Н.Д.Бетенеков, А.В.Воронина,
А.С.Кутергин, Т.А.Недобух, Ю.Е.Гилева
Уральский технический университет, г. Екатеринбург

УДК 387.177

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОРБЕНТОВ И ФИЛЬТРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ОЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ, А ТАКЖЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

Разработаны технологии получения тонкослойных неорганических сорбентов (ТНС) на основе различных носителей, включая носители природного происхождения. Изучены физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов в условиях статики, кинетики и динамики, рассмотрены возможности их использования в методиках радиохимического анализа и очистки природных вод.

The technologies of reception thin-layer inorganic sorbents (TIS) are developed on the basis of various carriers, including carriers of a natural origin. Are investigated physical-chemical and sorpthion properties of the received materials in conditions of a statics, kinetics and dynamics, the opportunities of their use in techniques of the radiochemical analysis and clearing of natural waters are considered.

Поиск дешевых природных сорбентов, обладающих хорошей механической, химической и радиационной стойкостью, высокой специфичностью к радионуклидам, перспективных для анализа и очистки природных вод от радионуклидов, обратил внимание ученых на природные алюмосиликаты, уже зарекомендовавшие себя в практике водоподготовки. В ходе предыдущих исследований была разработана схема гранулирования природных алюмосиликатов. Гранулирование позволяет сохранить все преимущества природных материалов и получить их в виде, пригодном для использования в динамических условиях. Полученные неорганические сорбенты смогут обеспечить эффективное и экспрессное концентрирование радионуклидов как в системах очистки сточных и природных вод, в том числе и питьевых, так и в методиках экспрессного радиохимического анализа.

На основе гранулированных алюмосиликатов (клиноптилолита и глауконита) путем осаждения пленок труднорастворимых неорганических соединений были получены тонкослойные неорганические сорбенты (ТНС).

Синтез пленки ферроцианида железа-калия проводили из раствора сернокислого железа в присутствии мочевины с последующим модифицированием кислым раствором соли железисто-синеродистой кислоты. Изучалось влияние на процесс синтеза предварительной обработки гранулированного клиноптилолита и концентрации всех компонентов. Были проведены эксперименты по сорбции в статических условиях радионуклида Cs-137 из питьевой воды модифицированными сорбентами, а также (для сравнения) исходным гранулированным клиноптилолитом без пленки.

Судя по изотерме сорбции, полученной в координатах $\lg C_т$-$\lg C_р$ для твердой и жидкой фаз, очевидно, что тонкослойный ферроцианид железа-калия на основе гранулированного клиноптилолита имеет более высокое значение статической обменной емкости СОЕ $\approx$ 95 мг/г (истинное значение СОЕ выше, так как насыщение не было достигнуто), чем исходный носитель (СОЕ = 48,6 мг/г). Различаются и Генриевские коэффициенты распределения: для исходного гранулированного клиноптилолита $K_d \approx 3{,}2\ \ 10^3$ мл/г, для ТНС $K_d \approx 10^4$ мл/г. Таким образом, можно сделать вывод, что нанесение пленки ферроцианида железа-калия на гранулированный клиноптилолит увеличивает коэффициент распределения цезия на сорбенте и статическую обменную емкость.

Были изучены кинетика и динамика сорбции цезия. Вид кинетических кривых показал, что сорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме. Анализ динамических кривых также подтвердил наличие внутридиффузионных торможений. Величина динамического коэффициента распределения (360 мл/г) ниже статического, а полная динамическая обменная емкость (0,36 мг/г) значительно ниже СОЕ. Следовательно, в ходе динамического эксперимента сорбционное равновесие не достигалось.

В предыдущих исследованиях были определены оптимальные условия получения пленок гидроксида и фосфата титана на поверхности гранулированного клиноптилолита Читинского месторождения, и показано, что полученные сорбенты являются эффективными коллекторами урана. В настоящей работе изучена возможность применения ТНС на основе природных алюмосиликатов для решения проблемы концентрирования урана в методике определения его изотопного состава в природных водах в соответствии с требованиями НРБ-99.

Изотопный состав урана обычно определяют α-спектрометрическим, масс-спектрометрическим, нейтронно-активационным методами. Для создания методики определения изотопного состава урана в природных водах необходима разработка стадий концентрирования и сброса избыточного солевого фона. Методика приготовления образцов высокого разрешения для α-спектрометрии электролитическим методом уже разработана. Для разработки стадии сорбционного концентрирования урана из природных вод установлены основные сорбционные характеристики неорганических сорбентов марки Термоксид (Т-5М, Т-52), которые по химическому составу представляют собой гидратированные оксиды титана, олова и циркония; фосфата циркония (Т-3А) и тонкослойного гидроксида титана, нанесенного на гранулированный клиноптилолит (ТГ-Кл).

Получены изотермы сорбции урана неорганическими сорбентами из пресной воды, имитатом которой является водопроводная вода, в координатах $\lg C_т$-$\lg C_р$. Максимум сорбции для всех сорбентов наблюдается при pH > 5,5, однако уменьшения степени извлечения при дальнейшем увеличении pH, как это наблюдалось для морской и пресных вод при использовании других видов ТНС, не отмечено. Проведен анализ полученных изотерм сорбции. Как следует из полученных данных, все исследуемые сорбенты марки Термоксид проявляют достаточно высокую специфичность и сорбционную емкость по отношению к урану при его сорбции из пресных вод (выделены точечные оценки):

Сорбент	Т-5М	Т-52	Т-3А	ТГ-Кл
$K_д$, мл/г	$\mathbf{1{,}5\cdot10^3}$	$1{,}6\cdot10^3$	$2{,}4\cdot10^3$	$\mathbf{7\cdot10^2}$
СОЕ, мг/г	25	27	35	2,0

Значения, полученные для неорганического сорбента ТГ-Кл, уступают характеристикам сорбентов марки Термоксид. Следует отметить, что на изотермах $C_т$-$C_р$ насыщение не было достигнуто, поэтому истинные значения статической обменной емкости могут превышать указанные значения. Изучена сорбция урана в динамических условиях сорбентами Т-52, Т-5М и ТГ-Кл. При пропускании через 1 г сорбентов 100 мл пресной воды, содержащей уран, со скоростью 5 мл/(мин·см^2) лучшие результаты получены с сорбентом марки Т-52.

Исследованы условия десорбции урана с неорганических сорбентов в статических условиях с целью выбора десорбирующих растворов, позволяющих проводить количественную десорбцию. Показано, что количественная десорбция урана наблюдается при использовании азотной кислоты с концентрацией более 0,1 моль/л и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л. При десорбции урана растворами бикарбонатов степень десорбции максимальна (80 %) при концентрации десорбирующих растворов 1 моль/л, pH ≈ 10, температуре около 80 °С и времени контакта фаз не менее 0,5 ч. Очевидно, что стадия десорбции нуждается в дополнительном исследовании. На основании полученных результатов предпочтение кислотной десорбции отдать нельзя, так как качество спектрометрических источников, полученных в результате кислотной и бикарбонатной десорбции, не сравнивалось.

СПГГИ (ТУ)
ГЛАВНАЯ
БИБЛИОТЕКА

Другим сорбентом, эффективность которого оценивалась по отношению к радионуклидам стронция, был тонкослойный гидроксид марганца. Пленки гидроксида марганца получали на основе гранулированного клиноптилолита Читинского месторождения и гранулированного глауконита.

Осаждение тонких слоев гидроксида марганца на глауконите проводили из сернокислых растворов перманганата калия, изучая влияние концентрации реагентов. Эксперименты показали целесообразность использования перманганатных растворов с концентрацией, превышающей 0,1 моль/л. В дальнейшем устанавливали концентрацию перманганата 0,2 моль/л. Концентрацию серной кислоты в экспериментах изменяли от 0 до 1 моль/л. Время синтеза 3 ч. Наименее прочной оказалась пленка, полученная при комнатной температуре из нейтральной среды. Она смывалась с носителя еще на стадии промывки водой после синтеза. Было исследовано влияние предварительной обработки глауконита 0,1 *М* раствором KOH, температуры и присутствия коагулянта на процесс синтеза и сорбционные свойства полученного ТНС.

Наибольший коэффициент распределения имеет сорбент, полученный при синтезе из 0,2*М* раствора $KMnO_4$ в присутствии коагулянта (0,3*М* раствор KCl) при комнатной температуре. Исследование сорбционно-кинетических свойств ТНС, полученного в данных условиях, показало, что коэффициент распределения $K_d = (4{,}5 \div 9)\ 10^2$ мл/г, статическая обменная емкость СОЕ = 3,6 мг/г.

Таким образом, сравнение эффективности полученных ТНС на основе гранулированных алюмосиликатов при очистке питьевой воды от радионуклидов доказало преимущество использования в качестве носителя гранул клиноптилолита. Применение последних позволяет получать более высокие коэффициенты распределения. Однако с точки зрения кинетики оба носителя равноценны, так как для всех сорбентов наблюдаются внутридиффузионные торможения. Показана эффективность использования неорганических сорбентов марки Термоксид и ТГ-Кл для осуществления стадии концентрирования урана в методике определения его изотопного состава в природных водах.