Радиохимия, 2019, т. 61, N 4, с. 334–338

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

© Л. Н. Москальчук*[а], А. А. Баклай**[б], Т. Г. Леонтьева***[б], Н. А. Маковская[б]

[а] Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а;
* e-mail: leonmosk@tut.by

[б] 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}Cs наблюдается в области значений pH 2.5–10.5. Установлено, что при дозе сорбента, равной 4 г·дм$^{-3}$, и продолжительности сорбции 1 ч степень сорбции ^{137}Cs из водного раствора составляет 98.8%. Показано, что эффективность сорбента для извлечения ^{137}Cs определяется преимущественно природой макрокомпонента природных и грунтовых вод (Na^+, K^+, Ca^{2+}) и их концентрацией. Алюмосиликатный сорбент селективно сорбирует ^{137}Cs из водного раствора в присутствии катионов Na^+ и Ca^{2+}, однако в присутствии катиона K^+ селективная сорбция ^{137}Cs наблюдается при концентрации K^+ менее 1 ммоль·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 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}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 рудоуправления (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 подвергали 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 CuK_α. 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}Cs. Удельная активность растворов, приготовленных с добавлением радиоактивной метки ^{137}Cs, составляла $5\cdot10^6$ Бк·дм$^{-3}$. При исследовании влияния концентрации катионов Na^+, K^+ и Ca^{2+} на сорбцию ^{137}Cs использовали водные растворы, приготовленные на основе солей $NaNO_3$, KNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ с классификацией не ниже х.ч. Ионную силу модельных растворов (0.01 моль·дм$^{-3}$) устанавливали с помощью раствора $NaClO_4$. Для получения необходимого значения pH применяли растворы 0.1 моль·дм$^{-3}$ HCl и NaOH.

Эксперименты по изучению сорбции ^{137}Cs из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 20 ± 2°C путем перемешивания сорбента с аликвотой раствора. Соотношение объема раствора к массе сорбента составляло V/m = 250 мл·г$^{-1}$. Жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием при 5000 об·мин$^{-1}$ в течение 10 мин. В полученном фильтрате определяли удельную активность ^{137}Cs прямым спектрометрическим методом по линии E_γ = 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_γ = 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}Cs применяли метод последовательного выщелачивания ^{137}Cs различными реагентами согласно работам [10, 11]. После каждой обработки сорбента определяли количество десорбированного ^{137}Cs. В качестве десорбирующего реагента использовали дистиллированную воду (водорастворимая форма ^{137}Cs) и растворы 1 моль·дм$^{-3}$ ацетата аммония (обменная форма ^{137}Cs) и 0.1 моль·дм$^{-3}$ HCl (кислоторастворимая форма ^{137}Cs). Условия проведения эксперимента по десорбции ^{137}Cs из образца сорбента: соотношение Т : Ж = 1 : 10, время контакта с раствором 24 ч, температура 20 ± 2°C.

Степень сорбции (S_s, %) и степень десорбции (S_d, %) ^{137}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}Cs в растворе, Бк·дм$^{-3}$; a_0 – исходная удельная активность ^{137}Cs образца АС, Бк/г; a –

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

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

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

где V – объем раствора, см^3; m – масса образца сорбента, г.

Результаты и обсуждение

Исследование физико-химических свойств алюмосиликатного сорбента, полученного на основе ГСШ, показало, что pH водной вытяжки составляет 5.4, емкость катионного обмена – 300 ± 20 мг-экв·кг$^{-1}$, удельная поверхность – 66 ± 3 м^2·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}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}Cs для обеспечения достаточной степени его извлечения сорбентом из водных сред. На рис. 2 приведена зависимость степени сорбции ^{137}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}Cs за первые 30 мин процесса возрастает, чему соответствует резкий подъем кривой. Затем

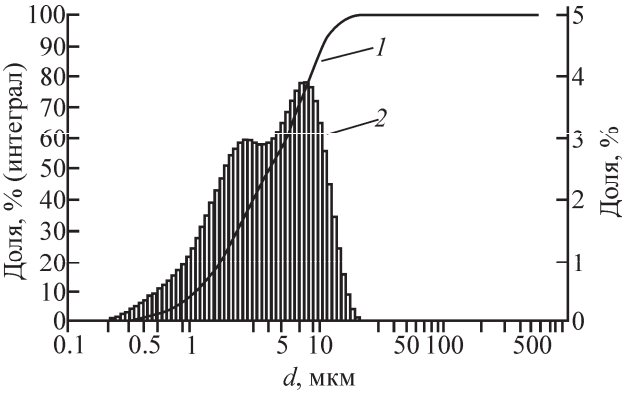

Рис. 1. Интегральная (*1*) и дифференциальная (*2*) дисперсные кривые для образца АС.

Рис. 2. Влияние времени на степень сорбции ^{137}Cs из водного раствора при pH 6.5, $I(NaClO_4)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$.

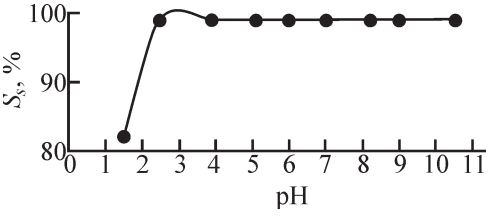

Рис. 3. Влияние pH водного раствора на степень сорбции ^{137}Cs образцом АС при pH 6.5, $I(NaClO_4)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$.

темп резко снижается, и кривая выходит на уровень максимальной сорбции. Максимальная степень сорбции ^{137}Cs из раствора достигается уже в первые 30 мин, при этом образцом АС сорбируется до 97.5% ^{137}Cs. Установлено, что эффективное время достижения максимальной степени сорбции ^{137}Cs (98.9%) не превышает 1 ч, после чего наступает равновесие и содержание ^{137}Cs в растворе не изменяется.

Влияние pH водного раствора на степень сорбции ^{137}Cs в системе сорбент–раствор

Известно [13], что pH водного раствора является одним из важных параметров, влияющих на степень сорбции радионуклидов. На рис. 3 приведена зависимость степени сорбции ^{137}Cs на образце АС от pH 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}Cs в диапазоне pH 4–10 практически не изменяется, при pH менее 4 эффективность сорбции цезия снижается. Максимальная степень сорбции ^{137}Cs из водного раствора на образце АС наблюдается в диапазоне pH 2.5–10.5 и составляет 98.8%, а K_d ^{137}Cs в данном диапазоне равен $2\cdot10^4$ см$^3\cdot$г$^{-1}$.

Влияние дозы сорбента на сорбционное извлечение ^{137}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}Cs из водных растворов образцом АС исследована сорбция данного радионуклида при дозе сорбента от 0.5 до 10 г·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 г·дм$^{-3}$ степень сорбции ^{137}Cs (S_s) из водного раствора составляет 96.8%. Дальнейшее увеличение дозы сорбента приводит к незначительному росту S_s, а при количестве 4 г·дм$^{-3}$ и более степень сорбции ^{137}Cs практически не зависит от дозы. Установлено, что степень сорбции ^{137}Cs из водного раствора составляет около 98.8% при дозе сорбента 4 г·дм$^{-3}$, pH 6.5 и продолжительности сорбции ^{137}Cs 1 ч. В дальнейших экспериментах использовали данную дозу сорбента.

Влияние конкурирующих ионов на сорбцию ^{137}Cs

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

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

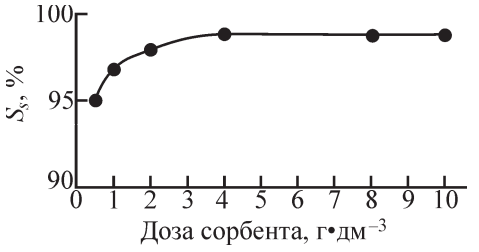

Рис. 4. Влияние дозы сорбента на степень сорбции ^{137}Cs из водного раствора при pH 6.5, $I(NaClO_4)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$.

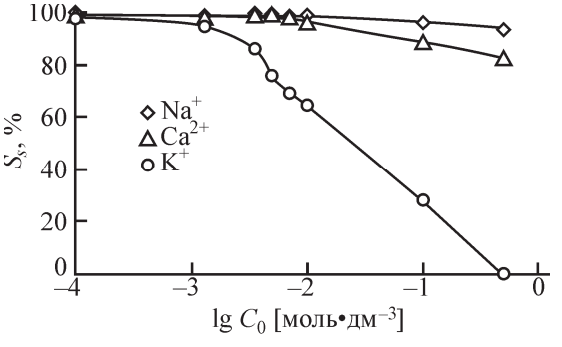

Рис. 5. Влияние концентрации катионов Na^+, K^+ и Ca^{2+} на степень сорбции ^{137}Cs образцом АС при pH 6.5, $I(NaClO_4)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$.

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

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

[M] в растворе, ммоль·дм$^{-3}$	M = Na^+	M = K^+	M = 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

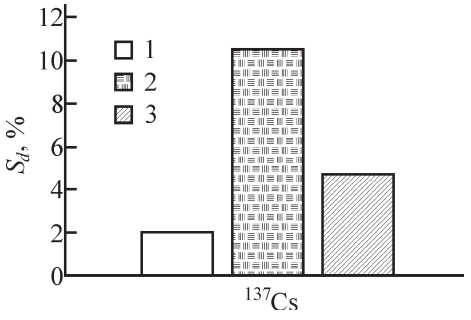

Рис. 6. Десорбция ^{137}Cs из образца АС различными реагентами: *1* – дистиллированная вода, *2* – 1 моль·дм$^{-3}$ ацетата аммония, *3* – 0.1 моль·дм$^{-3}$ HCl.

Десорбция ^{137}Cs из сорбента

На рис. 6 приведены результаты последовательной десорбции ^{137}Cs дистиллированной водой и растворами 1 моль·дм$^{-3}$ ацетата аммония и 0.1 моль·дм$^{-3}$ HCl из образца алюмосиликатного сорбента, загрязненного ^{137}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}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}Cs из водных сред. Присутствие в водных средах конкурирующих ионов, за исключением K^+, существенно не влияет на сорбционное выделение ^{137}Cs алюмосиликатным сорбентом. Перспективным направлением его практического применения может стать очистка жидких радиоактивных отходов и природных вод от ^{137}Cs, а также реабилитация радиоактивно загрязненных территорий, направленная на дезактивацию почвенных растворов для снижения перехода ^{137}Cs в сельскохозяйственные растения.

Список литературы

[1] *Ершов 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.