ) – крупнотоннажные отходы калийного производства ОАО «Беларуськалий» (Солигорск,

Беларусь), образующиеся в процессе переработки запасов сильвинитовой руды. В настоящее время объем накопленных в шламохранилищах данного предприятия ГСШ превышает 111 млн т. ГСШ представляют собой суспензию глины в насыщенном солевом растворе NaCl и KCl [8]. Основным минералом, входящим в состав глинисто-солевых шламов [6], является иллит, который и определяет высокую селективную сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  [5].

Цель данной работы – оценка эффективности извлечения радиоцезия из водных сред алюмосиликатным сорбентом, полученным на основе промышленных отходов ОАО «Беларуськалий».

### Экспериментальная часть

**Объекты исследований.** В исследованиях использовали образец алюмосиликатного сорбента (АС), полученный из глинисто-солевого шлама (ГСШ), отобранного из шламохранилища 3-го рудоправления (3 РУ) ОАО «Беларуськалий». Основными компонентами нерастворимого в воде осадка данного образца ГСШ являются иллит, доломит, кварц и калиевый полевой шпат, а содержание водорастворимых солей NaCl и KCl составляет 5.4 мас% [6].

Для получения образца алюмосиликатного сорбента предварительно измельченный ГСШ подвергли модификации путем обработки раствором 0.1 моль/л HCl при непрерывном перемешивании. Полученную суспензию промывали дистиллированной водой несколько раз, после чего твердую фазу сорбента отделяли центрифугированием и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105°C. Кислотная модификация образца ГСШ направлена на увеличение числа высокоселективных сорбционных центров в алюмосиликатном сорбенте в основном за счет повышения содержания иллита и снижения содержания доломита, так как именно иллит определяет селективную сорбцию следовых количеств Cs в краевой клиновидной области межпакетных пространств его кристаллической решетки.

Емкость катионного обмена алюмосиликатного сорбента определяли по методу Бобко–Аскинази–Алешина в модификации ЦИНАО [9]. Минералогический состав полученного сорбента определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Гранулометрический анализ сорбента осуществляли на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения 0.1–602.5 мкм. Удельную поверхность алюмосиликатного сорбента определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора ASAP-2010 (Micromeritics, США).

Сорбционные характеристики образца алюмосиликатного сорбента определяли на примере сорбции микроколичеств  $^{137}\text{Cs}$ . Удельная активность растворов, приготовленных с добавлением радиоактивной метки  $^{137}\text{Cs}$ , составляла  $5 \cdot 10^6$  Бк·дм<sup>-3</sup>. При исследовании влияния концентрации катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  использовали водные растворы, приготовленные на основе солей  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с классификацией не ниже х.ч. Ионную силу модельных растворов (0.01 моль·дм<sup>-3</sup>) устанавливали с помощью раствора  $\text{NaClO}_4$ . Для получения необходимого значения pH применяли растворы 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> HCl и NaOH.

Эксперименты по изучению сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водных растворов проводили в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  путем перемешивания сорбента с aliquотой раствора. Соотношение объема раствора к массе сорбента составляло  $V/m = 250$  мл·г<sup>-1</sup>. Жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием при 5000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин. В полученном фильтрате определяли удельную активность  $^{137}\text{Cs}$  прямым спектрометрическим методом по линии  $E_\gamma = 662$  кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М. Активность твердой фазы сорбента после сорбции измеряли в точечной геометрии. Эффективность регистрации определяли по образцовому спектрометрическому источнику по линии  $E_\gamma = 662$  кэВ. Коэффициент перехода от точечного источника излучения к объемному определяли из соотношения скорости счета капли радиоактивного раствора и скорости счета после ее разбавления.

Для оценки форм нахождения сорбированного на алюмосиликатном сорбенте  $^{137}\text{Cs}$  применяли метод последовательного выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  различными реагентами согласно работам [10, 11]. После каждой обработки сорбента определяли количество десорбированного  $^{137}\text{Cs}$ . В качестве десорбирующего реагента использовали дистиллированную воду (водорастворимая форма  $^{137}\text{Cs}$ ) и растворы 1 моль·дм<sup>-3</sup> ацетата аммония (обменная форма  $^{137}\text{Cs}$ ) и 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> HCl (кислоторастворимая форма  $^{137}\text{Cs}$ ). Условия проведения эксперимента по десорбции  $^{137}\text{Cs}$  из образца сорбента: соотношение Т : Ж = 1 : 10, время контакта с раствором 24 ч, температура  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Степень сорбции ( $S_s$ , %) и степень десорбции ( $S_d$ , %)  $^{137}\text{Cs}$  рассчитывали по формулам

$$S_s = 100(A_0 - A_p)/A_0, \quad (1)$$

$$S_d = 100(a_0 - a)/a_0, \quad (2)$$

где  $A_0$  и  $A_p$  – исходная и равновесная удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в растворе, Бк·дм<sup>-3</sup>;  $a_0$  – исходная удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  образца АС, Бк/г;  $a$  –

удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  в образце АС после десорбции,  $\text{Бк}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  ( $K_d$ ,  $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ ) определяли по формуле

$$K_d = [S_s / (1 - S_s)] V / m, \quad (3)$$

где  $V$  – объем раствора,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса образца сорбента, г.

### Результаты и обсуждение

Исследование физико-химических свойств алюмосиликатного сорбента, полученного на основе ГСШ, показало, что рН водной вытяжки составляет 5,4, емкость катионного обмена –  $300 \pm 20$   $\text{мг}\cdot\text{экв}\cdot\text{кг}^{-1}$ , удельная поверхность –  $66 \pm 3$   $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, образец АС содержит в своем составе иллит, калиевый полевой шпат и кварц в количестве 65,2, 27,8 и 8,0 мас% соответственно. Полученные данные показывают, что основным минералом в образце АС является иллит. Результаты гранулометрического анализа по определению распределения частиц образца АС по размерам представлено на рис. 1 в виде интегральных и дифференциальных кривых.

Из рис. 1 видно, что для распределения частиц образца АС по размерам характерна бимодальность, что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа. По данным гранулометрического анализа, содержание фракции с размером менее 10 мкм в образце АС составляет 87,3 мас%, что позволяет отнести данный сорбент к высокодисперсной группе глинистых материалов [12].

#### *Влияние времени взаимодействия на сорбцию $^{137}\text{Cs}$ в системе сорбент–раствор*

Для оценки технологических свойств сорбционного материала необходимым критерием кроме селективности и сорбционной емкости является скорость сорбционного процесса. Данный параметр позволяет определить эффективное время сорбции  $^{137}\text{Cs}$  для обеспечения достаточной степени его извлечения сорбентом из водных сред. На рис. 2 приведена зависимость степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора образцом АС от продолжительности контакта твердой и жидкой фаз.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее быстро сорбция протекает в начальный период времени. Форма кинетической кривой показывает, что степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  за первые 30 мин процесса возрастает, чему соответствует резкий подъем кривой. Затем

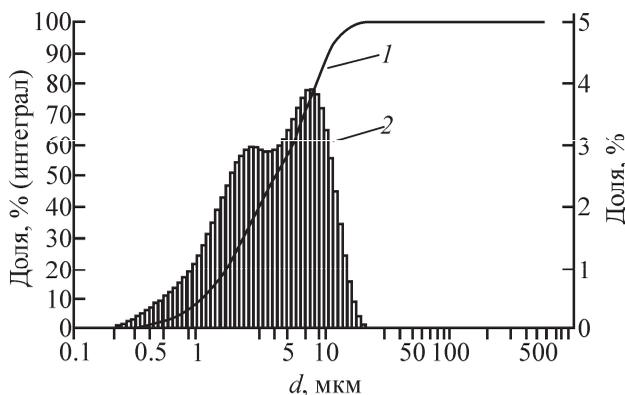


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсные кривые для образца АС.



Рис. 2. Влияние времени на степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора при рН 6,5,  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$  моль·дм $^{-3}$ .

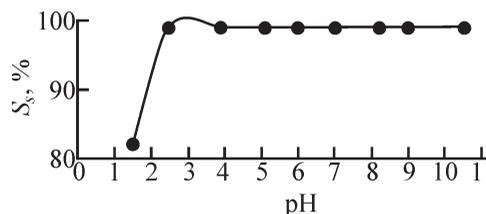


Рис. 3. Влияние рН водного раствора на степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцом АС при рН 6,5,  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$  моль·дм $^{-3}$ .

темп резко снижается, и кривая выходит на уровень максимальной сорбции. Максимальная степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из раствора достигается уже в первые 30 мин, при этом образцом АС сорбируется до 97,5%  $^{137}\text{Cs}$ . Установлено, что эффективное время достижения максимальной степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  (98,9%) не превышает 1 ч, после чего наступает равновесие и содержание  $^{137}\text{Cs}$  в растворе не изменяется.

#### *Влияние рН водного раствора на степень сорбции $^{137}\text{Cs}$ в системе сорбент–раствор*

Известно [13], что рН водного раствора является одним из важных параметров, влияющих на степень сорбции радионуклидов. На рис. 3 приведена зависимость степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце АС от рН исходного раствора с использованием мо-

дельной водной среды и времени контакта твердой и жидкой фаз 1 ч.

Из рис. 3 видно, что степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  в диапазоне рН 4–10 практически не изменяется, при рН менее 4 эффективность сорбции цезия снижается. Максимальная степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора на образце АС наблюдается в диапазоне рН 2.5–10.5 и составляет 98.8%, а  $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  в данном диапазоне равен  $2 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

#### Влияние дозы сорбента на сорбционное извлечение $^{137}\text{Cs}$

Доза сорбента также является одним из важных параметров, который необходимо учитывать при выборе оптимальных условий сорбции радионуклидов, так как это влияет на стоимость процесса очистки водных сред. В этой связи для оценки эффективности извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из водных растворов образцом АС исследована сорбция данного радионуклида при дозе сорбента от 0.5 до  $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  и продолжительности сорбции 1 ч. Результаты исследований представлены на рис. 4.

Из полученных данных видно, что уже при дозе образца АС равной  $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  ( $S_s$ ) из водного раствора составляет 96.8%. Дальнейшее увеличение дозы сорбента приводит к незначительному росту  $S_s$ , а при количестве  $4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  и более степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  практически не зависит от дозы. Установлено, что степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора составляет около 98.8% при дозе сорбента  $4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ , рН 6.5 и продолжительности сорбции  $^{137}\text{Cs}$  1 ч. В дальнейших экспериментах использовали данную дозу сорбента.

#### Влияние конкурирующих ионов на сорбцию $^{137}\text{Cs}$

Для оценки селективности образца АС по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  исследовано влияние концентраций присутствующих в водных средах конкурирующих катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [14] на сорбционное извлечение  $^{137}\text{Cs}$  из водных растворов. В процессе сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из солевых растворов изменения рН не наблюдалось. На рис. 5 показана зависимость степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце АС от концентрации катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в водном растворе ( $C_0$ ,  $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ).

Как видно из рис. 5, на селективное извлечение  $^{137}\text{Cs}$  образцом АС наиболее существенно влияет присутствие в водном растворе катиона  $\text{K}^+$  по сравнению с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , особенно при его высоких концентрациях. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в широком диапазоне концентраций (до  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) незначительно снижают степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  от 98.8 до 94.1 и до 82.7% соответственно. Калий, как

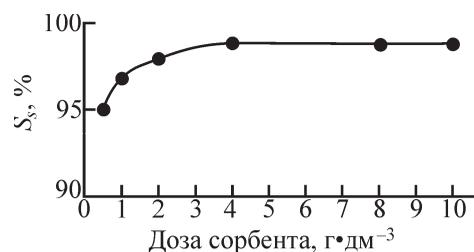


Рис. 4. Влияние дозы сорбента на степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора при рН 6.5,  $I(\text{NaClO}_4) = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

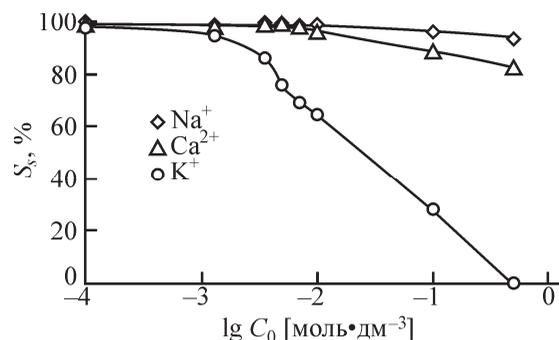
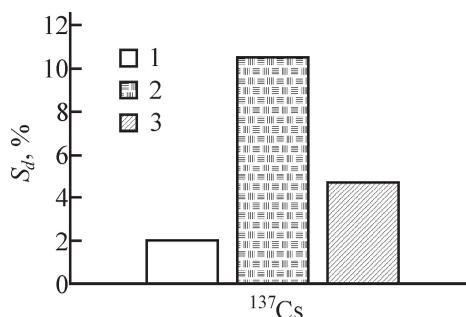


Рис. 5. Влияние концентрации катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцом АС при рН 6.5,  $I(\text{NaClO}_4) = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

геохимический аналог цезия, существенно влияет на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$ . Образец АС селективно сорбирует  $^{137}\text{Cs}$  из водного раствора при концентрации  $\text{K}^+$  менее  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ . При концентрации  $\text{K}^+$  в растворе выше  $5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$  наблюдается значительное снижение степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце АС. Установлено, что при концентрации  $\text{K}^+$ , равной  $10 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , сорбция  $^{137}\text{Cs}$  снижается почти в 1.5 раза. При концентрации калия в растворе, равной  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , сорбция  $^{137}\text{Cs}$  на образце АС практически полностью отсутствует. По результатам определения степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образце АС по формуле (3) рассчитаны значения коэффициента распределения  $^{137}\text{Cs}$ , которые представлены в таблице.

Значения коэффициента распределения  $^{137}\text{Cs}$  (тысяч  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) в зависимости от концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе

[M] в растворе, $\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$	M = $\text{Na}^+$	M = $\text{K}^+$	M = $\text{Ca}^{2+}$
0.1	22.5	20.6	20.6
1.25	19.0	4.3	19.0
3.5	20.6	1.5	22.5
5	19.0	0.8	20.6
7	22.5	0.5	19.0
10	20.6	0.4	6.2
100	6.2	0.1	2.0
500	3.9	0	1.2



**Рис. 6.** Десорбция  $^{137}\text{Cs}$  из образца АС различными реагентами: 1 – дистиллированная вода, 2 – 1 моль·дм<sup>-3</sup> ацетата аммония, 3 – 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> HCl.

### Десорбция $^{137}\text{Cs}$ из сорбента

На рис. 6 приведены результаты последовательной десорбции  $^{137}\text{Cs}$  дистиллированной водой и растворами 1 моль·дм<sup>-3</sup> ацетата аммония и 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> HCl из образца алюмосиликатного сорбента, загрязненного  $^{137}\text{Cs}$ .

Как видно из рис. 6, радиоцезий десорбируется из образца АС в основном раствором ацетата аммония. Содержание фиксированной формы после последовательных обработок различными реагентами составляет 82.8%. По-видимому, фиксация  $^{137}\text{Cs}$  происходит в межслоевом пространстве иллита, являющегося основным глинистым минералом алюмосиликатного сорбента [4, 5].

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований установлено, что алюмосиликатный сорбент, полученный на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», является достаточно эффективным для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из водных сред. Присутствие в водных средах конкурирующих ионов, за исключением  $\text{K}^+$ , существенно не влияет на сорбционное выделение  $^{137}\text{Cs}$

алюмосиликатным сорбентом. Перспективным направлением его практического применения может стать очистка жидких радиоактивных отходов и природных вод от  $^{137}\text{Cs}$ , а также реабилитация радиоактивно загрязненных территорий, направленная на дезактивацию почвенных растворов для снижения перехода  $^{137}\text{Cs}$  в сельскохозяйственные растения.

### Список литературы

- [1] Еришов Б. Г., Быков Г. Л., Селиверстов А. Ф. и др. // ЖПХ. 1993. Т. 66, N 5. С. 1074–1078.
- [2] Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 366 с.
- [3] Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи, 2008. 516 с.
- [4] Maes A., Vanderheyden D., Cremers A. // Clays Clay Miner. 1985. Vol. 33. P. 215–257.
- [5] Коноплева И. В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, N 4. С. 446–456.
- [6] Леонтьева Т. Г., Баклай А. А., Москальчук Л. Н. // Тр. БГТУ. 2016. N 3 (185). С. 74–80.
- [7] Fuks L., Herdzik-Koniecko I., Maskalchuk L., Leontieva T. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017. DOI: 10.1007/s13762-017-1597-3.
- [8] Богатов Б. А., Смычник А. Д., Шемет С. Ф. Геоэкология калийного производства. Минск: Юнипак, 2005. 200 с.
- [9] ГОСТ 17.4.4.01–84: Почвы. Определение емкости катионного обмена по методу Бобко–Аскинази–Алешина в модификации ЦИНАО. М.: Госстандарт, 1984. 6 с.
- [10] Kozain N., Inada K., Kozaki T., Sato S. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 149–158.
- [11] Павлоцкая Ф. И., Новиков А. П., Горяченкова Т. А. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 5. С. 462–467.
- [12] ГОСТ 9169–75: Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. М.: Изд-во стандартов, 1975. Введ. 01.06.1976. 8 с.
- [13] Велешко А. Н., Кулюхин С. А., Велешко И. Е. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 5. С. 439–445.
- [14] Jeong C. H., Kim C. S., Kim S. J., Park S. W. // J. Environ. Sci. Health. 1996. Vol. 31, N 9. P. 2173–2192.