

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД НОВЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫМ СОРБЕНТОМ

А.С. Шилина, В.Д. Бахтин, С.Б. Бурухин, С.Р. Асхадуллин

Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ

249040, Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, д. 1



Для контроля и очистки водных сред АЭС используются дорогие традиционные сорбционные материалы. Предлагается новый синтетический алюмосиликатный цеолитоподобный сорбент, способный эффективно очищать водные среды как АЭС, так и других предприятий атомно-промышленного комплекса. Особое значение имеют такие свойства сорбента, как термо-, радиационно- и химическая стойкость, позволяющие вести очистку горячих водных сред без их предварительного охлаждения на АЭС. Сорбент синтезируют из недорогого сырья, выпускаемого отечественной промышленностью, неэнергозатратным способом в одну технологическую стадию. Получаемый продукт обладает высокой удельной поверхностью ~ 1000 м²/г, высокой термической и химической стойкостью, выдерживает температуры вплоть до 650°С с сохранением физико-химических и сорбционных свойств, устойчив к агрессивным средам, дозы радиации 5 – 10 МГр не оказывают влияния на его структуру и сорбционные возможности. Сорбент проявляет высокую склонность к сорбции катионов тяжелых металлов и радионуклидов. Сорбционные емкости составляют для Ni²⁺ – 140, Cu²⁺ – 160, Fe³⁺ – 560, Cr³⁺ – 110, Cs⁺ – 2000, Sr²⁺ – 226 мг/г. Коэффициент очистки по ¹³⁷Cs из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) – 2.6. Для утилизации отработанного сорбента достаточно выдержать его два – три часа при температуре 700 – 800°С. При этом материал сильно компактируется, меняя показатель насыпной плотности с 0.2 до 2.5 г/см³, и оплавляется с закупоркой пор. Предполагается, что новый сорбент может применяться на всех предприятиях, в жизненных циклах которых используется комплексная водоочистка.

Ключевые слова: сорбция, адсорбент, радионуклиды, цезий, стронций, сорбционная емкость, тяжелые металлы, водоподготовка, утилизация.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки воды от целого ряда примесей, в том числе и от катионов тяжелых металлов и радионуклидов, сегодня является одной из самых актуальных, поскольку чистота и пригодность воды являются необходимыми критериями для ее использования как в быту, так и в промышленности. Жестко контролируются водные среды атомных (АЭС) и тепловых электростанций (ТЭС), в специальной водоподготовке нуждаются многие предприятия химической и фармацевтической промышлен-

© А.С. Шилина, В.Д. Бахтин, С.Б. Бурухин, С.Р. Асхадуллин, 2017

ности. Очистка сточных вод многих предприятий является одним из условий их существования. К тому же в результате участившихся экологических катастроф и многолетней работы промышленных предприятий нередко в водоемы попадают различные вредные соединения, которые необходимо удалять перед использованием воды.

Для предприятий атомного комплекса остро стоит проблема очистки их водных сред от большого числа разнообразных примесей. Например, медь, никель, железо, хром входят в состав сталей, используемых в конструкционных материалах атомных реакторов и установок; в результате коррозионных процессов они могут оказываться в сточных водах АЭС. Там же накапливаются катионы ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co и других радионуклидов, являющихся продуктами ядерных реакций [1 – 3]. В результате техногенных процессов и сопутствующих катастроф наблюдается увеличение содержания радионуклидов и в окружающей среде, где их распространению способствует высокая склонность к миграции [4, 5].

Поэтому в настоящее время значительно возросла потребность в отечественных конкурентоспособных недорогостоящих твердых неорганических сорбентах, способных эффективно очищать различные водные среды. При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, радиационную), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того необходимо учитывать возможность дальнейшей переработки или длительного хранения сорбционного материала.

Сорбция является одним из универсальных методов очистки водных и газовых сред различных составов от загрязняющих веществ. Существует целый ряд сорбентов, из которых наиболее часто используются активированные угли, ионообменные смолы, твердые неорганические сорбенты, аморфные и кристаллические алюмосиликаты [6 – 9]. Универсальным сорбентом для очистки водных сред АЭС до сих пор являются ионообменные смолы, существенным недостатком которых является их низкая термическая и радиационная стойкость. Попадая в высокотемпературные участки установок, иониты подвергаются термолизу с образованием органических и неорганических кислот, аммиака, спиртов, альдегидов и других соединений, способных нарушить водно-химические режимы систем и вызвать коррозию конструкционных материалов. Низкая термостойкость налагает жесткое ограничение на верхний предел рабочей температуры применения ионообменных смол [10]. Кроме того большинство ионообменных смол, используемых на АЭС, производятся за рубежом и дорого стоят.

На кафедре общей и специальной химии ИАТЭ НИЯУ МИФИ из дешевого сырья отечественного производства неэнергозатратным способом синтезирован новый алюмосиликатный термо-, радиационно- и химически стойкий сорбент, позволяющий вести очистку горячих водных сред без их предварительного охлаждения на АЭС [11] и обладающий высокими сорбционными свойствами по отношению к катионам тяжелых металлов и радионуклидам ^{90}Sr , ^{137}Cs [12]. Сорбент является структурированным цеолитоподобным алюмосиликатом, что подтверждают дифрактограммы образцов сорбента и цеолита (рис. 1). На кривой 1 отчетливо видны полосы, соответствующие полосам синтетического цеолита типа NaA, что говорит о наличии в сорбенте кристаллической структуры, подобной структуре цеолита.

На основании сопоставления с данными рентгендифрактометрической базы PDF-2 сделано заключение, что синтезированный продукт представляет собой систему, состоящую, как минимум, из трех различных фаз. Доминирующая фаза имеет общую формулу $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а кроме нее присутствуют фазы с кристаллической структурой цеолита и гидроксида натрия [13 – 15]. Сорбент представляет собой поро-

шок светло-серого цвета с размерами частиц от 2 до 20 мкм. Во время синтеза одновременно с алюмосиликатом образуется молекулярный водород, который, выделяясь, создает в сорбенте разветвленную систему микро-, макро- и нанопор и формирует высокую удельную поверхность порядка 1000 м²/г. Сорбент обладает высокой термической и химической стойкостью – выдерживает температуры вплоть до 650°C с сохранением сорбционных и физико-химических свойств, устойчив к агрессивным средам. Дозы радиации 5 – 10 МГр не оказывают влияния на его структуру и сорбционные свойства.

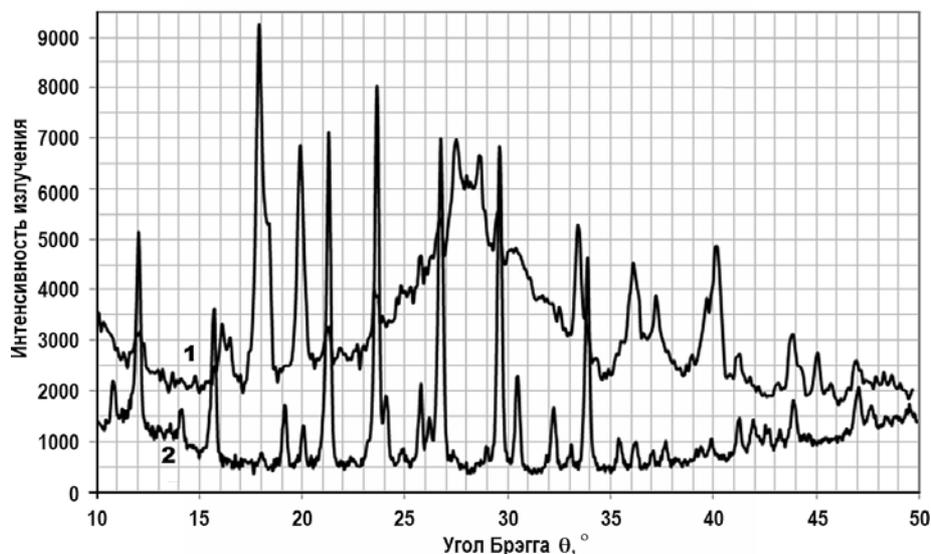


Рис. 1. Дифрактограммы образцов цеолитоподобного алюмосиликатного сорбента (1) и синтетического цеолита NaA (2), полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Рассмотрим результаты исследования сорбции ряда катионов тяжелых металлов и радионуклидов ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs в статических и динамических условиях на модельных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сорбция катионов тяжелых металлов в статических условиях

Готовили серию стандартных растворов, содержащих соли сорбируемых металлов в разной концентрации. В каждый стандартный раствор объемом 100 мл помещали 1 г сорбента, встряхивали в течение 5 мин и оставляли на двое суток до достижения сорбционного равновесия. Затем растворы фильтровали через плотный фильтр «синяя лента» и в фильтрате определяли остаточное содержание катиона сорбируемого металла. По полученным результатам рассчитывали величину сорбции и строили графически изотерму сорбции Лэнгмюра в координатах «сорбция, мг/г – равновесная концентрация катиона металла, мг/мл». С помощью изотермы адсорбции определяли максимальную сорбционную емкость (СЕ) сорбента по отношению к конкретному катиону металла [6]. Равновесные концентрации катионов металлов определяли спектрофотометрическими (Cu²⁺, Ni²⁺) и электрохимическими методами (Cr³⁺, Fe³⁺, Sr²⁺, Cs⁺) [16, 17].

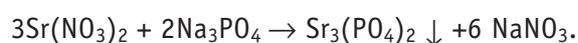
Сорбция катионов металлов в динамических условиях

Сорбция в динамических условиях осуществлялась в колонке диаметром 1 см и длиной 40 см, заполненной алюмосиликатным сорбентом. Через сорбционную колонку пропускался раствор соли металла с концентрацией катионов металла 10 г/л

со скоростью 40 мл/ч. В собираемых порциях фильтрата определяли концентрацию катиона металла и строили выходную кривую в координатах «концентрация сорбируемого компонента в фильтрате, мг/мл (моль/л) – суммарный объем фильтрата, мл (л)». С помощью выходной кривой рассчитывалась полная динамическая емкость сорбента по данному сорбируемому компоненту (ПДЕ).

Сорбция катионов Sr^{2+}

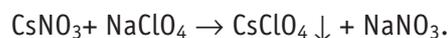
Сорбцию катионов цезия изучали только на модельных растворах, содержащих стабильные изотопы стронция. Равновесные концентрации катионов стронция определяли методом осадительного кондуктометрического титрования растворов нитрата стронция раствором ортофосфата натрия до и после сорбции. В ходе титрования образуется труднорастворимое соединение – ортофосфат стронция $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ с произведением растворимости $\text{ПР} = 4.07 \cdot 10^{-28}$ [18]:



По кривой титрования находили точку эквивалентности и, согласно закону эквивалентов, рассчитывали концентрацию катионов стронция.

Сорбция катионов Cs^+

Сорбцию катионов цезия изучали на модельных растворах нитрата цезия, содержащего нерадиоактивный изотоп. Равновесные концентрации цезия в растворах после установления сорбционного равновесия определяли методом осадительного кондуктометрического титрования растворов нитрата цезия растворами перхлората натрия в водно-спиртовой среде. Предварительно стандартизировали растворы титранта и получали несколько кривых титрования на стандартных растворах нитрата цезия. Поскольку произведение растворимости перхлората цезия в водной среде достаточно высокое ($\text{ПР}(\text{CsClO}_4) = 3.98 \cdot 10^{-3}$), использовали водно-спиртовую среду, где ПР заметно меньше и позволяет провести осадительное титрование по реакции



Кроме того исследовалась сорбция алюмосиликатного сорбента по отношению к модельным растворам радиоактивного цезия. Химический и радионуклидный составы модельных растворов жидких радиоактивных отходов (ЖРО), использованных в работе, таковы:

- модельный раствор № 1: 1 г/л NaNO_3 , по 0.1 г/л трилона Б, щавелевой кислоты, синтетического моющего средства (СМС), активность $^{137}\text{Cs} - 2.09 \cdot 10^6$ Бк/л;
- модельный раствор № 2: 13 г/л NaNO_3 , по 1 г/л трилона Б, щавелевой кислоты, СМС, активность $^{137}\text{Cs} - 2.16 \cdot 10^6$ Бк/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов по сорбции катионов тяжелых металлов в статических условиях позволили получить изотермы адсорбции Лэнгмюра катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} на синтетическом цеолитоподобном алюмосиликатном сорбенте. На рисунке 2 в качестве примера приведена изотерма адсорбции катионов никеля как функция равновесной концентрации $a = f(C_{\text{равн.}})$.

Максимальная адсорбция определялась графически. Для катионов никеля максимальная сорбционная емкость $a_{\text{max}} = 140 \pm 8$ мг/г (доверительная вероятность 0.95). Аналогично были получены максимальные статические сорбционные емкости для других катионов (табл. 1) [19].

Полная динамическая сорбционная емкость (ПСЕ) алюмосиликата (сумма всех поглощенных ионов на единицу массы катионита в кг/м³) рассчитывалась на основа-

нии данных выходной кривой по формуле

$$ПСЕ = \sum_n \{ \Delta C \cdot V_{\phi} / (\text{Э} \cdot V_{\text{ионита}}) \},$$

где n – количество порций фильтрата, включая все порции, в том числе, в которых катион меди (II) не был обнаружен; ΔC – концентрация в исходном растворе и в объеме пробы, мг/мл; V_{ϕ} – объем фильтрата, мл; Э – эквивалентная масса, г/эquiv; $V_{\text{ионита}}$ – объем ионита в колонке, мл.

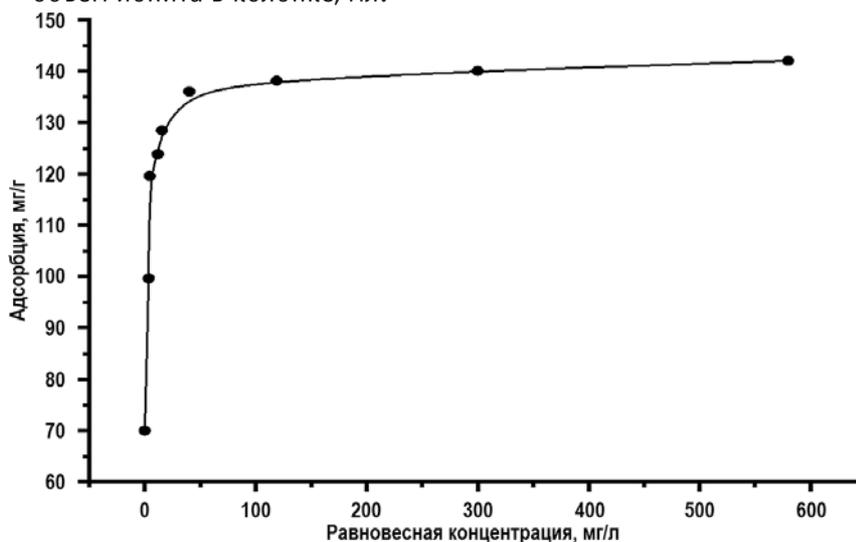


Рис. 2. Изотерма адсорбции Лэнгмюра для катионов Ni²⁺

Таблица 1

Сорбционные показатели алюмосиликатного сорбента

Показатели сорбции	Сорбируемые катионы металлов			
	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
Максимальная СЕ, мг/г	140	160	560	110
Полная СЕ, кг/м ³	32.0 ± 1.0	46.0 ± 0.8	120 ± 10	30.0 ± 1.0

В таблице 2 приведены сорбционные и экономические характеристики ряда традиционно используемых сорбентов.

Таблица 2

Сравнительные характеристики сорбентов

№	Сорбент	ПСЕ, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Цена, руб./кг	Сорбция из горячих растворов
1	Ионообменные смолы	30 – 35	–	100 – 250	нет
2	Природные цеолиты	10 – 20	700	30 – 50	да
3	Активированные угли	0	1000 – 1500	65 – 200	нет
4	Оксид титана	30 – 40	8	60000	да
	Синтетический алюмосиликатный сорбент	30 – 120	900 – 1000	50 – 60	да

Из приведенных данных видно, что синтетический алюмосиликатный сорбент по сорбционным, эксплуатационным и экономическим свойствам не уступает многим

традиционно используемым сорбентам, а в ряде случаев превосходит их. Например, верхняя граница его ПСЕ, равная 120 кг/м^3 , рассчитана по результатам статической сорбции катионов цезия. Среди природных цеолитов известны немногочисленные месторождения, проявляющие высокую специфическую сорбционную способность по отношению к катионам цезия и стронция, однако они расположены на территории Турции. Цеолиты российского происхождения не проявляют специфической сорбции, и максимальные статические сорбционные емкости для большинства катионов металлов находятся в пределах 2 – 3 мэкв/г [20].

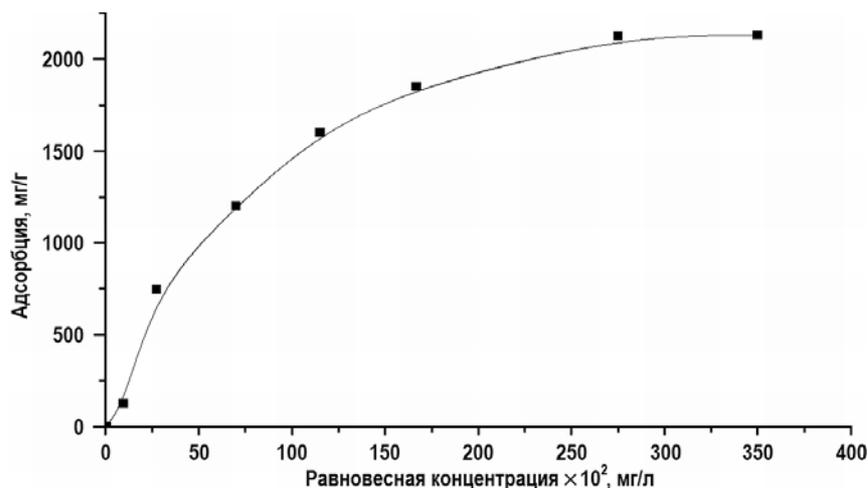


Рис. 3. Изотерма сорбции катионов Cs^+ на синтетическом цеолитоподобном алюмосиликатном сорбенте

На рисунке 3 приведена изотерма сорбции катионов Cs^+ . Из серии опытов следует, что максимальная сорбционная емкость составляет примерно 2000 мг/г, что соответствует 15 мэкв/г (или в пересчете на ПСЕ – 120 кг/м^3). Заметим, что в реальных растворах, содержащих кроме катионов цезия еще и другие катионы, способные сорбироваться, эти показатели будут ниже.

Сорбция радиоактивного ^{137}Cs исследовалась в режиме статической сорбции при двух значениях pH: 6 и 9. Стандартная методика проведения экспериментов такова: в 100 мл модельного раствора вводили 1 г алюмосиликатного адсорбента и перемешивали в лабораторном шейкере в течение трех часов. Суспензию алюмосиликатного адсорбента фильтровали через два уплотненных бумажных фильтра «синяя лента» с размером пор 1 – 2,5 мкм. В полученном фильтрате определяли содержание радионуклидов цезия. Содержание ^{137}Cs определялось методом полупроводниковой γ -спектрометрии с использованием Ge(Li)-детектора, многоканального анализатора импульсов и компьютерной обработки спектрометрической информации.

Расчет показателей эффективности сорбции проводили непосредственно по данным радиометрических измерений проб растворов до и после сорбции.

Критерием эффективности сорбционного извлечения радионуклидов служили следующие параметры:

$A_{\text{исх}}$, $A_{\text{кон}}$ – начальная и конечная активности раствора до и после сорбции и отделения сорбента, Бк/л;

$K_{\text{оч}} = A_{\text{исх}}/A_{\text{кон}}$ – коэффициент очистки модельного раствора;

S – степень сорбции, $[(A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}})/A_{\text{исх}}] \cdot 100(\%)$;

$m_{\text{сорб}}$ – количество сорбента, расходуемого на очистку 1 л раствора, г/л;

$K_{\text{р}} = (A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}}) \cdot 1000 / m_{\text{сорб}} \cdot A_{\text{кон}}$ – коэффициент распределения, мл/г.

Удельную активность сорбента при заданных условиях оценивали по уравнению

$$\Gamma = (A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}}) \cdot 1000 / m_{\text{сорб}}, \text{ Бк/кг.}$$

Результаты испытаний по статической сорбции радионуклида ^{137}Cs синтетическим цеолитоподобным алюмосиликатным сорбентом показаны в табл. 3.

Данные по сорбции ^{137}Cs синтетическим алюмосиликатным сорбентом Таблица 3

Химический состав раствора	pH	Исходная активность раствора, Бк	Конечная активность раствора, Бк	Коэффициент очистки	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, мг/г	Удельная активность, Бк/кг
1 г/л NaNO_3 0,1 г/л трилон Б 0,1 г/л щавелевая кислота 0,1 г/л СМС	6	$2,09 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^5$	2,68	62,7	$1,68 \cdot 10^2$	$1,31 \cdot 10^8$
1 г/л NaNO_3 0,1 г/л трилон Б 0,1 г/л щавелевая кислота 0,1 г/л СМС	9	$2,09 \cdot 10^6$	$8,34 \cdot 10^5$	2,51	60,1	$1,51 \cdot 10^2$	$1,26 \cdot 10^8$
13 г/л NaNO_3 1 г/л трилон Б 1 г/л щавелевая кислота 1 г/л СМС	6	$2,16 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^6$	1,33	25,0	33,3	$5,4 \cdot 10^7$
13 г/л NaNO_3 1 г/л трилон Б 1 г/л щавелевая кислота 1 г/л СМС	9	$2,16 \cdot 10^6$	$1,68 \cdot 10^6$	1,3	22,2	28,6	$4,8 \cdot 10^7$

Результаты, полученные при выполнении экспериментов по исследованию сорбционных свойств алюмосиликатного адсорбента относительно радионуклида ^{137}Cs , вносящего основной вклад в суммарную удельную активность растворов ЖРО, позволяют сказать, что

– испытанный в статических условиях сорбции алюмосиликат проявляет сорбционную активность по отношению к ^{137}Cs , характеризующуюся коэффициентом очистки 2.680;

– влияние на эффективность сорбции ^{137}Cs оказывает содержание солей в модельных растворах (коэффициент очистки уменьшился с 2.68 при солесодержании ~ 1 г/л до 1.33 при солесодержании раствора ~ 13 г/л);

– сорбционная активность алюмосиликатного адсорбента в отношении радионуклида ^{137}Cs характеризуется слабым влиянием pH растворов (например, для растворов с солесодержанием ~ 1г/л $K_{\text{оч}}^{\text{pH}=6} = 2.68$, $K_{\text{оч}}^{\text{pH}=9} = 2.5$; для растворов с солесодержанием ~ 13г/л $K_{\text{оч}}^{\text{pH}=6} = 1.33$, $K_{\text{оч}}^{\text{pH}=9} = 1.3$).

Сорбция катионов стронция Sr^{2+} , как и катионов цезия Cs^+ , представляет особый интерес, так как многие промышленные воды атомных предприятий загрязнены радиоактивными изотопами этих металлов.

Сорбцию стронция изучали на трех сериях модельных растворов, содержащих нерадиоактивный изотоп. Первая содержит хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различных концентрациях и дистиллированную воду. Вторая и третья серии максимально при-

ближены по составу к сливным водам прачечных предприятий атомной промышленности. Вторая серия модельных растворов (слабосоленые растворы) содержит кроме соли стронция NaNO_3 1 г/л трилон Б 1 г/л, щавелевую кислоту 1 г/л и ПАВ 1 г/л. Третья серия модельных растворов хлорида стронция (среднесоленые растворы) содержит NaNO_3 13 г/л, трилон Б 1 г/л, щавелевую кислоту 1 г/л, ПАВ 0,1 г/л (рис. 4).

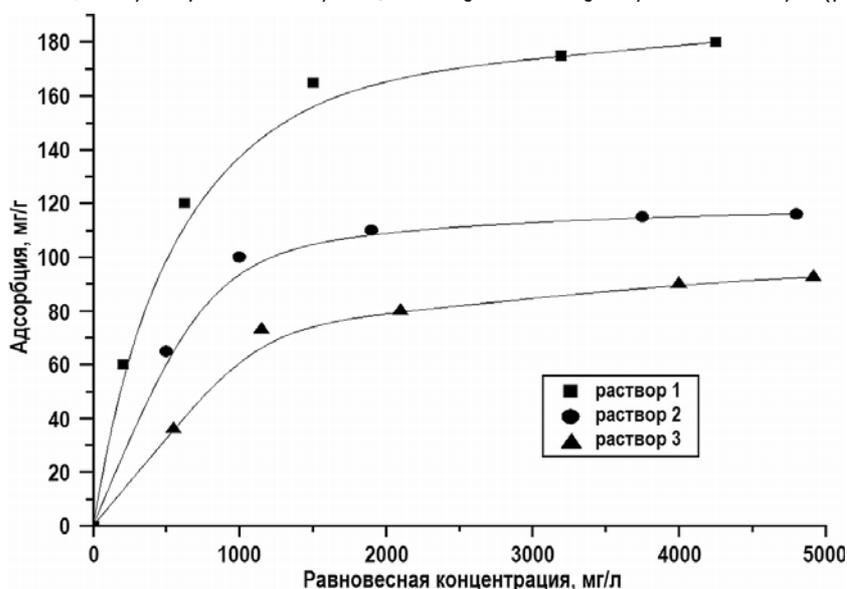


Рис. 4. Изотермы сорбции Sr^{2+} из растворов с различным содержанием соли: раствор 1 – на дистиллированной воде; раствор 2 – на слабосоленой воде; раствор 3 – на среднесоленой воде

Максимальная сорбция катионов стронция наблюдается из растворов, приготовленных на дистиллированной воде $a_{\text{max}} = 226 \pm 11$ мг/г. С повышением содержания сорбционная емкость снижается: 132 ± 7 мг/г в слабосоленом и 103 ± 6 мг/г – в среднесоленом растворе.

В ходе исследования возможных путей регенерации сорбента были сделаны предположения о том, что он обладает тремя механизмами сорбции: физической, ионным обменом и хемосорбцией. Поэтому в плане сорбционных возможностей следует говорить в данном случае о ПСЕ, которая включает в себя результаты работы всех механизмов. Катионы металлов поглощаются в большей степени путем хемосорбции, а именно, путем образования прочных координационных связей с алюмосиликатным остовом сорбента, поэтому извлекаются назад крайне сложно.

Возможный механизм утилизации отработанного сорбента – прогрев в течение двух – трех часов при температуре от 700 до 800 °С. При этом материал сильно компактируется, меняя показатели насыпной плотности с 0,2 до 2,5 г/см³. Одновременно происходит оплавление материала с закупоркой пор.

Так как реальные концентрированные ЖРО имеют высокое содержание соли, то отработанный алюмосиликатный сорбент скорее будет относиться к среднеактивным. Активность 1 г ^{137}Cs примерно равна $1 \cdot 10^{22}$ Бк, поэтому 1 кг отработанного сорбента при допущении, что он полностью насытит свои адсорбционные центры цезием, будет иметь активность $\sim 5 \cdot 10^{24}$ Бк/кг. Поскольку в высококонцентрированных растворах с высоким содержанием солей (кубовые остатки на АЭС) реальная сорбция будет ниже, то конечный компактированный остеклованный продукт будет иметь более низкую активность ($\sim 1 \cdot 10^{10}$ Бк/кг).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать предположение о том, что новый синтезированный сорбент может стать перспективным и кон-

курентоспособным сорбционным материалом для использования на АЭС, на предприятиях по очистке отходов атомной промышленности, на других предприятиях топливно-энергетического комплекса, химической промышленности и на всех прочих предприятиях, где предусмотрена комплексная водоочистка.

Авторы выражают глубочайшую признательность профессору В.К. Милинчуку за ряд ценных советов и консультаций, оказанных в ходе реализации этой работы.

Литература

1. *Рощектаев Б.М.* Водно-химический режим АЭС с реакторами ВВЭР-1000 и РБМК-1000: Учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2010. – 132 с.
2. *Мясоедова Г.В.* // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. 49. – № 2. – С. 72-75.
3. *Коростелев Д.П.* Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС. // Библиотека эксплуатационника АЭС; вып. 24. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 152 с.
4. *Мясоедова Г.В., Никашина В.А.* Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 5. – С. 55-61.
5. *Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Тананаев И.Г.* Сорбционные материалы // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 546-548.
6. *Милютин В.В., Гелис В.М., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф.* Изучение влияния органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ на соосаждение радионуклидов цезия с осадком ферроцианида никеля // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 60-61.
7. *Милютин В.В., Гелис В.М.* Определение оптимальных условий соосаждения радионуклидов цезия с осадком ферроцианида никеля // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 57-59.
8. *Гелис В.М., Чувелева Э.А., Маслова Г.Б., Фирсова Л.А., Милютин В.В., Харитонов О.В., Кудрявцева С.П., Козлитин Е.А.* Современные сорбционно-хроматографические методы извлечения и разделения радионуклидов. / В кн: Современные проблемы физической химии. – М.: Граница. – 2005. – С. 633– 650.
9. *Милютин В.В.* Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности. / Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 2008 г.
10. *Кокотов, Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. – Л.: Химия. – 1986. – 280 с.
11. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А.* Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U и Pu на природных и модифицированных глинах // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 1. – С. 71-74.
12. *Милинчук В.К., Шилина А.С.* Патент РФ на изобретение № 2402486. Бюл. № 30. 2010 г.
13. *Шилина А.С., Милинчук В.К.* Сорбционные свойства нового типа алюмосиликатного сорбента. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2008. – № 3. – С. 24-30.
14. *Шилина А.С., Милинчук В.К.* Исследование сорбционных свойств термостойкого алюмосиликатного сорбента // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2009. – № 3. – С. 58-65.
15. *Шилина А.С., Милинчук В.К.* Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 237-245.
16. *Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П.* Коллоидная химия. – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.
17. *Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М.* Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов. / Под ред. Ю.А. Золотова – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
18. *Лидин Р.А.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник. – М.: Химия. – 2007. – 350 с.
19. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир. – 1976. – 781 с.

20. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // Саратовский обозревателъный журнал. – 1996. – № 7. – С. 70-76.

Поступила в редакцию 15.09.2016 г.

Авторы

Шилина Алла Сергеевна, доцент кафедры общей и специальной химии, канд. хим. наук
E-mail: alla@metal-profi.ru

Бахтин Виктор Дмитриевич, студент кафедры общей и специальной химии
E-mail: asshilina@iate.obninsk.ru

Бурухин Сергей Борисович, доцент кафедры общей и специальной химии, канд. хим. наук
E-mail: asshilina@iate.obninsk.ru

Асхадуллин Сергей Радомирович, студент кафедры общей и специальной химии
asshilina@iate.obninsk.ru

UDC 661.879:541.183

SORPTION OF CATIONS THE HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES FROM THE AQUEOUS MEDIUM WITH NEW SYNTHETIC ZEOLITE-SIMILAR SORBENT

Shilina A.S., Bakhtin V.D., Burukhin S.B., Askhadullin S.R.

Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, NRNU «MEPhI»
1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040 Russia

ABSTRACT

For the control and treatment of water environments on nuclear atomic plants are used the expensive traditional sorption materials. This article related on the synthetic aluminosilicate zeolite-similar adsorbent which have ability to effectively purify water from nuclear power plant and other enterprises nuclear industrial complex. Of particular importance are the properties of the sorbent, such as thermal, radiation and chemical resistance that allow to clean hot water at the plant without it pre-cooling. Sorbent is synthesized from inexpensive raw materials which produced by the domestic industry, production is not associated with significant energy costs and realized in a single technological process step. The resulting product has a high specific surface $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, high thermal and chemical resistance: withstands temperatures up to 650°C with maintain their physicochemical and sorption properties, is resistant to aggressive media, radiation dose from 5 to 10 MG no effect on its structure and sorption capability. The sorbent shows high propensity for sorption of cations of heavy metals and radionuclides. Sorption capacity in mg/g up to: Ni^{2+} – 140, Cu^{2+} – 160, Fe^{3+} – 560, Cr^{3+} – 110, Cs^+ – 2000, Sr^{2+} – 226. Purification factor for ^{137}Cs from solutions of liquid radioactive waste is 2.6. Possible mechanism of spent sorbent utilization – is exposing it for 2 – 3 hours at a temperature from 700 to 800°C . After that this material is highly compacted, changes the bulk densities of from 0.2 g/cm^3 to 2.5 g/cm^3 . Simultaneously, take place melt material and closing pores.

It's supposed that new sorbent can be used at all enterprises which process of production is used complex water purification.

Key words: sorption, adsorbent, radionuclides, cesium, strontium, sorption capacity, heavy metals, water treatment, recycling.

REFERENCES

1. Roschektaev B.M. Water chemistry regime NPP with VVER-1000 and RBMK-1000. Textbook. Moscow. MEPhI Publ., 2010, 132 p. (in Russian).

2. Myasoedova G.V. *Rossijskij khimicheskij zhurnal*. 2005, v. 49, № 2, p. 72-75 (in Russian).
3. Korostelev D.P. Processing at the plant of radioactive waters and gases. Moscow. Energoatomizdat Publ, 1988, 152 p. (in Russian).
4. Myasoedova G.V., Nikashina V.A. Absorbent materials for extracting radionuclides from aqueous media. *Rossijskij khimicheskij zhurnal*. 2006, v. 50, no. 5, pp. 55-61 (in Russian).
5. Molochnikova N.P., Myasoedova G.V., Tananaev I.G. Absorbent materials. *Radiokhimiya*. 2003, v. 45, no. 6, pp. 546-548 (in Russian).
6. Milutin V.V., Gelis V.M., Ershov B.G., Seliverstov A.F. The influence of organic complexing and surfactants on coprecipitation of cesium radionuclides with nickel ferrocyanide precipitate. *Radiokhimiya*. 2008, v. 50, no. 1, pp 60-61 (in Russian).
7. Milutin V.V., Gelis V.M. Determination of the optimal conditions for the co-precipitation of cesium radionuclides with nickel ferrocyanide precipitate. *Radiokhimiya*, 2008, v. 50, no. 1, pp. 57-59 (in Russian).
8. Gelis V.M., Chuzeleva E.A., Maslov G.B., Firsov L.A., Milutin V.V. Kharitonov O.V. Kudryavtseva S.P., Kozlitin E.A. Modern Sorption-chromatographic methods extraction and separation of radionuclides. In: Modern Problems of Physical Chemistry. Moscow. Granitsa Publ., 2005, pp.633-650 (in Russian).
9. Milutin V.V. Fiziko-chemical methods of extraction of radionuclides from liquid radioactive waste of low and intermediate level. Diss. Dr. Sci. (Chemistry). Moscow, 2008 (in Russian).
10. Kokotov J.A., Zolotarev P.P., Elkin G.E. Theoretical bases of ion exchange. Leningrad. Khimiya Publ., 1986, 280 p. (in Russian).
11. Milutin V.V., Gelis V.M., Nekrasov N.A. Sorption radionuclides Cs, Sr, U and Pu on natural and modified clays. *Radiokhimiya*, 2012, v. 54, no. 1, pp. 71-74 (in Russian).
12. Milinchuk V.K., Shilina A.S. A method for producing aluminosilicate adsorbent. Russian patent for the invention № 2402486. Bul. № 30, 2010 (in Russian).
13. Shilina A.S., Milinchuk V.K. Sorption properties of a new type of silica-alumina sorbent. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2008, no. 3, p. 24-30 (in Russian).
14. Shilina A.S., Milinchuk V.K. Study of sorption properties of heat-resistant silica-alumina sorbent. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2009, no. 3, pp. 58-65 (in Russian).
15. Shilina A.S., Milinchuk V.K. Sorption purification of natural and industrial waters from cations of heavy metals and radionuclides a new type of high temperature aluminosilicate adsorbent. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2010, v. 10, iss. 2, pp. 237-245 (in Russian).
16. Gel'fman M.I., Kavalevich O.V. Yustratov V.P. Colloid chemistry. St. Petersburg. Lan' Publ., 2003, 336 p. (in Russian).
17. Fadeev V.I., Shekhovtsov T.N., Ivanov V.M. Fundamentals of Analytical Chemistry. How to: Proc. allowance for vuzov. Ed. Yu. A. Zolotov. Moscow. Vysshaya shkola Publ., 2001, 463 p. (in Russian).
18. Lidin R.A. Inorganic chemistry reactions. Handbook, Moscow. Khimiya Publ., 2007, 350 p. (in Russian).
19. Breck D. Zeolite molecular sieves. Moscow. Mir Publ., 1976, 781 p. (in Russian).
20. Kubasov A.A. Zeolites is boiling stones. *Sarovskij obozrevatel'nyj zhurnal*. 1996, no. 7, pp.70-76 (in Russian).

Authors

Shilina Alla Sergeevna, Assistant Professor, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: alla@metal-profi.ru

Bakhtin Viktor Dmitrievich, Student

E-mail: asshilina@iate.obninsk.ru

Burukhin Sergej Borisovich, Assistant Professor, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: asshilina@iate.obninsk.ru

Askhadullin Sergej Radomirovich, Student

E-mail: asshilina@iate.obninsk.ru