

## Сорбция радионуклидов стронция и цезия из водных сред полимерными сорбентами

А. Ю. Кузнецов<sup>\*1</sup>, С. С. Янченко<sup>\*\*</sup>, А. А. Лысенко<sup>\*</sup>

*\* Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

*\*\* «Центр по ядерной и радиационной безопасности» МЧС Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь*

---

### Аннотация

Изучена кинетика сорбции радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из водных сред пористыми пленочными полимерными сорбентами на основе сверхвысокомолекулярного полимера, наполненного дисперсными сорбентами — ферритом стронция, ферроцианидом никеля и цеолитом Na-A, а также сорбентом сравнения катионитом КУ-2-8. Показано увеличение эффективности сорбции радионуклидов сорбентами, содержащими феррит стронция и цеолит Na-A, на порядок и сорбентами, содержащими ферроцианид никеля, на 3 порядка, по сравнению с катионитом КУ-2-8.

### Ключевые слова

Пористые полимерные сорбенты, радионуклиды, стронций-90, цезий-137, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ферроцианид никеля, феррит стронция, цеолит Na-A.

---

### Введение

Техногенные радионуклиды в наибольшей степени определяют потенциальную опасность жидкостей, содержащих радиоактивные отходы (ЖСРО), образующихся и накапливающихся на предприятиях ядерного топливного цикла, к числу которых относятся атомные электростанции и радиохимические производства по переработке (регенерации) отработавшего ядерного топлива.

Переработка ЖСРО с использованием осадительных технологий или методом цементирувания является весьма дорогостоящим и трудоемким процессом. Одним из путей решения рассматриваемой проблемы может быть очистка радиоактивно

загрязненных водных сред с использованием селективных сорбентов. Целесообразным является внесение сорбирующего материала непосредственно в очищаемую среду, например внесение плавающего сорбента в емкости с ЖСРО или в водоемы, в которых находится радиоактивно загрязненная вода. Последняя ситуация может возникнуть, например, в случае радиационной аварии и при несанкционированном поступлении радионуклидов в водоем [1].

Использование сорбентов, селективных к долгоживущим радионуклидам, позволяет в значительной мере решить многие вопросы обращения с ЖСРО [2, 3, 4]. Для очистки ЖСРО от радионуклидов

---

<sup>1</sup> Для переписки:

Email: [aky3@yandex.ru](mailto:aky3@yandex.ru)

цезия, стронция, кобальта и трансураниевых элементов используются различные типы селективных сорбентов. Это могут быть неорганические сорбенты, фитосорбенты, металлы, оксиды металлов, ионообменные смолы и волокна [1-3, 6-10]. При этом некоторые селективные сорбенты обеспечивают очистку отдельных типов жидкостей эффективней ионообменных смол в десятки и сотни раз [5]. Однако селективность тех или иных сорбентов в значительной степени зависит от химического состава ЖСРО. Присутствие солевых примесей в жидкостях значительно снижает эффективность применения селективных сорбентов, а в некоторых случаях делает очистку практически невозможной. При этом, если удаление радионуклидов цезия из высокосолесных растворов достаточно эффективно можно провести целым набором различных сорбентов [1, 6, 7, 8], то удаление стронция из растворов с высоким содержанием солей жесткости до сих пор остается нерешенной проблемой [9]. Практически те же вопросы возникают и при удалении из ЖСРО радионуклидов цезия и стронция в присутствии ионов натрия [10].

Наиболее часто для сорбции радионуклидов цезия и стронция из водных сред применяют синтетические ионообменные смолы, кроме того, в литературе описаны результаты использования в качестве сорбентов природных или синтетических алюмосиликатов, углей и ферроцианидов [2-10].

К сожалению, многие неорганические сорбенты недостаточно механически устойчивы, их сложно использовать в динамических условиях в сорбционных колонках. Кроме того, происходит разрушение цеолитов при использовании их в качестве гранулированных частиц. Неорганические сорбенты тяжелее воды и их сложно извлекать из очищаемых водных

сред. Также так называемые гибридные сорбенты-композиты, состоящие из органических и неорганических компонентов, радиационно неустойчивы, что и описано в ряде исследований [2, 5, 11]. Учитывая все вышесказанное, целесообразно использовать не «чистый» сорбент, а композиционный материал, где пористая матрица будет с одной стороны удерживать дисперсный сорбент-наполнитель, а с другой обеспечивать доступ сорбата к сорбенту-наполнителю.

### **Материалы, объекты и методы исследования**

Нами получены композиционные материалы для сорбции радионуклидов из водных сред по методу гель-технологии, которая позволяет создавать пористые высоконаполненные пленочные материалы. В работе в качестве матрицы использован СВМПЭ с молекулярной массой  $4 \cdot 10^6$  г/моль, в качестве растворителя парафин твердый с количеством атомов углерода от 24 до 40. В качестве наполнителей использовались цеолит Na-A (Ц), феррит стронция (ФС) и ферроцианид никеля (ФЦН). Получение композиционного материала можно условно разделить на несколько стадий. Первая стадия — набухание полимера в растворителе при  $80^\circ\text{C}$ , затем растворение при температуре от  $140^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$ . Далее наполнитель загружали порциями в гомогенный раствор СВМПЭ при температуре  $160^\circ\text{C}$ . Частицы предварительно не прогревали. После этого производили формование пленки. В процессе охлаждения полученного раствора наступает разделение на фазы и образуется гель. Третьей, заключительной стадией гель-технологии, в результате которой образуется ксерогель, является удаление растворителя из исходного геля путем экстракции гептаном при  $70\text{--}75^\circ\text{C}$ . Затем экстрагированные пленки сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Эффективность очистки воды от радионуклидов стронция-90 оценивали по извлечению этого радионуклида разработанными сорбентами с разной степенью наполнения ферритом стронция и сорбентом сравнения. Рабочий раствор содержал 1 моль/л хлорида натрия с удельной активностью радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  на уровне  $(5-7) \cdot 10^5$  Бк/л. В качестве сорбента сравнения использовали широко применяемый в практике водоочистки катионит КУ-2-8 в натриевой форме.

В герметично закрывающиеся стеклянные бюксы вносили по 50 см<sup>3</sup> указанных растворов и по 50 мг сорбентов. Сорбцию осуществляли при периодическом перемешивании (один раз в 12–14 часов). По истечении 1, 3, 7, 14 и 30 суток отбирали пробы раствора для радиометрического определения активности раствора — содержания радионуклидов в растворе.

Изменение активности проводили с применением гамма-спектрометрической установки с Ge(Li)-детектором объемом 100 см<sup>3</sup> путем измерения интенсивности гамма-линии 661 кэВ, характерной для распада данного радионуклида.

По найденным значениям активности исходного ( $I_{\text{исх}}$ ) и равновесного ( $I_{\text{кон}}$ ) растворов рассчитывали коэффициент распределения радионуклидов ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) по формуле:

$$K_d = \frac{(I_{\text{исх}} - I_{\text{кон}}) V}{I_{\text{кон}} m},$$

где  $I_{\text{исх}}$  — удельная объемная активность исходного раствора, Бк/л;  $I_{\text{кон}}$  — удельная объемная активность раствора в момент взятия пробы, Бк/л;  $V$  — объем раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса сорбента, контактирующая с раствором, г.

### Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  представлены в таблице 1.

**Таблица 1** — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$ , при его сорбции композиционными сорбентами на основе феррита стронция и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов $^{90}\text{Sr}$ (см <sup>3</sup> /г) при разном времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФС	$2.6 \times 10^1$	$8.9 \times 10^1$	$2.6 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$3.5 \times 10^2$
СВМПЭ — 50% ФС	$5.1 \times 10^1$	$1.9 \times 10^2$	$2.9 \times 10^2$	$4.3 \times 10^2$	$4.3 \times 10^2$
СВМПЭ — 70% ФС	$6.1 \times 10^1$	$3.8 \times 10^2$	$5.5 \times 10^2$	$7.7 \times 10^2$	$7.9 \times 10^2$
СВМПЭ — 90% ФС	$5.0 \times 10^1$	$4.5 \times 10^2$	$7.5 \times 10^2$	$8.8 \times 10^2$	$8.9 \times 10^2$
Катионит КУ-2-8	$2.8 \times 10^1$	$5.1 \times 10^1$	$7.1 \times 10^1$	$8.6 \times 10^1$	$9.6 \times 10^1$

В ходе эксперимента установлено, что пленки, содержащие 70 и 90 % феррита стронция, сорбируют радионуклиды стронция-90 в два раза эффективнее, чем образец сравнения — синтетическая ионообменная смола. Положительным моментом является и то, что эти композиты способны работать, покрывая очищаемые поверхности, тем самым экранируя загрязненные водоемы от окружающей среды и эффективно извлекая радионуклиды, так как содержат открытые и закрытые поры мезо- и макроразмера [12], обеспечивающие положительную плавучесть пленок.

Также известно, что некоторые алюмосиликаты, а также ферроцианиды, имеют высокую сорбционную способность не только к радионуклиду стронция-90, но и к другим радионуклидам [6]. В качестве сорбентов использовали наполненные

пористые пленки СВМПЭ, содержащие ферроцианид никеля и цеолит Na-A с разной степенью наполнения.

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов стронция-90 приведены в таблице 2.

Результаты экспериментов по сорбции радионуклидов цезия-137 приведены в таблице 3.

**Таблица 2** — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$ , при его сорбции композиционными сорбентами на основе *ферроцианида никеля и цеолита Na-A* и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов $^{90}\text{Sr}$ ( $\text{см}^3 / \text{г}$ ) при разном времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФЦН	$7.9 \times 10^2$	$1.7 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$8.1 \times 10^3$	$8.2 \times 10^3$
СВМПЭ — 30% ФЦН	$8.7 \times 10^2$	$5.3 \times 10^3$	$1.3 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$
СВМПЭ — 50% ФЦН	$9.4 \times 10^2$	$8.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$
СВМПЭ — 70% ФЦН	$1.2 \times 10^3$	$9.5 \times 10^3$	$2.6 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	$3.2 \times 10^4$
СВМПЭ — 10% Ц	$1.9 \times 10^1$	$2.7 \times 10^1$	$3.6 \times 10^1$	$8.1 \times 10^1$	$8.1 \times 10^1$
СВМПЭ — 30% Ц	$8.7 \times 10^1$	$5.3 \times 10^1$	$1.3 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$
СВМПЭ — 50% Ц	$9.4 \times 10^1$	$8.2 \times 10^1$	$2.3 \times 10^2$	$4.4 \times 10^2$	$4.6 \times 10^2$
СВМПЭ — 70% Ц	$1.2 \times 10^1$	$9.5 \times 10^1$	$2.6 \times 10^2$	$5.0 \times 10^2$	$5.2 \times 10^2$
Катионит КУ-2-8	$2.8 \times 10^1$	$5.1 \times 10^1$	$7.1 \times 10^1$	$8.6 \times 10^1$	$9.6 \times 10^1$

**Таблица 3** — Изменение радиационной активности растворов, содержащих радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$ , при его сорбции композиционными сорбентами на основе *ферроцианида никеля и цеолита* и смолой КУ-2-8

Сорбент	Коэффициент распределения радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ ( $\text{см}^3 / \text{г}$ ) при времени контакта сорбента с раствором, сут				
	1	3	7	14	30
СВМПЭ — 10% ФЦН	$9.2 \times 10^2$	$2.4 \times 10^3$	$5.8 \times 10^3$	$8.1 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$
СВМПЭ — 30% ФЦН	$9.7 \times 10^2$	$9.1 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$
СВМПЭ — 50% ФЦН	$9.2 \times 10^2$	$7.3 \times 10^3$	$3.6 \times 10^4$	$4.3 \times 10^4$	$4.9 \times 10^4$
СВМПЭ — 70% ФЦН	$1.6 \times 10^3$	$9.2 \times 10^3$	$3.8 \times 10^4$	$4.8 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$
СВМПЭ — 10% Ц	$5.2 \times 10^1$	$4.3 \times 10^1$	$5.5 \times 10^1$	$7.8 \times 10^1$	$8.1 \times 10^1$
СВМПЭ — 30% Ц	$6.3 \times 10^1$	$4.6 \times 10^1$	$1.1 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$
СВМПЭ — 50% Ц	$7.5 \times 10^1$	$9.3 \times 10^1$	$1.4 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$
СВМПЭ — 70% Ц	$4.7 \times 10^1$	$8.6 \times 10^1$	$1.2 \times 10^2$	$2.1 \times 10^2$	$2.6 \times 10^2$
Катионит КУ-2-8	$3.2 \times 10^1$	$4.9 \times 10^1$	$7.0 \times 10^1$	$8.2 \times 10^1$	$8.3 \times 10^1$

## Выводы и рекомендации

1. В результате проведенных исследований показана высокая селективность сорбента, содержащего частицы ферроцианида никеля, к радионуклидам цезия-137 и стронция-90 (таблицы 2 и 3).

2. Полученные пленочные материалы, наполненные цеолитом, сорбируют  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  на порядок выше, чем обычно применяемая для этих целей смола КУ-2-8, а композиты, наполненные ферроцианидом никеля, на 4 порядка выше.

Такие сорбенты могут быть рекомендованы как для обработки радиоактивных водных сред в емкостях хранения жидких радиоактивных отходов, так и в процессе эксплуатации энергетических установок для концентрирования радионуклидов из технологических вод реактора. Кроме того, сам сорбент выполнен в виде тонкой высоконаполненной пористой пленки (толщина пленок составляет от 20 до 32 мкм), что увеличивает кинетику сорбции радионуклидов. Выход на равновесное содержание радионуклидов наступает примерно через 14 суток.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Савкин А. Е., Дмитриев С. А., Лифанов Ф. А. и др. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС. *Радиохимия*, 1999, т. 41, № 2, с. 172–176.
- [2]. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Козлитин Е. А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии. *Труды Кольского научного центра РАН*, 2015, № 5, с. 418–421.
- [3]. Савкин А. Е. Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук, М., 1999, 24 с.
- [4]. Корчагин Ю. П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1999. 24 с.
- [5]. Шарыгин Л. М., Моисеев В. Е., Пышкин В. П., Нежков П. Ф., Кузьмина Р. В., Галкин В. М., Брагин В. Б., Цех А. Р. Дезактивация низкоактивных стоков АЭС селективными неорганическими сорбентами. *Атомная энергия*, 1987, т. 62, № 1. с. 31–33.
- [6]. Пан Л. С., Бахирева О. И., Балабенко Е. А., Аншкенис А. И., Вольхин В. В. Синтез биосорбентов на основе морских водорослей для извлечения цезия из водных сред. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*, 2010, № 11, с. 143–149.
- [7]. Спасюк С. Д., Корнейков Р. И. Сорбционное извлечение катионов металлов из водных сред гидрофосфатами оксититана(IV) различного состава. *Труды Кольского научного центра РАН*, 2017, № 5, с. 191–198.
- [8]. Зеленин П. Г., Тюпина Е. А., Милютин В. В. Синтез и сорбционные свойства мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 10, с. 7–9.
- [9]. Милютин В. В., Гелис В. М., Пензин Р. А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию. *Радиохимия*, 1993, т. 35, № 3, с. 76–78.
- [10]. Рыженьков А. П., Егоров Ю. В. Сорбция стронция-90 из пресных вод в процессе сульфатного модифицирования манганита бария. *Радиохимия*, 1995, т. 37, вып. 6, с. 549–553.

[11]. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Российский химический журнал*, 2006, № 5, с. 55–63

[12]. Кузнецов А. Ю. Получение и исследование свойств дисперснонаполненных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук, С-Пб., 2022, 16 с.

**Кузнецов Андрей Юрьевич** — канд. техн. наук, доцент, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

**Янченко Святослав Степанович** — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник государственного научного технического учреждения «Центр по ядерной и радиационной безопасности» МЧС Республики Беларусь (Республика Беларусь, 220067, Минск, ул. Шпилевского, д. 59-7Н).

**Лысенко Александр Александрович** — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).