

УДК 544.726

## СОРБЦИЯ ИОНОВ Cs<sup>+</sup> ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ СОРБЕНТОМ

© 2018 г. П. С. Гордиенко<sup>1</sup>, И. А. Шабалин<sup>1</sup>, С. Б. Ярусова<sup>1,2,\*</sup>, И. Г. Жевтун<sup>1</sup>, С. Б. Буланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ДВО Российской академии наук, Россия, 690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

<sup>2</sup> Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Россия, 690014 Владивосток, ул. Гоголя, 41

\*e-mail: yarusova\_10@mail.ru

Поступила в редакцию 23.02.2018 г.

Исследованы сорбционные свойства синтетического наноструктурированного рентгеноаморфного алюмосиликата калия  $KAlSi_3O_8 \cdot 1.5H_2O$  (САК) с удельной поверхностью  $105.0 \text{ м}^2/\text{г}$  по отношению к ионам  $Cs^+$  в статических условиях из растворов карбоната цезия в морской воде, в диапазоне концентраций ионов  $Cs^+$  от 0.05 до 23.07 ммоль/л. Установлено, что в указанном диапазоне концентраций ионов  $Cs^+$  сорбционная емкость САК достигает 0.45 ммоль/г.

**Ключевые слова:** синтетический алюмосиликат калия, сорбция, ионы цезия, морская вода

**DOI:** 10.1134/S0002337X18110076

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие атомной энергетики и промышленных предприятий, связанных с переработкой ядерного топлива и облученных конструкционных материалов, не исключает возможных аварий, приводящих к радиационному загрязнению окружающей среды. Утилизация долгоживущих радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) представляет собой серьезную проблему как с технической, так и с экологической точки зрения.

Для ликвидации негативных экологических последствий в последнее время все большее применение находят неорганические сорбенты, в значительной мере удовлетворяющие требованиям к селективности по отношению к отдельным радионуклидам, обладающие механической, химической и радиационной устойчивостью. [1].

Среди всего многообразия неорганических сорбентов, применяемых для сорбции цезия, особую группу представляют природные и синтетические силикаты различного состава и структуры, а также композитные сорбенты на их основе [2–7].

Авторами [2] исследован процесс сорбции  $^{134}\text{Cs}$  из низкоактивных жидких отходов природными и синтетическими цеолитами: природным клиноптилолитом, синтетическим и природным морденитами и природным шабазитом. Показано, что при наибольшей концентрации хлорида цезия (0.1 М) значения сорбционной емкости составили 1.27, 2.07, 1.93 и 1.67 ммоль/г для природного клиноптилолита, природного шабазита, природного и синтетического морденитов соответственно, т.е. природный шабазит характеризу-

ется наибольшей сорбционной емкостью по отношению к цезию. При исследовании влияния ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на сорбцию ионов цезия ( $\text{pH} = 5$ ,  $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 100$ ) установлено, что степень извлечения  $^{134}\text{Cs}$  снижается в большей степени за счет присутствия ионов  $\text{K}^+$  в растворе вследствие участия ионов калия в процессах ионного обмена.

Авторами [3] для сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  в диапазоне  $\text{pH}$  от 3 до 10 использовали синтетический алюмосиликат натрия с удельной поверхностью  $457.0 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученный из ацетата натрия, нитрата алюминия и тетраэтилортосиликата. Показано, что с увеличением  $\text{pH}$  степень извлечения цезия увеличивается и при  $\text{pH}$  10 составляет 65.0%.

В работе [7] сделан вывод об эффективности использования мезопористых геополимеров, содержащих нанокристаллические цеолиты, для очистки водных растворов от ионов  $\text{Cs}^+$ . Найдено, что максимальная сорбционная емкость мезопористых геополимеров составляет 15.24 мг/г.

В Институте химии ДВО РАН проведены исследования по изучению сорбционных свойств наноструктурированных синтетических алюмосиликатов калия (САК) с соотношением  $\text{Si}/\text{Al}$  от 1 до 5 и удельной поверхностью 58.3–182.8  $\text{м}^2/\text{г}$  по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  [8–10]. Установлено, что в исследуемом ряду алюмосиликатов значения максимальной сорбционной емкости варьируют от 1.7 до 4.2 ммоль/г. При выборе сорбентов необходимо иметь данные и по влиянию ионного состава солевого фона на степень извлечения соответствующих ионов из водных растворов. При ис-

**Таблица 1.** Концентрация химических элементов в морской воде

Элемент	Al	Ca	Fe	Ba	Cd	Cr	Mn	Pb	Sr
C, мг/л	0.31	339.51	0.07	0.02	0.04	0.03	0.02	0.05	6.28

следовании влияния азотнокислых солей ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) на сорбцию ионов  $\text{Cs}^+$  установлено, что оно минимально в случае соли азотнокислого натрия.

Представляют практический интерес значения сорбционных параметров наноструктурированных САК при сорбции ионов цезия из природной морской воды, содержащей различную концентрацию ионов  $\text{Cs}^+$ .

Целью данной работы является продолжение исследований по изучению влияния солевого фона на сорбционные свойства наноструктурированного САК  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  из растворов, приготовленных на основе морской воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Эксперименты по сорбции ионов  $\text{Cs}^+$ .** В качестве сорбента использовали САК с удельной поверхностью  $105.0 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтез и состав которого описаны в работе [8].

Морскую воду, на основе которой были приготовлены растворы с различным содержанием ионов  $\text{Cs}^+$ , отбирали в Японском море в акватории Амурского залива (г. Владивосток), фильтровали через фильтр “белая лента”. Растворы карбоната цезия заданной концентрации готовили растворением навески  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  квалификации “ч.д.а.” в соответствующем объеме морской воды, состав которой приведен в табл. 1.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз  $1 : 40$ , и  $t = 20^\circ\text{C}$  из растворов карбоната цезия на основе морской воды с различными начальными концентрациями ионов  $\text{Cs}^+$  в диапазоне от  $0.05$  до  $23.07 \text{ ммоль/л}$  при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 3 ч. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием (бумажный фильтр “синяя лента”) и определяли в них концентрацию ионов  $\text{Cs}^+$ . Для сравнения использовали сорбент “Термоксид-35”, применяемый в атомной отрасли в процессах очистки жидких радиоактивных отходов и технологических водных сред от радионуклидов цезия.

В качестве контрольного опыта навески исследуемых сорбентов помещали в пробирки с мор-

ской водой и перемешивали параллельно с исследуемыми пробами.

Сорбционную емкость ( $A_c$ , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов  $\text{Cs}^+$  в растворе, ммоль/л;  $C_p$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Cs}^+$  в растворе, ммоль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  ( $\alpha$ , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{C_{\text{исх}}} \times 100\%. \quad (2)$$

**Методы анализа.** Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра EDX-800HS фирмы Shimadzu (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения находилась в пределах  $\pm 2\%$ .

Термическое поведение сорбента изучали с помощью прибора синхронного термического анализа фирмы NETZSCH STA 449 C Jupiter® (Германия) в атмосфере аргона со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $20\text{--}850^\circ\text{C}$ .

Удельную поверхность образца САК определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбтомер-М” (Россия).

ИК-спектры поглощения образцов, суспендированных в вазелиновом масле, записывали в области  $400\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония).

Изучение морфологических характеристик и элементного состава образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific. Нали-

чие цезия в исследуемых образцах после сорбции определяли с помощью Hitachi S 5500 после их предварительной промывки дистиллированной водой и высушивания при  $t = 100^\circ\text{C}$ .

Содержание химических элементов в морской воде определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Electron Scientific (США).

Концентрацию ионов водорода во всех опытах контролировали с помощью рН-метра/иономера "Мультитест ИПЛ-102" (Россия) со стеклянным электродом ЭСК-10601/7, стандартизированным по буферным растворам.

Содержание ионов Cs<sup>+</sup> в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов Cs<sup>+</sup> в водных растворах составляет 0.01 мкг/мл, границы относительной погрешности  $\pm 15\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме образца сорбента САК регистрируется плавно размытый пик, характерный для аморфного вещества со средним межплоскостным расстоянием 3.8209 Å (рис. 1).

Согласно данным количественного рентгенофлуоресцентного анализа, брутто-формула аморфного образца соответствует формуле  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . С учетом данных термического анализа, химический состав сорбента соответствует формуле  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (если принять, что 50% потери массы при нагреве образца до  $850^\circ\text{C}$  связано с потерей сорбционной воды до  $150^\circ\text{C}$ ).

В ИК-спектре образца САК (рис. 2) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связей Si—O—Si и Al—O—Al, а низкочастотные полосы в области  $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям связей Si—O—Si и Al—O—Si. Полоса в области  $1653\text{ см}^{-1}$   $\delta(\text{O—H})$  свидетельствует о наличии связанной воды в образце [11].

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения морфологии образца сорбента САК. Напыление образца не проводилось.

Как видно из рис. 3, образец представляет собой конгломерат из наночастиц с размерами 15–20 нм. Между частицами расположены поры таких же размеров. Наночастицы объединены в ассоциаты размерами ~100–250 нм. Между ассоциатами присутствуют поры с размерами до ~50–100 нм. Структура образца схожа со структурой коралловой губки.

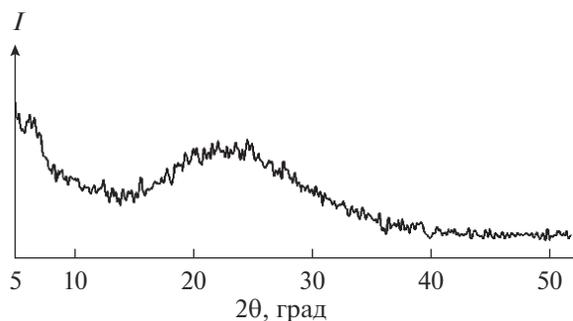


Рис. 1. Дифрактограмма сорбента САК.

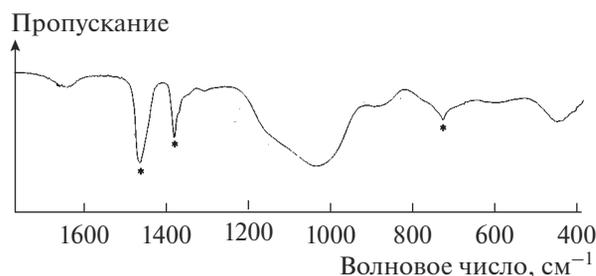


Рис. 2. ИК-спектр поглощения сорбента САК (\* — полосы поглощения вазелинового масла).

На рис. 4 приведены зависимости сорбционной емкости САК и сорбента "Термоксид-35" от исходной концентрации ионов Cs<sup>+</sup> в морской воде.

Из представленных зависимостей следует, что при малых концентрациях ионов Cs<sup>+</sup> в растворах (до 6.0 ммоль/л) сорбент "Термоксид-35" характеризуется более высокими показателями степени очистки раствора (до 98.7%) по сравнению с САК (до 82.0%). С повышением концентрации ионов Cs<sup>+</sup> в растворе выше 6.0 ммоль/л степень очистки раствора сорбентом САК больше, чем сорбентом "Термоксид-35". Из приведенных зависимостей видно, что сорбционная емкость САК достигает 0.45 ммоль/г, а для сорбента "Термоксид-35" — 0.24 ммоль/г при концентрации ионов Cs<sup>+</sup> в морской воде более 10.0 ммоль/л. Такие значения сорбционной емкости и степени извлечения ионов Cs<sup>+</sup> из морской воды сорбентами САК и "Термоксид-35" можно объяснить как различными значениями их удельной поверхности, так и их устойчивостью в анализируемых водных средах с разным рН. С увеличением исходной концентрации ионов Cs<sup>+</sup> рН растворов возрастает до 9.2–10.0. При таких значениях рН раствора снижение сорбционной емкости сорбента "Термоксид-35" связано с его неустойчивостью в щелочных средах, в то время как САК характеризуется устойчивостью в широком интервале рН [9].

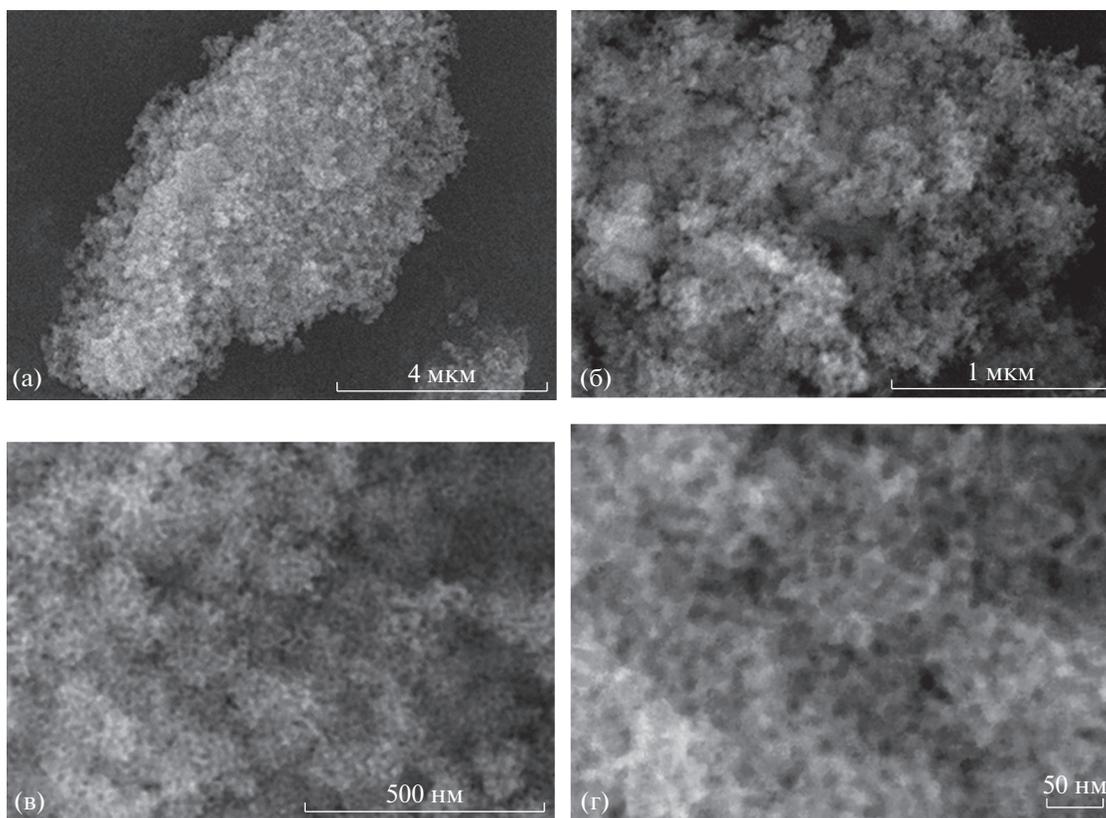


Рис. 3. СЭМ-изображения образца САК, полученные при различных увеличениях.

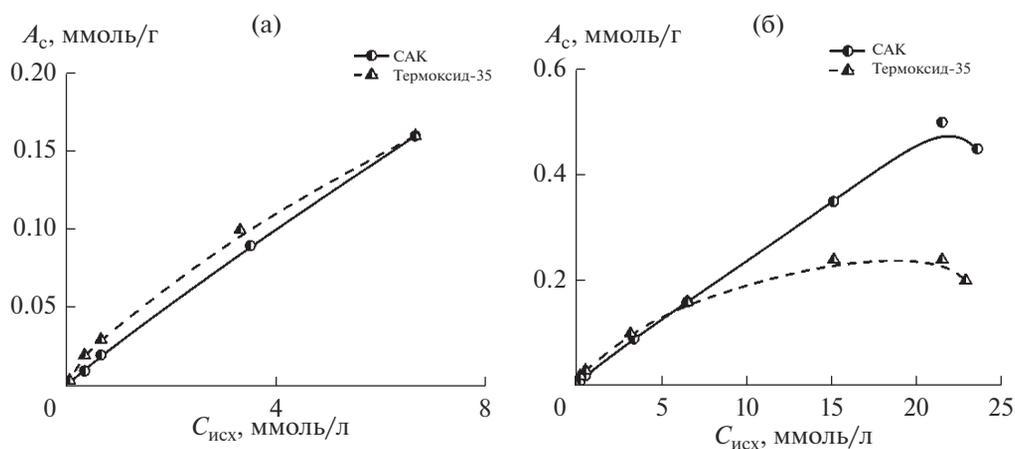


Рис. 4. Зависимости сорбционной емкости  $A_c$  сорбентов САК и “Термоксид-35” в морской воде: а – при концентрации ионов  $Cs^+$  в растворе до 6.0 ммоль/л, б – до 23.07 ммоль/л.

Зависимость сорбционной емкости САК от концентрации ионов  $Cs^+$  в растворе описывается уравнением Ленгмюра

$$A_c = A_{\max} K C_p \frac{1}{1 + K C_p},$$

где  $K$  – константа Ленгмюра (л/ммоль);  $A_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость (ммоль/г).

Из экспериментальных данных рассчитана константа Ленгмюра  $K$ , которая равна 0.089 л/ммоль, а максимальная расчетная сорбционная емкость  $A_{\max}$  составляет 1.0 ммоль/г.

На рис. 5 приведено СЭМ-изображение наночастиц образца САК после сорбции ионов  $Cs^+$  из растворов с концентрацией  $Cs^+$  23.07 ммоль/л. На рис. 5 отмечена зона 1, в которой определено ин-

**Таблица 2.** Степень извлечения ионов Cs<sup>+</sup> сорбентами САК и “Термоксид-35” при различных соотношениях Т : Ж

Сорбент	Т : Ж	C <sub>p</sub> , ммоль/л	pH после сорбции	α, %
САК	1 : 40	0.009	6.5	91.3
	1 : 400	0.07	8.5	32.0
	1 : 1000	0.0823	9.0	20.1
Термоксид-35	1 : 40	0.0006	7.5	99.4
	1 : 400	0.0014	7.5	98.6
	1 : 1000	0.008	8.5	92.2

тегральное содержание цезия и элементов сорбента. На энергодисперсионном спектрометре-приставке к сканирующему электронному микроскопу Hitachi S 5500 получен спектр элементов (рис. 6).

Согласно данным, полученным на энергодисперсионном спектрометре, содержание цезия составляет 3.5 мас. %, что согласуется с данными атомно-абсорбционного анализа при определении сорбционной емкости данного образца САК.

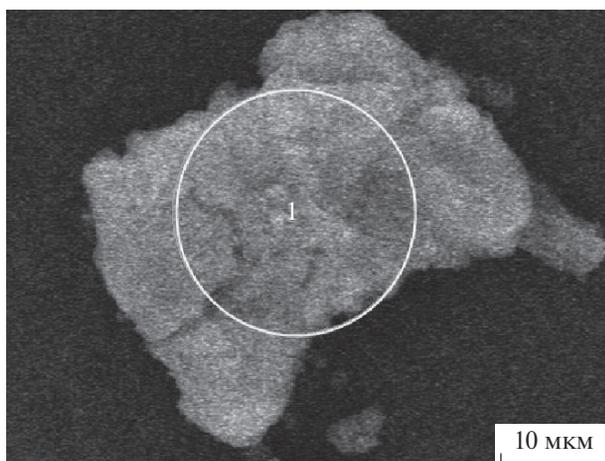
В табл. 2 представлены данные по степени извлечения ионов Cs<sup>+</sup> сорбентами САК и “Термоксид-35” из растворов с низкой концентрацией ионов Cs<sup>+</sup> в растворе (0.103 ммоль/л) при различных соотношениях Т : Ж. Время контакта сорбентов с растворами составляло 72 ч,  $t = 20^\circ\text{C}$ , pH исходного раствора (без сорбентов) 7.31.

Из полученных данных следует, что наиболее эффективно применение САК для извлечения ионов Cs<sup>+</sup> из морской воды в статистических условиях при концентрации ионов Cs<sup>+</sup> более 6.0 ммоль/л. Для сорбентов на основе

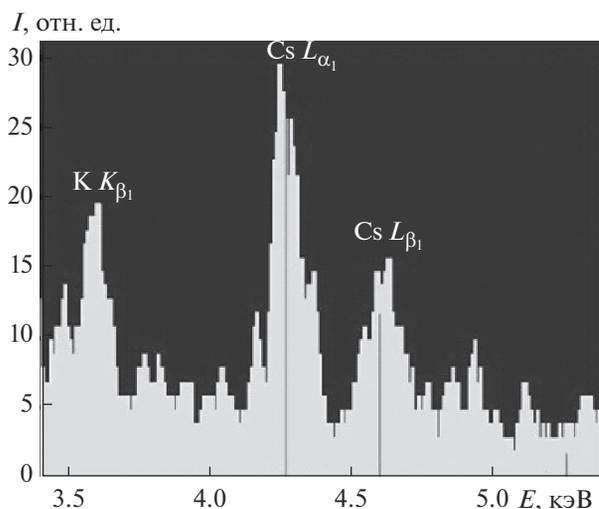
наноструктурированных САК характерна высокая сорбционная емкость, почти в 2 раза превышающая сорбционную емкость известного сорбента “Термоксид-35”. При меньших концентрациях ионов Cs<sup>+</sup> в растворе более эффективным является “Термоксид-35”, обладающий более высокой избирательной способностью по отношению к ионам Cs<sup>+</sup>. Следует отметить, что сложный ионный состав морской воды снижает максимальную сорбционную емкость  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по ионам цезия с 3.7 [8] до 0.45 ммоль/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства синтетического наноструктурированного рентгеноаморфного алюмосиликата калия  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  с удельной поверхностью 105.0 м<sup>2</sup>/г по отношению к ионам Cs<sup>+</sup> из растворов карбоната цезия в морской воде в диапазоне концентраций ионов Cs<sup>+</sup> от 0.05 до 23.07 ммоль/л (Т : Ж = 1 : 40, время 3 ч,  $t = 20^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 5.** СЭМ-изображение наночастиц одного из образцов САК после сорбции ионов Cs<sup>+</sup> из растворов с концентрациями Cs<sup>+</sup> 23.07 ммоль/л.



**Рис. 6.** Спектр элементов в составе сорбента САК (рис. 5, зона 1).

Показано, что при малых концентрациях ионов  $\text{Cs}^+$  в растворах (до 6.0 ммоль/л) сорбент “Термоксид-35” характеризуется более высокими показателями степени очистки раствора (до 98.7%) по сравнению с САК (до 82.0%). С увеличением концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в растворе выше 6.0 ммоль/л степень очистки раствора сорбентом САК выше, чем сорбентом “Термоксид-35”.

Установлено, что сложный ионный состав морской воды снижает максимальную сорбционную емкость  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по ионам цезия с 3.7 до 0.45 ммоль/г. Для САК рассчитана константа Ленгмюра  $K$ , которая равна 0.089 л/ммоль, а максимальная расчетная сорбционная емкость  $A_{\text{max}}$  составляет 1.0 ммоль/г. Найдено, что наибольшие значения степени извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  при различных соотношениях твердой и жидкой фаз имеет “Термоксид-35”.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и проекта № 18-3-026 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН “Дальний Восток” на 2018–2020 гг.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мясоедова Г.В., Никашина В.А.* Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 5. С. 55–63.
2. *Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A.* Efficient Removal of Cesium from Low-Level Radioactive Liquid Waste Using Natural and Impregnated Zeolite Minerals // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 416–422. doi 10.1016/j.jhazmat.2009.07.033
3. *Singh B.K., Tomar Radha, Kumar Sumit, Jain Aishwarya, Tomar B.S., Manchanda V.K.* Sorption of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  and  $^{154}\text{Eu}$  by Synthesized Sodium Aluminosilicate (Na-AS) // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771–776. doi 10.1016/j.jhazmat.2010.02.007
4. *El-Naggar I.M., Mowafy E.A., El-Aryan Y.F., Abd El-Wahed M.G.* Sorption Mechanism for  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  on Amorphous Zirconium Silicate as Cation Exchanger // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 741–747. doi 10.1016/j.ssi.2007.03.009
5. *El-Naggar I.M., Ibrahim G.M., El-Kady E.A.* Aqueous-Phase Sorption Behaviors of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  Ions on Some Composite Ion Exchangers // Adv. Chem. Eng. Sci. 2012. V. 2. P. 180–186. doi 10.4236/aces.2012.21021
6. *Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M.* Cesium Sorption Reversibility and Kinetics on Illite, Montmorillonite, and Kaolinite // Sci. Total. Environ. 2018. V. 610–611. P. 511–520. doi 10.1016/j.scitotenv.2017.08.122
7. *Lee N.K., Khalid H.R., Lee H.K.* Adsorption Characteristics of Cesium onto Mesoporous Geopolymers Containing Nanocrystalline Zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 242. P. 238–244. doi.org/ doi 10.1016/j.micromeso.2017.01.030
8. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г.* Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185–192.
9. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б.* Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518–523.
10. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Азарова Ю.А., Сомова С.Н., Перфильев А.В.* Состав, структура и сорбционные свойства наноструктурированных алюмосиликатов // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2–8.
11. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 175 с.