

# СОРБЦИЯ РАДИЯ ИЗ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

© 2020 г. Н. Д. Бетенеков\*

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

\*e-mail: ndbetenekov@urfu.ru

Получено 01.02.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

С использованием радия-224, выделенного из генератора, представляющего собой раствор тория и трилона Б с рН 6.5-7.0 (молярное соотношение 4:1), изучена сорбция радия из водопроводной воды неорганическими сорбентами марки Т-3А, Т-5(400) и Т-5 ( $MnO_2$ ) в динамических и статических условиях.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, генераторы короткоживущих изотопов, радий, торий

DOI: 10.31857/S0033831120020070

В литературе отсутствуют сведения о сорбции радия сорбентами марки Термоксид. В то же время из анализа характеристик этих сорбентов следует ожидать их высокой специфичности по отношению к радью и другим радионуклидам радиоактивных семейств урана и тория. В то же время среди источников водоснабжения Екатеринбурга широко используют воду из глубоководных скважин, в которых можно ожидать повышенные содержания изотопов радия и других радионуклидов радиоактивных семейств урана и тория. В данной статье предпринята попытка восполнить этот пробел.

Для решения поставленной задачи по изучению сорбции радия использовали водопроводную воду г. Екатеринбурга. Предварительно воду отстаивали и отфильтровывали для удаления механических взвесей и железа, насколько это возможно. Фильтрацию проводили через обычный бумажный фильтр. Так как содержание радия в водопроводной воде слишком мало для прямого определения, а пропускание меченого радиоактивного раствора и, соответственно, накопление большого уровня активности в фазе сорбента противоречит требованием радиационной безопасности, необходимо было внести стабильный изотоп ближайшего по химическим свойствам аналога радия – бария. Опыты проводили в несколько этапов.

**Динамические эксперименты. Методика экспериментов.** На первом этапе объем отфиль-

тованной водопроводной воды составил 20 л. Задаваемая концентрация бария в воде 1 мг/л. Барий вводили в виде соли  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Исходное значение  $pH_{исх} = 7.95$ .

Раствор из канистры подавали на три колонки, загруженные тремя сорбентами: Т-3А, Т-5 и Т-5 ( $MnO_2$ ) соответственно. Их влажность составляла 37.2, 1.4 и 8.4% соответственно.

Исходные данные по этим сорбентам приведены в табл. 1.

После пропускания определенного объема воды через каждую колонку (примерно 1 л) в каждую колонку подавали определенный объем (10 мл) раствора радия-224 в качестве радиоактивной метки.

Для того чтобы получить радиохимически чистый радий-224, его выделение из раствора тория и Трилона Б выполняли в соответствии с рекомендациями [1] по следующей схеме.

**Таблица 1.** Исходные данные по используемым сорбентам

Сорбент	Т-3А	Т-5	Т-5 ( $MnO_2$ )
Масса сорбента, г	1.300	1.27	1.38
Высота загрузки $h$ , см	6.00	6.00	6.50
Диаметр колонки $d$ , см	0.60	0.60	0.60
Объем загруженного сорбента $V_c$ , мл	1.69	1.69	1.84

Сорбция радия из раствора тория ( $V = 0.5$  л) на сорбенте Т-5 (масса сорбента 1 г) в динамических условиях. Промывка сорбента сначала Трилоном Б (10 мл), затем водой (10 мл). Десорбция соляной кислотой 1 М,  $V = 20$  мл. Выпаривание элюата радия-224 до сухого остатка на песчаной бане. Измерение скорости счета сухого остатка на гамма-спектрометре. Время измерения 300 с. Выщелачивание сухого остатка водой из канистры в объем 40 мл (или какой либо другой определенный объем). Измерение рН раствора. Если рН находится в кислой области, то раствор необходимо нейтрализовать до рН 5.0–5.5. При этом возможно выпадение осадка гидроксидов титана и тория. Осадок необходимо отфильтровать с помощью бумажного фильтра «синяя лента». Раствор нейтрализовали до рН 7.5–8.0 (рН воды). Измеряли скорость счета раствора с целью проверки, насколько полно выщелачивается осадок. Подача раствора на колонки (предварительно раствор делили на 4 равные части, три из которых подавали на колонки, а четвертую оставляли в качестве эталона).

Промывка сорбента раствором Трилона Б необходима для того, чтобы по возможности вымыть торий с фазы сорбента, который сорбировался вместе с радием. Торий с Трилоном Б образует прочные комплексы. Как показывают эксперименты, именно на данной стадии отделяется большое количество сорбированного вместе с радием тория.

Выпаривание проводится, чтобы снизить кислотность будущего раствора, так как десорбция проводится соляной кислотой, значение рН элюата без выпаривания находится в кислой области. Чтобы оценить степень выщелачивания сухого радиоактивного остатка, в ходе эксперимента дополнительно проводили измерения сухого остатка раствора после выщелачивания и пустого стакана из-под этого раствора. Опыты показали, что среднее значение степени выщелачивания радиоактивного сухого остатка водопроводной водой с содержанием бария до 10 мг/л объемом 40 мл составляет 96.4%. Это означает, что радий в достаточной мере переходит в раствор. Содержание тория и трилона Б в растворе радиоактивной метки можно оценить лишь качественно на уровне следовых количеств.

Также в процессе эксперимента после каждого выделения радия из раствора тория и Трилона

Б измеряли скорость счета сорбента, фильтра и промывных вод после наступления радиоактивного равновесия. Полученные данные подтверждают наличие радия в осадках. Это означает, что он соосаждается с осадками гидроксида тория или гидроксида титана, образовавшимися в процессе нейтрализации раствора выщелачивания. При промывке небольшая часть радия вымывается водой и трилоном Б, еще часть остается в сорбенте за счет неполной десорбции.

Измерение скорости счета фильтра, промывных вод и сорбента через 30 сут (в момент установлении радиоактивного равновесия радия и тория-228) позволяет сделать выводы о том, что образующийся осадок содержит гидроксид тория. Достаточно много тория содержится в промывных водах, что говорит о том, что Трилон Б вымывает торий из сорбента.

Таким образом, использовалась следующая методика исследования сорбции радия неорганическими сорбентами из водопроводной воды.

Пропускают водопроводную воду, содержащую барий в качестве неизотопного носителя радия, через колонки в объеме около 1 л. В каждую колонку подают раствор, содержащий радий-224, в объеме 10 мл (предварительно остатки воды спускают до уровня сорбента). Элюат собирают в отдельную емкость и оставляют для установления равновесия  $^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{212}\text{Pb}$  (2–3 сут). Снова через колонку пропускают заданный объем водопроводной воды, содержащей барий. После пропускания заданного объема водопроводной воды на колонки подают по 10 мл меченой воды. Последовательные циклы выполняют до завершения эксперимента.

При организации фильтрации водопроводной воды через колонки, и соответственно, сорбции радия на сорбентах скорость фильтрации устанавливали на уровне 1 капля за 10 с. С такой скоростью раствор в объеме 5 мл проходит через колонку в среднем за 8.5 мин. Следовательно, можно определить скорость фильтрации в мл/мин:  $v = V/t = 2.08$  мл/(мин·см<sup>2</sup>) с учетом того, что диаметр колонок  $d = 6$  мм, площадь сечения 0.2826 см<sup>2</sup>.

Такая скорость является типичной для хроматографии с участием ионообменных сорбентов.

На втором этапе весь эксперимент проводили по той же схеме, за исключением того, что концентрацию бария в водопроводной воде повысили до

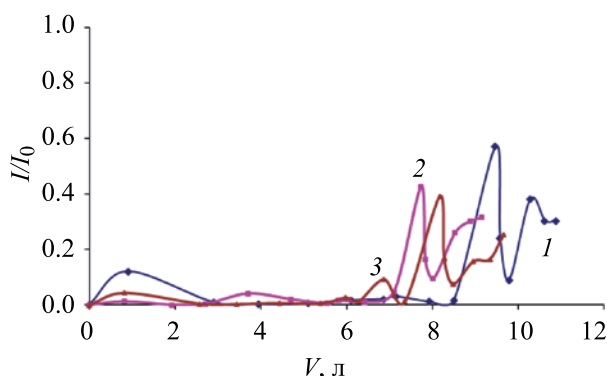


Рис 1. Зависимость проскока радия через загрузку сорбентов (1) Т-3А, (2) Т-5, (3) Т-5 ( $MnO_2$ ) от пропускаемого объема воды.

10 мг/л. Общий объем воды с заданной концентрацией составил 5 л. Исходное значение  $pH_{исх} = 7.67$ .

На следующем этапе намеревались еще повысить концентрацию бария, но опыт показал, что в этом случае барий в водопроводной воде выпадает в осадок. Максимальная концентрация бария, которую удалось достичь, составила 11.7 мг/л. Это значение было определено методом рентгенофлуоресцентного анализа. Объем водопроводной воды с соответствующей концентрацией 3.5 л.

Далее готовили раствор с концентрацией 10 мг/л. Объем 5 л,  $pH_{исх} = 7.83$ .

Обработку экспериментальных данных проводили по формулам:

$$P = I_i/I_0, \quad (1)$$

где  $P$  – проскок радия через загрузку сорбента;  $I_i$  – скорость счета фильтрата, имп/с;  $I_0$  – скорость счета эталона, имп/с;

$$S = 1 - P, \quad (2)$$

где  $S$  – степень сорбции;

$$B_1 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n I_i V_i}{\sum_{i=1}^n I_{0i} V_i}, \quad (3)$$

где  $B_1$  – общий выход (степень извлечения) на стадии сорбции;  $I_i$  – скорость счета фильтрата, имп/с;  $V_i$  – объем фракции при сорбции ( $V_i = 10$  мл);  $I_{0i}$  – скорость счета эталона, имп/с;  $n$  – число фракций ( $n = 15$ );

$$ДОЕ = m_{Ba}/m_{сорб}, \quad (4)$$

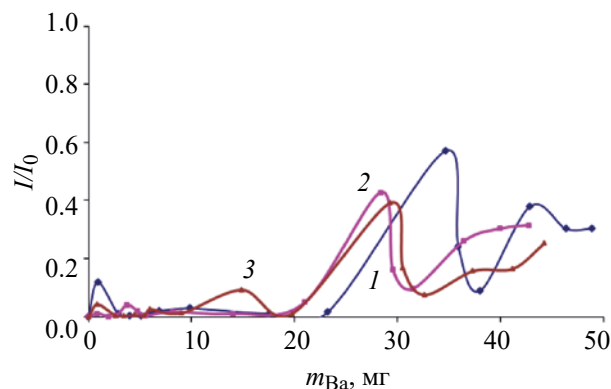


Рис 2. Зависимость проскока радия через загрузку сорбентов (1) Т-3А, (2) Т-5, (3) Т-5 ( $MnO_2$ ) от массы бария.

где  $ДОЕ$  – достигнутая динамическая емкость сорбента, мг Ва/мг сорбента;  $m_{Ba}$  – масса поглощенного бария, мг;  $m_{сорб}$  – масса сорбента, мг;

$$K_{конц} = B_1 \cdot V_{пр}/m_{сорб}, \quad (5)$$

где  $K_{конц}$  – коэффициент концентрирования, мл/г;  $V_{пр}$  – объем пробы, мл;  $m_{сорб}$  – масса сорбента, г.

В начале всех экспериментов определяли влажность сорбентов. Для этого на аналитических весах взвешивали навески каждого из сорбентов массой  $m_0 = 1$  г. Помещали сорбенты массой  $m_0$  в фарфоровые тигли и прокаливали в печи при  $110^\circ C$  3 ч. Затем определяли массу высушенного сорбента  $m_i$  и рассчитывали влажность по формуле

$$C_b = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\%. \quad (6)$$

*Сорбция радия в динамических условиях.* Как уже было сказано, в эксперименте использовали три марки сорбентов: Т-3А, Т-5, Т-5 ( $MnO_2$ ).

По полученным экспериментальным данным построили графики (рис. 1, 2) в координатах  $I/I_0 - V$ , где отношение  $I/I_0$  характеризует проскок радия через загрузку колонки,  $V$  – суммарный объем жидкости, пропущенной через колонки, и в координатах  $I/I_0 - m_{Ba}$ , характеризующих зависимость проскока радия от массы бария, поглощенного сорбентом.

Из рис. 1 и 2 видно, что в первых объемах фильтрата (не менее 6 л), когда концентрация нерадиоактивного аналога радия – бария в пропускаемой водопроводной воде составляла 1 мг/л, для всех трех сорбентов наблюдается близкое к 100% извлечение радия. С увеличением концентрации бария в

**Таблица 2.** Данные по емкости сорбентов и коэффициентам концентрирования

Параметр	Т-3А	Т-5 (400°C)	Т-5 (MnO <sub>2</sub> )
ДОЕ, мг Ва/г сорбента	37.57	33.66	33.05
$K_{\text{конц}}$ , мл пробы/г сорбента	7617	6521	6335
Выход на стадии сорбции $B_1$	0.86	0.89	0.91

пропускаемой воде до 10 мг/л проскок радия через колонку в следующих порциях фильтрата начинает расти и достигает 40% для сорбентов Т-5 и Т-5 (MnO<sub>2</sub>) и 60% – для Т-3А. Дальнейшее снижение проскока связано с временным прекращением эксперимента из-за его большой длительности.

Данные наблюдения позволяют предположить, что в процессе сорбции радия неорганическими сорбентами значительную роль играет процесс внутридиффузионного торможения. За период остановки эксперимента происходит высвобождение поверхностных наиболее доступных сорбционных центров за счет диффузии радия вглубь гранулы сорбента, и при возобновлении эксперимента проскок радия в фильтрат снова уменьшается.

После возобновления опытов проскок снова начинает расти, что говорит о близости сорбентов к насыщению. Исходя из данных можно предположить, что емкость сорбента Т-3А окажется несколько ниже по сравнению с другими сорбентами, так как на один и тот же момент времени проскок радия через этот сорбент на 20% больше. Однако в рамках данного эксперимента полного насыщения сорбентов радием достичь так и не удалось.

Предполагая, что радий является полным аналогом бария, по полученным данным становится возможным оценить достигнутую емкость сорбентов по барию (радию) и коэффициент концентрирования [2] (табл. 2).

Однако окончательное заключение можно сделать лишь при достижении 100%-ного насыщения сорбентов, что требует дальнейшего проведения экспериментов. Следует отметить высокие значения коэффициентов концентрирования (не менее  $6 \times 10^3$  мл/г), что свидетельствует в пользу высокой специфичности неорганических сорбентов по отношению к радю.

*Десорбция радия в динамических условиях.* Десорбцию радия проводили 1 моль/л HCl. Объем раствора HCl, пропускаемого через колонку в качестве элюента, должен быть не менее 10–20 колоночных объемов, что составляет приблизительно

20 мл. Каждые 2 мл фильтрата отбирали в отдельную емкость с плотно закрывающейся крышечкой и оставляли в течение 2–3 сут для установления радиоактивного равновесия, после чего измеряли на гамма-спектрометре со сцинтилляционным детектором.

Экспериментальные данные обрабатывали по формулам:

$$D_j = \frac{I_j}{\sum_{i=1}^n I_i + I_{\text{сорб}}}, \quad (7)$$

где  $D_j$  – степень десорбции;  $I_j$  – скорость счета одной фракции, имп/с;  $I_{\text{сорб}}$  – скорость счета сорбента, имп/с;

$$B_2 = \sum_{j=1}^m D_j, \quad (8)$$

где  $B_2$  – выход (степень извлечения) на стадии десорбции,  $m$  – число фракций при десорбции ( $m = 7$ );

$$B_{\text{общ}} = B_1 \cdot B_2, \quad (9)$$

где  $B_{\text{общ}}$  – выход радия в сорбционном процессе в целом.

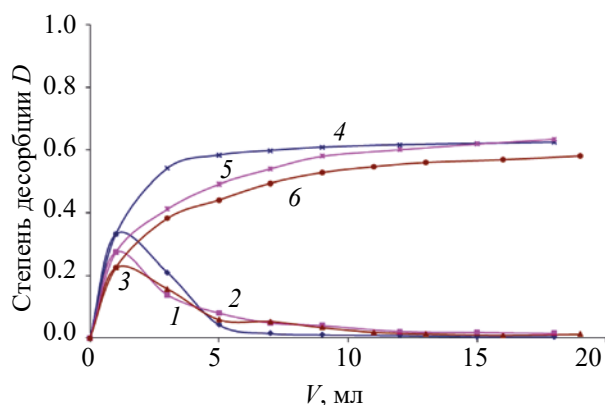
Из представленных экспериментальных и расчетных данных (рис. 3) видно, что при элюировании радия с сорбентов всех трех марок раствором 1 моль/л HCl полного вымывания радия не происходит. Выход радия в фильтрат для Т-3А составляет 62%, для Т-5 – 63%, для Т-5(MnO<sub>2</sub>) – 58%. Основное количество радия вымывается первыми порциями элюента. Далее вымывание радия происходит очень медленно.

Из вышесказанного следует, что для достижения более эффективной десорбции необходимо продолжить поиск условий вымывания радия. При последующих попытках проведения десорбции возможно увеличение концентрации кислоты, используемой в качестве элюента, до 2–4 моль/л.

Общий выход радия в сорбционном процессе в целом составил: для Т-3А – 54%, для Т-5 – 56%, для Т-5(MnO<sub>2</sub>) – 53%. Эти результаты свидетельствуют о том, что в целом в динамических условиях все сорбенты ведут себя одинаково.

**Статические эксперименты.** Сорбция в статических условиях исключает направленное движение сорбента и очищаемого раствора относительно друг друга и предполагает временный разовый контакт фаз (при перемешивании) с последующим их разделением.

Проблема при изучении процессов сорбции радия в статических условиях заключается в ко-



**Рис. 3.** Дифференциальные и интегральные выходные кривые десорбции радия в динамических условиях: (1) Т-3А (дифференц.), (2) Т-5 (дифференц.), (3) Т-5(МnO<sub>2</sub>) (дифференц.), (4) Т-3А (интегр.), (5) Т-5 (интегр.), (6) Т-5(МnO<sub>2</sub>) (интегр.).

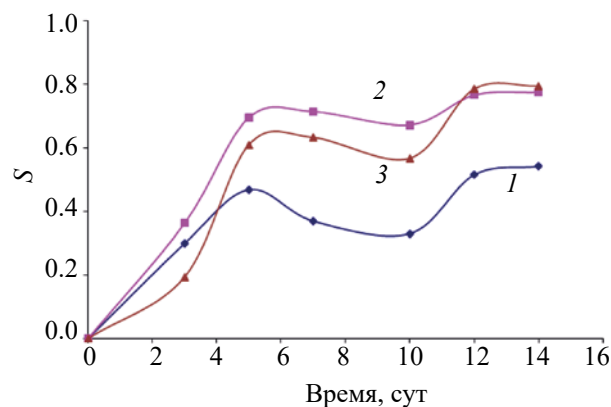
ротком периоде полураспада <sup>224</sup>Ra, используемого в качестве радиоактивной метки (3.6 сут). Из-за этого возникают сложности с измерением его скорости счета через продолжительный период времени.

Так как и эталон, и растворы, отделенные от сорбентов, измеряли каждый раз одновременно, накопление и распад шли одинаково, поэтому пересчета, учитывающего распад радия-224, не производили.

*Влияние типа сорбента и времени контакта фаз на сорбцию радия.* Для исследования поставленной задачи была подготовлена метка радия по способу, описанному выше. Для выщелачивания сухого остатка использовали отфильтрованную водопроводную воду с концентрацией стабильного аналога радия (бария) 3.5 мг/л объемом 80 мл. После выщелачивания раствор отфильтровали и установили значение pH раствора на уровне 7.03, что соответствует pH водопроводной воды.

Полученный раствор разделили на 4 одинаковых порции по 20 мл, каждую из которых налили в отдельную емкость. Все емкости были одинаковой геометрии с плотно закрывающимися крышками. Затем одну порцию раствора оставляли в качестве эталона, а в оставшиеся добавляли по навеске сорбента массой 40 мг. Для сравнения взяты навески трех сорбентов: Т-3А, Т-5, Т-5 (МnO<sub>2</sub>).

Плотно закрытые колбы ставили на лабораторный встряхиватель и оставляли на 3 сут. Затем проводили первое измерение скорости счета эта-



**Рис. 4.** Зависимость сорбции радия сорбентами (1) Т-3А, (2) Т-5 и (3) Т-5 (МnO<sub>2</sub>) от времени контакта фаз в статических условиях.

лона и растворов после предварительного разделения фаз, далее вновь ставили на лабораторный встряхиватель до следующего измерения.

Измерения проводили через 3, 5, 7 сут контакта фаз. На седьмой день в каждую емкость добавляли радиоактивную метку объемом 5 мл, после чего растворы вновь оставляли до наступления равновесия. Следующие измерения скорости счета проводили на 10-й, 12-й и 14-й день после начала эксперимента.

Результаты сорбции представлены на рис. 4. По результатам эксперимента видно, что сорбент марки Т-3А заметно уступает остальным сорбентам по достигнутому значению степени сорбции радия. В случае всех трех сорбентов сорбционное равновесие достигается по истечении 4–5 сут; следовательно, для получения равновесных характеристик все измерения желательно проводить через данный промежуток времени.

*Влияние pH на сорбцию радия в статических условиях.* Для проведения эксперимента в случае каждого сорбента готовили серию растворов с pH от 2 до 8. Для подготовки каждой серии использовали 6 фторопластовых пробирок с крышечками.

Для исследования поставленной задачи использовали отстоянную и отфильтрованную водопроводную воду Екатеринбурга, в которую предварительно был внесен барий в виде соли BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Концентрация бария 10 мг/л.

Выделение радия с целью получения радиоактивной метки проводили по описанному выше способу. Выщелачивание сухого остатка, содержащего радий-224, проводили подготовленной во-

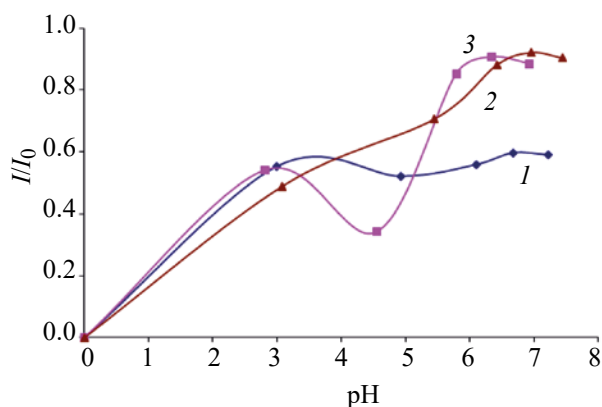


Рис. 5. Зависимость сорбции радия сорбентами (1) T-3A, (2) T-5 и (3) T-5 ( $\text{MnO}_2$ ) от pH, время контакта фаз 5 сут.

допроводной водой в объеме 70 мл. Такой объем необходим для приготовления серии растворов с заданными значениями pH в случае каждого сорбента. Измеряли исходное значение pH полученного меченого радиоактивного раствора.

После измерения кислотности раствора из него отбирали первые 11 мл, наливали их в подписанную фторопластовую пробирку и оставляли в качестве эталонного образца. Затем с помощью растворов NaOH или HCl устанавливали pH от 2 до 8, отбирали следующие 11 мл и наливали их в другую пробирку с подписанным значением pH. Далее по той же схеме устанавливали другие значения pH в заданном диапазоне и наливали по 11 мл в оставшиеся 4 пробирки.

На аналитических весах взвешивали 5 навесок сорбента определенной марки по 50 мг каждая. Сорбент помещали во все фторопластовые пробирки за исключением той, в которой находится эталонный раствор.

Пробирки устанавливали на лабораторный встряхиватель для установления сорбционного равновесия. Через 2–3 сут определяли равновесное значение  $\text{pH}_p$  в каждой колбе. Затем измеряли скорость счета в каждой пробирке на сцинтилляционном гамма-спектрометре в течение 200 с.

Коэффициент распределения  $K_d$  и степень сорбции  $S$  рассчитывали так же, как в предыдущих экспериментах. Результаты приведены на рис. 5.

Ход зависимости степени сорбции радия от pH в случае сорбента марки T-5 повторяет ход кривой титрования данного сорбента. Минимум на кривой сорбции радия сорбентом T-5 подтверждает амфотерные свойства данного сорбента, а также может свидетельствовать о наличии различного рода сорбционных центров. В случае T-5 с нанесенным на него слоем  $\text{MnO}_2$  подобного минимума не наблюдается, что может быть связано с тем, что слой  $\text{MnO}_2$  препятствует сорбции радия на определенных сорбционных центрах, работающих в области pH около 5. Увеличение сорбции радия с увеличением pH связано с увеличением степени диссоциации ионообменных центров сорбента и снижением конкуренции со стороны ионов водорода при уменьшении кислотности раствора. Максимальное извлечение целевого компонента в твердую фазу наблюдается при pH 6–7, что совпадает с литературными данными. В этой же области pH с увеличением времени контакта фаз от 3 до 5 сут наблюдается систематическое увеличение коэффициента распределения радия от величин, близких к  $10^2$  мл/г, к величинам на уровне  $10^3$  мл/г. Это еще раз подтверждает, что по истечении 5 сут достигается сорбционное равновесие системы, и величина степени сорбции извлечения радия приближается к максимальному значению (100%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс сорбции радия-224 неорганическими сорбентами марок T-3A, T-5 ( $400^\circ\text{C}$ ) и T-5 с нанесенным слоем  $\text{MnO}_2$  в динамических и статических условиях в зависимости от времени и кислотности раствора. Полученные результаты свидетельствуют, что сорбенты марок T-5 и T-5 ( $\text{MnO}_2$ ) на основе гидроксида титана являются перспективными для сорбционного концентрирования радия-224 из природных вод в методах их радиохимического анализа.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетенеков Н.Д. // Радиохимия. 2018, т. 60, N 5, с. 472.
2. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 300 с.