

УДК 541.183:628.515

## СОРБЦИОННО-СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА КЛИНОПТИЛОЛИТА В ОТНОШЕНИИ РАДИОНУКЛИДОВ $^{90}\text{Sr}$ и $^{137}\text{Cs}$

© 2001 А.П.Красноперова, А.Ю.Лонин, Г.Д.Юхно, Л.Т.Лебедева, Н.В.Далецкая

Изучены сорбционно-селективные свойства природного цеолита клиноптилолита Сокирницкого месторождения Украины относительно радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в зависимости от pH, концентрации постороннего электролита и носителя. Установлена высокая сорбционная способность клиноптилолита в отношении  $^{137}\text{Cs}$  (97-99.5%) даже при низких значениях pH, а также незначительная зависимость адсорбционной способности от температуры. Относительно  $^{90}\text{Sr}$  сорбционная способность сорбента значительно ниже и существенно зависит от pH и температуры. Показано, что с ростом концентрации постороннего электролита и изотопного носителя сорбция радионуклидов резко уменьшается.

Проблема очистки природных и технических вод от радионуклидов имеет важное значение для улучшения экологической обстановки в районах повышенной техногенной деятельности человека.

При очистке больших объемов загрязненных вод существенное значение приобретают экономические аспекты технических решений. Поэтому в случае техногенного загрязнения вод целесообразно использование природных сорбентов (глинистых минералов, цеолитов, карбонатсодержащих пород и др.), имеющих низкую себестоимость, и запасы которых на Украине практически неограничены.

Цеолиты (клиноптилолит, морденит, эрионит и др.) – наиболее важные представители природных ионообменников. Они образуют группу алюмосиликатных минералов, которые отличаются правильной пространственной структурой. В силикатной решетке часть ионов  $\text{Si}^{4+}$  замещена ионами  $\text{Al}^{3+}$ , вследствие чего решетка цеолита обладает некоторым остаточным отрицательным зарядом, который компенсируется катионами щелочных или щелочноземельных металлов. Катионы располагаются во внутренних полостях решетки, чем и обусловлены ионообменные свойства цеолита [1,2]. В зависимости от состава обменных катионов у цеолитов проявляются такие свойства, как термостабильность, способность к реакциям адсорбции, ионному обмену, участию в катализических реакциях [3-5].

Важной характеристикой цеолитов является отношение  $\text{Si}/\text{Al}$ . По величине этого отношения цеолиты можно разделить на высококремнистые (клиноптилолит, эрионит, морденит) и низкокремнистые (синтетические цеолиты  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaY}$ ,  $\text{NaX}$ ). Чем больше относительное содержание кремния, тем цеолит устойчивее к воздействию температуры, кислот и радиации, тем ниже его предельная обменная емкость (табл.1).

Высококремнистые цеолиты обладают высокой термостабильностью, химической и радиационной устойчивостью, поэтому, несмотря на меньшую обменную емкость по сравнению с низкокремнистыми цеолитами, они привлекают к себе внимание с точки зрения использования в различных областях радиохимии. В частности, представляется целесообразным применение их в процессах сорбционного извлечения и концентрирования радиоактивных нуклидов, как для дезактивации жидких радиоактивных отходов, так и для глубокой очистки питьевой воды [2-7].

Широкие перспективы использования природных высококремнистых цеолитов в качестве селективных ионообменников определяют актуальность систематического изучения их ионообменных свойств.

В настоящей работе изучена возможность сорбционного извлечения радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из водных растворов с помощью природного цеолита клиноптилолита Сокирницкого цеолитового месторождения Хустского района Закарпатской области в зависимости от pH, концентрации постороннего иона, изотопного носителя и температуры.

Сорбционные свойства клиноптилолита сравнивали с аналогичными свойствами активированного угля, который широко используется в сорбционной очистке технической и питьевой воды.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства клиноптилолита и синтетических цеолитов

Цеолит и его химическая формула	Отношение Si/Al [1]	Константа обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ [6]	Обменная емкость ( $\text{C}_{\text{Me}}^{1/z+}$ ), моль/ кг [3]		Предельная обменная емкость ( $\text{C}_{\text{Me}}^{1/z+}$ ), моль/ кг [3]
			$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	
Клиноптилолит $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot10\text{SiO}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$	4.25-5.25	63.0	0.60	0.48	2.2
Эрионит $(\text{CaMgNa}_2\text{K}_2)\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{SiO}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	2.9-3.70	91.6	—	—	3.1
Цеолит NaA $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot4.5\text{H}_2\text{O}$	0.70-1.20	—	0.45	0.73	5.5
Цеолит NaX $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2.5\text{SiO}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	1.00-1.50	31.6	0.65	0.59	4.7
Цеолит NaY $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot4.8\text{SiO}_2\cdot8.9\text{H}_2\text{O}$	1.50-3.00	31.6	—	—	3.7

**Экспериментальная часть**

Сорбционная способность клиноптилолита и угля к радионуклидам  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  изучалась в статических условиях методом ограниченного объема в интервале значений рН от 2 до 11 и диапазоне температур 293.15 – 318.15 К.

В качестве посторонних ионов использовали раствор  $\text{NaCl}$  ( $\text{C}_{\text{NaCl}}=0.05$  моль/ дм<sup>3</sup>,  $T=293.15$  K), а изотопными носителями служили растворы  $\text{CsCl}$  и  $\text{SrCl}_2$  с концентрациями 0.1 моль/ дм<sup>3</sup> и 1 моль/ дм<sup>3</sup>, соответственно.

Кислотность растворов регулировали путем добавок растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . В экспериментах использовались растворы радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  с удельной активностью  $1.76\cdot10^6$  Бк/ дм<sup>3</sup> и  $^{137}\text{Cs}$  с удельной активностью  $3.18\cdot10^6$  Бк/ дм<sup>3</sup> без носителей.

Клиноптилолит предварительно измельчали, применяя в эксперименте зерна с диаметром 0.3-0.4 мм. Такая подготовка резко увеличивает поверхность контакта сорбента с раствором и значительно повышает степень его использования.

Для исследования сорбции навески сорбентов массой 0.05 г перемешивали с помощью магнитной мешалки с 20 мл растворов (соотношение фаз ж:t=200:1), содержащих радионуклиды при заданном значении рН, в присутствии постороннего иона или изотопного носителя до установления термодинамического равновесия.

Время, необходимое для установления термодинамического равновесия в системе цеолит-раствор определялось на основании изучения кинетики сорбции. Кинетические кривые были получены методом последовательного отбора проб в интервале времени от 0 до  $\tau_\infty$ , где  $\tau_\infty$  – время установления равновесия между раствором и цеолитом, и измерения радиоактивности сухого остатка аликвоты раствора. Постоянство радиоактивности двух последовательно отобранных проб свидетельствовало об установлении термодинамического равновесия в системе.

Радиоактивность проб  $^{90}\text{Sr}$  определялась после достижения его равновесия с дочерним  $^{90}\text{Y}$ .

Радиометрические измерения сухого остатка проб проводили на установке  $\alpha$ - $\beta$ -автомат NRR-610 “Tesla”.

Относительные погрешности измерений радиоактивности не превышали 2%.

**Результаты и их обсуждение**

Количественные характеристики взаимодействия сорбента с радионуклидами определяли по коэффициентам распределения радионуклидов ( $K_d$ , мл/ г), и коэффициентам сорбции ( $K_s$ , %), которые рассчитывали по формулам 1 и 2:

$$K_d = \frac{(I_o - I_p) \cdot V}{I_p \cdot m} , \quad (1)$$

$$K_s = \frac{I_o - I_p}{I_o} \cdot 100 \% , \quad (2)$$

где  $I_o$  и  $I_p$  – начальная и равновесная радиоактивность раствора, имп/ с;  $V$  – общий объем раствора, мл;  $m$  – масса сорбента, г.

Значения  $K_d$  в диапазоне  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4$  рассчитывали с относительной погрешностью 2-5%, а значения  $K_d$  в диапазоне меньше  $10^2$  – с погрешностью 10%.

Анализ полученных кинетических кривых сорбции радионуклидов на клиноптилолите при разных значениях pH (рис.1, 2) показал, что равновесие в системах радионуклид-сорбент для  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  наступает через разные промежутки времени. Равновесие между клиноптилолитом и  $^{137}\text{Cs}$  наступает через 20-30 минут,  $^{90}\text{Sr}$  – через 48-240 часов в зависимости от pH среды.

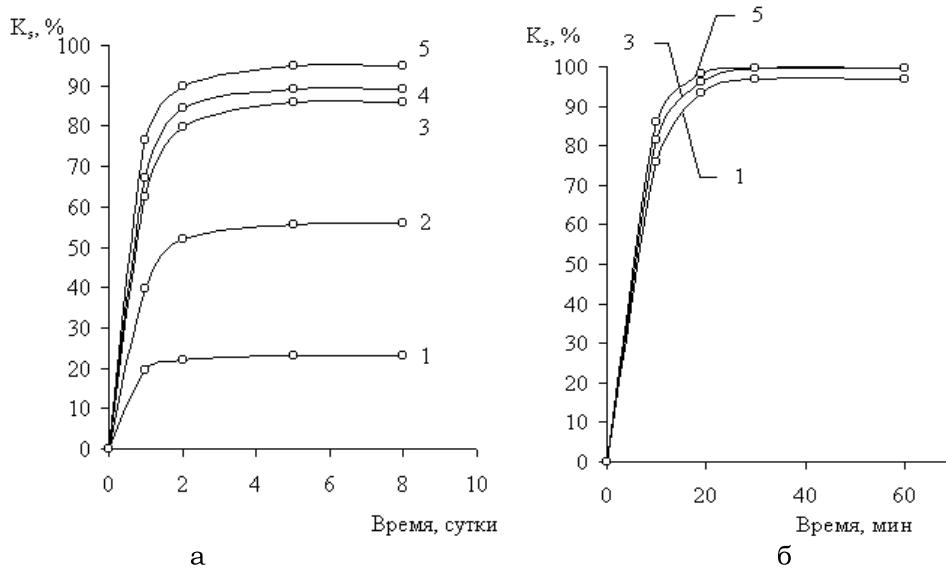


Рис.1. Кинетические кривые сорбции  $^{90}\text{Sr}$  (а) и  $^{137}\text{Cs}$  (б) на клиноптилолите при различных значениях pH: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 8.5; 5 – 11.

Полученные нами результаты согласуются с результатами работ [10-12], в которых на основании анализа эффективных коэффициентов диффузии для обмена одновалентных и двухвалентных катионов было сделано предположение, что скорость обмена и величина сорбции зависит от селективности цеолита, энергии гидратации и радиуса входящего катиона. В этих же работах показано, что коэффициенты самодиффузии для обмена одновалентных катионов на два порядка выше, чем одно-двуихвалентных, а энергия активации ниже примерно в 2 раза.

Так как энергия гидратации  $\text{Cs}^+$  гораздо ниже энергии гидратации  $\text{Sr}^{2+}$ , а ионный радиус  $\text{Cs}^+$  больше ионного радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  (табл.2), то и скорость его обмена и сорбция на клиноптилолите во много раз выше, чем скорость обмена и сорбция стронция.

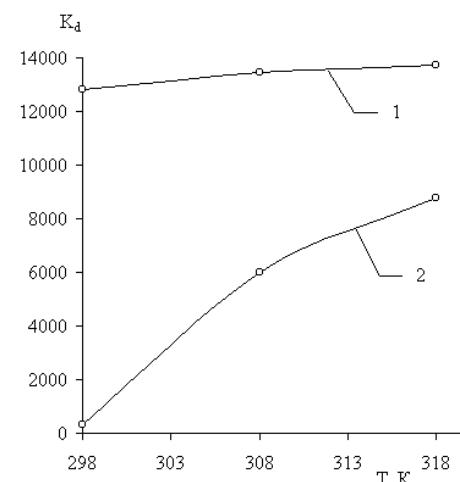


Рис.2. Влияние температуры на коэффициент сорбции ( $K_s$ )  $^{90}\text{Sr}$ (2) и  $^{137}\text{Cs}$  (1).

Значительное влияние на сорбционное поглощение радионуклидов клиноптилолитом оказывает величина pH раствора (табл.3).

**Таблица 2.** Ионные радиусы [8], электронная конфигурация [9], термодинамические характеристики гидратации [9] и термодинамические константы обмена ( $K_T$ ) ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на клиноптилолите [5].

Ион	Электрон- ная конфи- гурация	Ионный радиус, нм	$-\Delta H_{\text{гидр}}^o$ , кДж/ моль	$-\Delta S_{\text{гидр}}^o$ , кДж/ (моль·К)	$-\Delta G_{\text{гидр}}^o$ , кДж/ моль	$K_T$ $\text{Na}^+ - \text{M}^{n+}$
$\text{Cs}^+$	$6s^1$	0.167	280	10.03	275	63.1
$\text{Sr}^{2+}$	$4s^2$	0.127	1475	163.03	1425	3.3

**Таблица 3.** Значения коэффициентов распределения радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  ( $K_d$ ) на угле и клиноптилолите при различных значениях pH при температуре 293.15 К

Нуклид	рН	Сорбент	
		Уголь активирован- ный	Клиноптилолит
		$K_d$	
$^{137}\text{Cs}^+$	2	1.0±0.1	1680±33
	5	25.0±2.5	8590±171
	7	37.0±3.7	12800±250
	8.5	21.0±2.1	9080±180
	11	18.6±1.8	9275±182
$^{90}\text{Sr}^{2+}$	2	3.4±0.3	11.2±1.1
	5	10.0±1.0	144±8
	7	66±7	340±17
	8.5	94±9	850±42
	11	90±9	1150±23

Полученные данные свидетельствуют о том, что клиноптилолит характеризуется высокими сорбционными характеристиками относительно радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  при всех значениях pH (от 97% до 99.5% захвата), а в области значений pH от 7 до 11 они мало зависят от кислотности раствора. Сорбционные характеристики  $^{90}\text{Sr}$  гораздо ниже и резко увеличиваются в исследуемом интервале значений pH. Такое влияние pH на сорбционную способность клиноптилолита обусловлено тем, что этот сорбент, как и другие алюмосиликаты, является полифункциональным слабокислотным ионитом [6,7]. Поэтому в кислой среде в обмене на сорбенте различных катионов участвуют и конкурирующие с ними ионы водорода. Взаимодействие ионов водорода с кислородным радикалом каркаса цеолита приводит к образованию гидроксильных групп и понижению заряда матрицы, что сопровождается уменьшением сорбционной способности клиноптилолита в отношении  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Кроме того, рост сорбции радионуклидов с увеличением pH свидетельствует о том, что в растворе они находятся в ионном состоянии.

Температура по-разному влияет на сорбционную способность клиноптилолита в отношении изученных радионуклидов (рис.2).

Так, в исследованном интервале температур сорбция  $^{137}\text{Cs}$  практически от температуры не зависит. Это говорит о том, что все способные к обмену ионы натрия клиноптилолита участвуют в обмене на цезий уже при 293.15 К.

Для  $^{90}\text{Sr}$   $K_s$  увеличивается с ростом температуры. Вероятно, это связано с увеличением степени обмена в результате повышения pH раствора за счет ионов натрия, перешедших в раствор из твердой фазы. Кроме того, с ростом температуры уменьшается гидратная оболочка иона стронция, и, как следствие этого, происходит возрастание коэффициента сорбции. Полученные результаты позволяют оценить влияние структуры цеолита на сорбцию исследованных радионуклидов.

Наличие крупных полостей и больших каналов (примерно одинакового размера) [5, 6] в структуре клиноптилолита определяет его резко выраженную селективность к крупным слабогидратированным катионам одно- и двухвалентных металлов (табл.3). Эти выводы подтверждаются структурными исследованиями [2,3], согласно которым в структуре клиноптилолита имеются четырех-, пяти-, шести и восьмичленные кольца из атомов кислорода. Причиной высокой избирательности клиноптилолита в отношении одновалентных катионов больших размеров является их локализация в восьмичленных кремнекислородных кольцах, близких по размерам входящих катионов [6].

При этом чтобы проникнуть в каналы цеолита, ион должен полностью или частично дегидратироваться. Наиболее полно внедряется в полости клиноптилолита слабогидратированный ион цезия, значительно слабее сорбируется ион стронция (табл.3), имеющий высокие значения термодинамических характеристик гидратации (табл.2).

Сопоставление термодинамических констант обмена на клиноптилолите позволило Челищеву [13] наметить ряд селективности в отношении щелочных металлов и стронция в следующем виде:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Sr}$ .

Согласно модели ионного обмена [2,7] селективность цеолита определяется полным изменением энергии Гиббса, соответствующей взаимодействию ионов с фазами цеолита и раствора. Для однозарядных ионов это изменение энергии определяется уравнением [2]:

$$\Delta G^o = (\Delta G_u^A - \Delta G_u^B) - (\Delta G_p^A - \Delta G_p^B), \quad (3)$$

где первый член представляет собой разность энергий Гиббса ионов  $A^+$  и  $B^+$  в цеолите, а второй – разность между энергиями Гиббса гидратации этих же ионов в растворе.

Для клиноптилолита, имеющего большое отношение  $\text{Si}/\text{Al}$  и обладающего слабым силовым полем, основной вклад вносит второй член уравнения. Поэтому он проявляет большую селективность к крупному слабогидратированному иону цезия. В то же время селективность клиноптилолита в отношении сильно гидратированного иона стронция гораздо ниже.

Значительное влияние на сорбционную способность клиноптилолита оказывает присутствие в растворе посторонних ионов и изотопных носителей. Как видно из таблиц 4 и 5, повышение ионной силы раствора, созданной хлористым натрием, и концентрации изотопного носителя приводит к резкому уменьшению  $K_d$  как  $^{90}\text{Sr}$ , так и  $^{137}\text{Cs}$ .

**Таблица 4.** Влияние хлористого натрия на коэффициенты распределения ( $K_d$ ) радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  на клиноптилолите при  $\text{pH}=7$  и температуре 293.15 К

Нуклид	$c_{\text{NaCl}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	
	0	0.05
$^{137}\text{Cs}$	$12800 \pm 250$	$1620 \pm 31$
$^{90}\text{Sr}$	$340 \pm 17$	$89 \pm 5$

**Таблица 5.** Влияние концентрации изотопных носителей на коэффициенты распределения ( $K_d$ ) радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  на клиноптилолите при  $\text{pH}=7$  и температуре 293.15 К

$c_{\text{носителя}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Радионуклид	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$
0	$12800 \pm 250$	$340 \pm 17$
0.1	$48 \pm 5$	$102 \pm 10$
1.0	$19 \pm 2$	$77 \pm 4$

Сорбционные характеристики активированного угля значительно ниже, чем клиноптилолита. Активированный уголь проявил максимальное сродство только к радионуклиду  $^{90}\text{Sr}$ . Согласно [14] поглощение  $^{90}\text{Sr}$  углем происходит преимущественно за счет ион-

дипольных сил, а также неспецифического взаимодействия с заряженной поверхностью углеродной матрицы.

### Литература

1. Амфлett Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М: Мир, 1976. 606 с.
3. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов. В кн. Ионный обмен М.: Наука, 1981. С.45-63.
4. Челищев Н.Ф.. Беренштейн Б.Г., Володин В. Ф. Цеолиты-новый тип минерального сырья. М.:Недра, 1987. 176 с.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. К.: Наукова думка, 1981. 208 с.
7. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Наука, 1979. 480 с.
9. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1968. 344 с.
10. Rao A.V., Rees L.V.C. Kinetics of ion exchange in mordenite. Trans. Faraday Soc. 1966. V.62. P.2505-2507.
11. Wolf F., Gols C., Pilchowski K. Ztschr. phys. Chem. 1976. Bd.257. No.6. S.1137-1147.
12. Ames L.L. Amer. Miner. 1962. V.47. P.1310-1317.
13. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 204 с.
14. Картель Н.Г., Бортун Л. Н. Укр. хим. журн. 1992. Т.58. № 1. С.24-27.

Поступила в редакцию 15 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). A.P.Krasnopyorova, A.Y.Lonin, G.D.Yuhno, L.T.Lebedeva, N.V.Daletskaya. Sorption-selective properties of natural zeolite clinoptilolite with respect to radionuclides  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ .

The sorption-selectivity properties of natural zeolite clinoptilolite from Sokirnitsk deposit of Ukraine with respect to radionuclides  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  are studied depending on pH, density of an extraneous electrolyte and carrier. The high sorptive ability of clinoptilolite with respect to  $^{137}\text{Cs}$  (97-99.5%) is established even at low pH values along with a negligible temperature dependence. With respect to  $^{90}\text{Sr}$  the ability of a sorbent is much lower and essentially depends on pH and temperature. It is shown the sorption of radionuclides decreases sharply with the increase of density of an extraneous electrolyte and isotope carrier.