

**А.Р. Цыганов, А.С. Панасюгин,  
Н.П. Машерова, А.Ю. Данильченко**

Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

## **МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА СЕЛЕКТИВНОГО ПО ОТНОШЕНИЮ К $^{137}\text{Cs}$**

***Аннотация.** Исследована селективность клиноптилолита, модифицированного различными модификаторами (ферроцианидами Ni, Cu, Fe и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Показана высокая селективность по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  ( $K_d = 4,38 \times 10^3 - 1,35 \times 10^4$  мл/г). Рассмотрен механизм повышения селективности по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  при использовании в качестве структуроформирующей добавки  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .*

**A.R. Tsyganov, A.S. Panasyugin, N.P. Masherova,  
A.Y. Danilchenko**

Belarusian State Technological University  
Minsk, Belarus

## **MECHANISM OF FORMATION OF THE SORBENT STRUCTURE SELECTIVE WITH RESPECT TO $^{137}\text{Cs}$**

***Abstract.** The selectivity of clinoptilolite modified with various modifiers (ferrocyanides Ni, Cu, Fe and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) was investigated. High selectivity with respect to  $^{137}\text{Cs}$  was shown ( $K_d = 4.38 \times 10^3 - 1.35 \times 10^4$  ml/g). The mechanism of increasing selectivity with respect to  $^{137}\text{Cs}$  when using  $\text{H}_3\text{BO}_3$  as a structure-forming additive is considered*

### **Введение**

Применение радиоактивных материалов в медицинских, научных и промышленных целях приводит к образованию большого количества радиоактивных отходов низкого и среднего уровня. Цезий-137 является одним из наиболее опасных радионуклидов из-за их длительного периода полураспада и высокой растворимости соединений. Природные алюмосиликатные материалы, в частности, клиноптилолит, широко используются для удаления цезия из радиоактивных растворов [1, 2]. Природные ионообменные материалы характеризуются достаточно высокой обменной емкостью, но низкой селективностью.

**Целью настоящего** исследования было повышение селективности клиноптилолита. Для этого на поверхность клиноптилолита были нанесены различные добавки (ферроцианиды никеля, железа, меди и борная кислота в качестве

структурообразователя). Исследована способность синтезированных композитных ионообменников поглощать цезий из активных растворов в зависимости от химического состава растворов, концентрации компонентов в растворе, соотношения между объемом раствора и количеством образца.

**Методика проведения эксперимента.** Все используемые реактивы были марки чистые для анализа. В качестве матрицы был выбран клиноптилолит из месторождения Сокирница (Украина). Образцы клиноптилолита были измельчены, размолоты и просеяны до размера частиц в диапазоне 250-1000 мкм. После этого образцы были переведены в натриевую форму путем встряхивания в 1 М растворе хлорида натрия в течение 24 часов, затем отфильтрованы, промыты дистиллированной водой и высушены на воздухе.

Клиноптилолит, модифицированный ферроцианидами никеля, железа, меди были синтезированы следующим образом. Сначала  $\text{Na}^+$ -клиноптилолит переводили в  $\text{Me}^{n+}$ -форму ( $\text{Me}^{n+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ ) путем добавления растворов солей соответствующих металлов. После 2 часов выдержки смесь отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Затем к клиноптилолиту, обработанному соответствующим катионом добавляли 0,1 М раствор  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Приготовленные образцы отфильтровывали, промывали и сушили в течение двух дней, выдерживая при комнатной температуре.

При использовании структуроформирующих добавок были синтезированы ферроцианидсодержащие образцы в присутствии борной кислоты. Отличие методики получения образцов от приведенной во второй главе заключалось в том, что перед стадией обработки клиноптилолита, находящегося в Fe-, Cu- или Ni- форме ферроцианидом калия, его обрабатывали 10% раствором борной кислоты. Далее полученные образцы отмывали водой с целью удаления ионов  $\text{BO}_3^{3-}$ . Полноту отмывки проверяли методом ИК-спектроскопии по отсутствию характеристических линий, соответствующих борат ионам ( $1200 \text{ см}^{-1}$ ).

Адсорбцию долгоживущих изотопов  $^{137}\text{Cs}$  проводили в статических условиях на модельных растворах, содержащих в качестве солевого фона ионы кальция, магния, натрия и хлора при их весовом соотношении  $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Cl}=1:5:5:25$ . Суммарное содержание ионов солевого фона составляло 360 мг/л.

В экспериментах с радиоактивными растворами к партиям по 0,1 г исследуемых образцов добавляли 10 мл раствора, содержащего  $^{137}\text{Cs}$ . Суспензии встряхивали в течение 24 часов при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

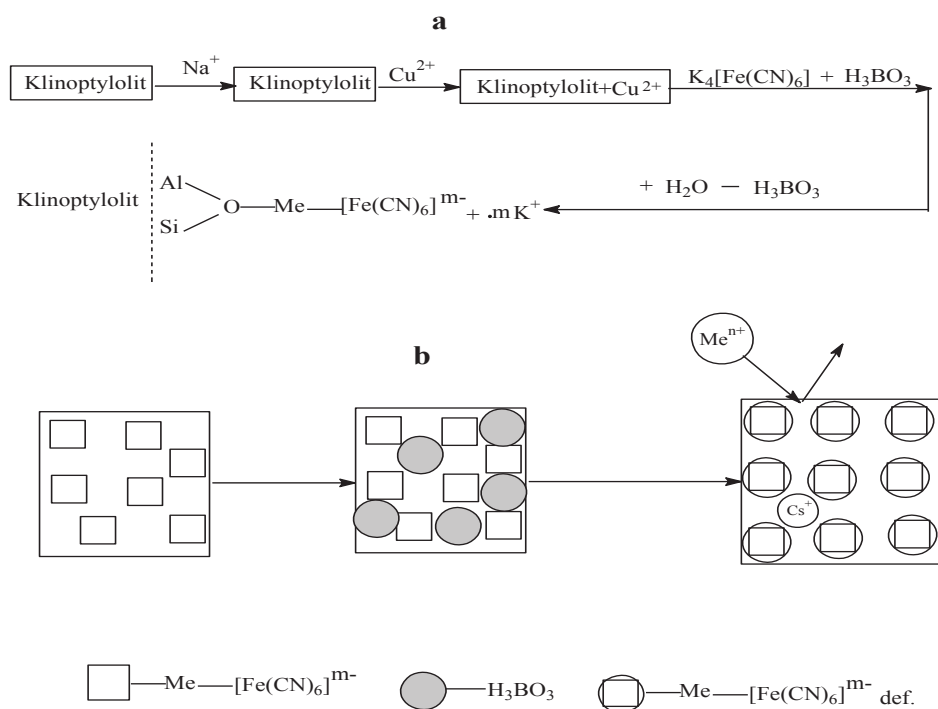
После отделения твердого образца от жидкой фазы измерялась активность раствора. Начальная активность  $^{137}\text{Cs}$  в растворах составляла 4,44-102 Бк л<sup>-1</sup>.

Активности растворов до и после установления равновесия измерялись с помощью многоканального радиометра РУС-91, оснащенного спектрометрическими сцинтилляционными детекторами. Активность радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  определяли путем измерения интенсивности гамма-излучения.

### Результаты и обсуждение

Величины обменной емкости определяли в статических условиях по сорбции из 0.01 н раствора нитрата цезия.

На рис. 1 показана схема модифицирования ферроцианидом меди и борной кислотой, где *a* – последовательность проведения процессов обработки клиноптилолита, *b* – механизм повышения селективности извлечения цезия при модифицировании клиноптилолита ферроцианидом меди и борной кислотой в качестве структурообразователя. Действие механизма повышения селективности можно разделить на два этапа. На первом при сорбции цезия происходит деформация структуры ферроцианида меди, находящегося на поверхности клиноптилолита [3]. На втором в следствие деформации уменьшается расстояние между кристаллами ферроцианида меди это приводит к тому, что через слой ферроцианида проходит  $^{137}\text{Cs}$ , а другие (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr) не проникают вглубь зерна сорбента.



**Рис. 1 - Схема модифицирования ферроцианидом меди и борной кислотой, где *a* – последовательность проведения процессов обработки клиноптилолита, *b* – механизм повышения селективности извлечения цезия при модифицировании клиноптилолита ферроцианидом меди и борной кислотой в качестве структурообразователя**

На рис. 2 представлены электронные изображения исходного и модифицированного клиноптилолита. Как видно из рисунка 2а, где приведено изображение исходного клиноптилолита Ферроцианидные комплексы располагаются на поверхности клиноптилолита случайным образом (рис. 2б). Неравномерное покрытие на поверхности клиноптилолита препятствует максимальной селективности композитного ионообменника. На рис. 2с приведен - клиноптилолит, модифицированный ферроцианидом меди со структуроформирующей добавкой H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (неотмытый) светлые сферические образования. Клиноптилолит, модифицированный ферроцианидом меди со структуроформирующей добавкой H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (отмытый) 2д.

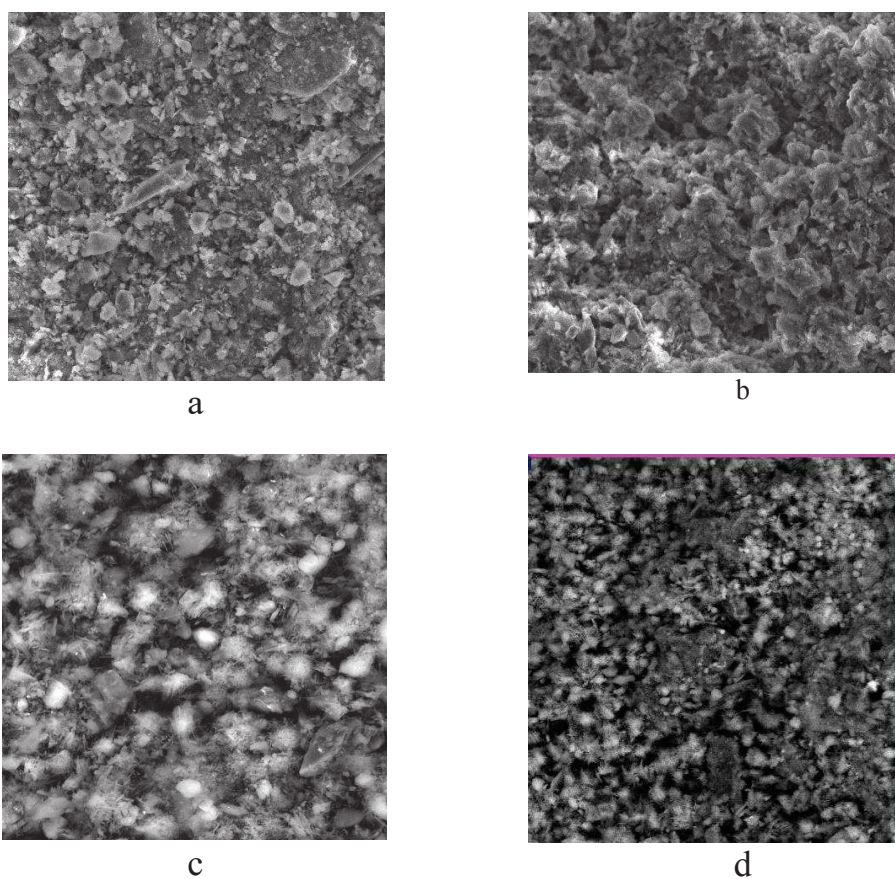


Рис. 2 - Электронные изображения исходного и модифицированного клиноптилолита при увеличении для изображений *a, б, с* в 10 000 , для изображения *в* в 15 000 раз, где *a* - исходный клиноптилолит; *b* – клиноптилолит, модифицированный ферроцианидом меди; *c* - клиноптилолит, модифицированный ферроцианидом меди со структуроформирующей добавкой  $H_3BO_3$  (неотмытый); *d* - клиноптилолит, модифицированный ферроцианидом меди со структуроформирующей добавкой  $H_3BO_3$  (отмытый).

Результаты исследований селективности извлечения цезия-137 представлены в табл. 1.[4].

Таблица 1 - Влияние структуроформирующей добавки ( $H_3BO_3$ ) на коэффициент распределения (селективность извлечения) для  $^{137}Cs$

Образец	$K_d$ , мг/г
Na-клиноптилолит	$4.38 \times 10^3$
клиноптилолит + Cu ферроцианид	$1.4 \times 10^4$
Клиноптилолит + Cu ферроцианид + $H_3BO_3$	$3.1 \times 10^4$

В результате динамических экспериментов установлено, что колонка, заполненная клиноптилолитом - ферроцианидным

обменником Cu, позволяет дезактивировать  $^{137}\text{Cs}$  примерно из 900 колоночных объемов раствора с исходной активностью 4,44-102 Бк л<sup>-1</sup>.

### **Выводы**

Проведены сравнительные испытания по удалению цезия-137 с помощью исходного клиноптилолита и модифицированного модифицировании клиноптилолита ферроцианидом меди и борной кислотой в качестве структурообразователя.

Установлено, что с помощью исходного клиноптилолита и модифицированного модифицировании клиноптилолита ферроцианидом меди и борной кислотой в качестве структурообразователя к цезию-137 ( $K_d = 4,38 \cdot 10^3 - 1,35 \cdot 10^4$  мл/г).

Модификация поверхности клиноптилолита структурообразующей добавкой приводит к увеличению селективности в 1,5 - 2,2 раза.

### **Список использованных источников**

1. Г.В. Кудрявцев, С.З. Бернадюк, Г.В. Лисичкин Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // Успехи химии - 1989. - Т.58, №4, С. 684-709..

2. А.И. Ратько, А.С. Панасюгин, Н.П. Машерова / Сорбция Cs композиционными ферроцианид-алюмосиликатными сорбентами// Радиохимия 1995 т.37, вып. 6, с. 537-541.

3. А.С.Панасюгин, Н.П. Ильиных./ Способ получения композиционного сорбента// Патент РБ № 6149.

4. Н.Б. Голикова, А.С. Панасюгин, Н.П. Машерова/ Использование композиционных сорбентов для селективного выделения  $^{137}\text{Cs}$  из низкоактивных растворов// Международный Семинар МНТЦ-Беларусь-99 17-22 Мая 1999 г., Минск, Беларусь с.145.