

**Մ.Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Գ.Յ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ն.Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա.Թ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ  
ՀԱՆՔԱՅՆԱՑՎԱԾ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՑԵԶԻՈՒՄԻ ԵՎ ՍՏՐՈՆՑԻՈՒՄԻ ՍՈՐԲՑԻԱՅԻ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ուսումնասիրվել է ցեզիումի և ստրոնցիումի սորբցիան բենտոնիտով և բենտոնիտը պղնձի, նիկելի և ցիրկոնիումի ֆերոցիանիդներով մոդիֆիկացված կոմպոզիցիոն սորբենտներով: Հաստատվել է, որ սինթեզված սորբենտները ցեզիումի և ստրոնցիումի նկատմամբ ցուցաբերում են ընտրողական սորբցիոն հատկություն, որը հնարավորություն է տալիս կորզել ռադիոնուկլիդները հանքային նյութեր պարունակող ջրերից:

**Առանցքային բառեր.** բենտոնիտ, ֆերոցիանիդ, սորբենտ, մոդիֆիկացիա:

Վերջին ժամանակաշրջանում կարևոր հիմնախնդիրներից մեկը հեղուկ ռադիոակտիվ թափոնների ապակտիվացումն է, որի լուծման հուսալի գրավականը ռադիոակտիվ իզոտոպների փոքր ծավալներում կոնցենտրացման և տեղայնացման մեթոդների մշակումն է:

Ներկա փուլում համաշխարհային պրակտիկայում ռադիոակտիվ թափոնների ապակտիվացումը իրականացվում է տարբեր մեթոդներով, որոնցից լայն կիրառություն են ստացել երկարակյաց իզոտոպների՝ <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr ընտրողական կորզման բարձր էֆեկտիվություն ապահովող ինչպես բնական սորբենտներով (հանքանյութեր՝ ցեոլիտներ, կավեր, բենտոնիտներ, ապարներ և այլն), այնպես էլ արհեստական իոնափոխանակային խեժերով սորբային մեթոդները:

Սակայն մաքրման, տեղայնացման մատչելի տեխնոլոգիաների մշակման խնդիրը դեռևս մնում է հիմնահարցերից մեկը: Դա պայմանավորված է ռադիոակտիվ նյութերի կիրառմամբ արդյունաբերական տարբեր ճյուղերի զարգացմանը զուգահեռ որոշակի հարցապնդումների ծագմամբ, որոնք հայտնի մեթոդներով հաճախ հնարավոր չէ լուծել:

Օրգանական իոնիտներն ունեն որոշակի թերություններ, որոնցից հիմնականը փոքր կայունությունն է ճառագայթների նկատմամբ, հետևաբար դրանց կիրառությունը ապակտիվացման գործընթացում որոշ դեպքերում արդյունավետ չէ:

Անօրգանական իոնափոխանակիչները տարբերվում են իրենց բարձր ջերմակայունությամբ, մեխանիկական ամրությամբ, ռադիացիոն կայունությամբ և որոշ ֆիզիկաքիմիական հատկություններով: Սակայն արդյունաբերության տարբեր ոլորտներում ռադիոակտիվ հումքերի կիրառումը առաջացնում է խնդիրներ, որոնց լուծումը բնական իոնափոխանակային սորբենտների կիրառմամբ հաճախ հնարավոր չէ իրականացնել: Դա պայմանավորված է այդ սորբենտների մակերեսների անհամասեռությամբ և բազմաբնույթ հատկություններով: Ուստի նուկլիդներից ջրամաքրման հեռանկարային ուղղություններից մեկը բնական ծագում ունեցող նյութերի մակերևույթների մոդիֆիկացման ճանապարհով ավելի կայուն և արդյունավետ սորբենտների ստացումն է՝ նպատակ ունենալով բարձրացնելու կորզման ընտրողականությունը և սորբցիոն տարողությունը: Որպես հանքային կրիչ կարող են օգտագործվել տարբեր անօրգանական սորբենտներ, մասնավորապես, ալյումոսիլիկատ և այն մոդիֆիկացնել ռադիոնուկլիդների նկատմամբ ընտրողական սորբցիոն հատկություն ցուցաբերող անօրգանական աղերով:

Աշխատանքի նպատակն է՝ ուսումնասիրել ստատիկ պայմաններում լուծույթներից ցեզիումի և ստրոնցիումի կորզման ընտրողականությունը ծանր մետաղների (Cu, Ni, Zr) ֆերոցիանիդներով մոդիֆիկացված բենտոնիտով:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ. Ֆերոցիանիդային մոդիֆիկացումը իրականացվել է իոնափոխանակային հաջորդական ամրացման մեխանիզմով [1]: Օգտագործվել է ՀՀ Իջևանի տարածքում առկա բենտոնիտի 40...80 մկմ ֆրակցիան, մշակվել է  $K_4[Fe(CN)_6]$ -ի 10%-ոց ջրային լուծույթով, այնուհետև պղնձի, նիկելի և ցիրկոնիումի աղերի 15%-ոց ջրային լուծույթներով առանձին-առանձին: Ստացված կոմպոզիցիոն սորբենտները լվացվել են թորած ջրով և չորացվել սենյակային ջերմաստիճանում: Ցեզիումի և ստրոնցիումի սորբցիան իրականացվել է ստատիկ պայմաններում ցեզիումի և ստրոնցիումի մոդելային լուծույթներից (ելային կոնցենտրացիաները 0,01 մոլ/լ): Որպես ընտրողականության չափանիշ ընտրվել են բաշխման գործակցի՝  $K_d$ -ի մեծությունները:

Սորբենտների համեմատական փորձարկումների արդյունքների հիման վրա որոշված  $K_d$ -ի և կորզման աստիճանների (E,%) մեծությունները բերված են աղյուսակում:

*Աղյուսակ*

Կոմպոզիցիոն սորբենտներով ցեզիումի և ստրոնցիումի կորզման աստիճանների և բաշխման գործակցիցների մեծությունները

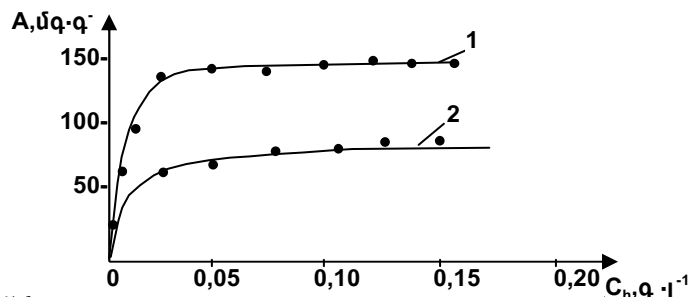
<i>Սորբենտ</i>	<i>Sr<sup>2+</sup></i>		<i>Cs<sup>+</sup></i>	
	<i>E, %</i>	<i>K<sub>d</sub>, մլ/գ</i>	<i>E, %</i>	<i>K<sub>d</sub>, մլ/գ</i>
Բենտոնիտ	70,8	$2,3 \cdot 10^2$	90,8	$3,5 \cdot 10^3$
Բենտոնիտ+ֆգCu	75,2	$2,9 \cdot 10^2$	99,5	$5,4 \cdot 10^3$
Բենտոնիտ+ֆգNi	69,8	$1,3 \cdot 10^2$	97,5	$2,2 \cdot 10^3$
Բենտոնիտ+ֆգZr	72,5	$2,5 \cdot 10^2$	98,7	$4,2 \cdot 10^3$

Ը ստ փորձնական արդյունքների՝ ծանր մետաղների ֆերոցիանիդներով բենտոնիտով մոդիֆիկացումից ստացված սորբենտները ցուցաբերում են սորբցիոն տարբեր հատկություններ: Այսպես,  $Sr^{2+}$ -ի դեպքում բաշխման գործակցիցները և կորզման աստիճանները տարբեր սորբենտների կիրառման դեպքերում իրարից էապես չեն տարբերվում, այն դեպքում, երբ բենտոնիտի մոդիֆիկացումը նպաստում է ցեզիումի կորզման աստիճանի զգալի մեծացմանը: Ցեզիումի նկատմամբ այսպիսի առանձնահատկությունը ամենայն հավանականությամբ պայմանավորված է սինթեզված սորբենտների բաղադրության մեջ ցեզիումի նկատմամբ ընտրողականություն ցուցաբերող մետաղների ֆերոցիանիդների առկայությամբ [2,3]:

Բենտոնիտի մակերեսին ֆերոցիանիդների տեղադրմամբ սինթեզված սորբենտները կարելի է դիտարկել որպես նրբաթաղանթային, որը նկատելիորեն փոքրացնում է միայն առանձին վերցված ֆերոցիանիդներին բնորոշ դիֆուզիոն բարդությունները և զգալիորեն լավացնում սորբցիոն գործընթացի կինետիկական ցուցանիշները: Բենտոնիտի  $Sr^{2+}$ -ի ինչպես նաև այլ կատիոնների նկատմամբ լրիվ ծավալային տարողությունների մեծությունների համեմատությունից հետևում է, որ սինթեզի ընթացքում հանքանյութի միայն ավելի ակտիվ իոնափոխանակային կենտրոններն են մասնակցում ֆերոցիանիդների կառուցվածքների ձևավորման գործընթացում: Մոդիֆիկացումից հետո կենտրոնների մնացած մասը կարող են կորզել ցեզիումի և

ստրոնցիումի իոնները, սակայն դա չի առաջացնում կորզման աստիճանի զգալի փոփոխություն: Ընդ որում, սորբենտներում այդպիսի կենտրոնների բաժնի մեծացումով է պայմանավորված ստրոնցիումի նկատմամբ սորբենտների ընտրողականությունը:

Միջֆազային բաշխման ստատիկական վերլուծության համար կառուցվել են իզոթերմեր՝ ստրոնցիումի և ցեզիումի կլանման մեծության կախվածությունը սորբվող իոնների հավասարակշռային կոնցենտրացիայից հաստատուն ջերմաստիճանում ( $22^{\circ}\text{C}$ ): Իզոթերմերի կառուցման համար պատրաստվել են կատիոնների տարբեր կոնցենտրացիաներով մոդելային լուծույթներ: Սորբցիոն քանակները որոշելու համար վերցվել են այդ լուծույթներից 100-ական մլ փորձալուծույթներ, սորբենտների նմուշների զանգվածները՝ 1,0 գ, ֆազերի շփման ժամանակահատվածը՝ 30 րոպեից մինչև 24 ժամ: Որոշվել է, որ 24 ժամից հաստատվում է էմպիրիկ հավասարակշռություն, ուստի 24 ժամ տևողությամբ ընթացող սորբցիոն գործընթացից հետո որոշվել են լուծույթներում ցեզիումի և ստրոնցիումի մնացորդային հավասարակշռական կոնցենտրացիաները: Նկ. 1-ում բերված են ամենամեծ կորզման հասկություն ցուցաբերած սորբենտով՝ բենտոնիտը մոդիֆիկացված պղնձի ֆերոցիանիդով, ցեզիումի և ստրոնցիումի սորբցիայի իզոթերմերը:



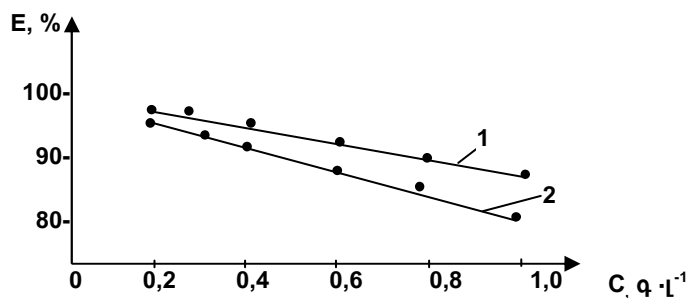
Նկ. 1. Ցեզիումի (1) և ստրոնցիումի (2) կատիոնների սորբցիայի իզոթերմերը: Սորբենտը՝ պղնձի ֆերոցիանիդով մոդիֆիկացված բենտոնիտ,  $t=22^{\circ}\text{C}$

Ըստ ստացված արդյունքների վերլուծության՝ հավասարակշռային փոքր կոնցենտրացիաների միջակայքում իզոթերմերի վրա դիտվում է կտրուկ փոփոխություն, որին հաջորդում է հազեցման սահմանը, որը հնարավորություն է տալիս որոշել սորբենտի ստատիկ տարողությունը ընտրված պայմաններում: Սորբենտով կլանված կատիոնների՝ ցեզիումի և ստրոնցիումի քանակները օրինաչափորեն մեծանում են ելային մոդելային լուծույթների կոնցենտրացիաների փոփոխությունից և այնուհետև մնում են անփոփոխ, որը պայմանավորված է թաղանթի շերտով կատիոնների դիֆուզիոն դժվարություններով: Իրականում հեղուկ միջավայրից միկրոբաղադրամասերի կորզման գործընթացի վրա ազդում են տարբեր գործոններ. սորբենտի քիմիական կառուցվածքի առանձնահատկություններով պայմանավորված տարբեր ակտիվությամբ կենտրոնների առկայությունը, լուծույթից տարբեր սորբվող միկրոտարբերի անհամաչափ կորզումը, որը կախված է սորբենտի մակերեսի հետ նրանց փոխազդեցության էներգիաների փոփոխությունից՝ պայմանավորված հետևյալ երկու չափանիշներով: Առաջինը՝ դա սորբենտի միավոր ակտիվ մակերեսի պոտենցիալ էներգիան է, երկրորդ՝ լուծույթում, օրինակ միկրոտարբի (ցեզիումի) պոտենցիալ էներգիայի փոփոխությունն է լուծույթում նրա կոնցենտրացիայից կախված: Ընդ որում, իոնների մի մասը կարող է ունենալ փոքր էներգիա, ըստ որի փոխանակման գործընթացը չի կարող կատարվել: Իրականում,

համաձայն սորբցիայի կորզման աստիճանի մեծության, միայն պղնձի ֆերոցիանիդով մոդիֆիկացված սորբենտն է ապահովում ցեզիումի իոնների լրիվ կորզումը:

Մեր կողմից ուսումնասիրվել է նաև ցեզիումի և ստրոնցիումի կորզման ընտրողականության կախվածությունը աղային ֆոնի կոնցենտրացիայից: Այս խնդրի վերլուծությունը կարևոր է, քանի որ բարդ բաղադրությամբ լուծույթներից, որոնք պարունակում են ցեզիումի և ստրոնցիումի համապատասխան կոնցենտրացիաներին մագնեզիումի, կալցիումի, նատրիումի գերազանցող քանակներ, ցեզիումի և ստրոնցիումի կորզումը հնարավոր է միայն ընտրողական հատկությամբ սորբենտների կիրառմամբ:

Ուսումնասիրվել են սինթեզված կոմպոզիցիոն սորբենտների նկատմամբ ցեզիումի և ստրոնցիումի սորբցիոն հատկությունները վերը նշված կատիոնների և քլորիդային անիոնների  $Na:Ca:Mg:Cl=1:5:5:15$  զանգվածային հարաբերությամբ աղային ֆոնի ներկայությամբ: Աղային ֆոնի իոնների զուգարային պարունակությունը տատանվել է մինչև  $1 \text{ գ/լ}$ : Փորձարկումների արդյունքում հաստատվել է, որ լուծույթներում աղապարունակությունը մինչև  $0,2 \text{ գ/լ}$  փոփոխության դեպքում այս սորբենտներով ցեզիումի և ստրոնցիումի կորզման աստիճանը գործնականում չի փոխվում, մինչդեռ աղային ֆոնի մինչև  $1 \text{ գ/լ}$  կոնցենտրացիայի փոփոխությունից կորզման աստիճանները նվազում են: Փորձարկվող սորբենտներից պղնձի և ցիրկոնիումի ֆերոցիանիդային նմուշները ֆոնի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից ավելի քիչ զգայուն են: Այսպես, ցեզիումի կորզման աստիճանը, նշված սորբենտներով աղապարունակությունից կախված, փոքրանում է  $\sim 10...15 \%$ -ով: Փորձնական արդյունքները բերված են նկ. 2-ում կորերի տեսքով:



Նկ. 2. Աղային ֆոնի կոնցենտրացիայից ( $C, \text{գ գլ}^{-1}$ ) ցեզիումի կորզման աստիճանի ( $E, \%$ ) կախվածությունը: 1. բենտոնիտ  $+Cu^{2+}$ ; 2. բենտոնիտ  $+Zr^{2+}$

Աղապարունակության զգալի ազդեցությունը դիտարկվել է բենտոնիտը նիկելի ֆերոցիանիդով մոդիֆիկացված սորբենտի դեպքում՝ ցեզիումի կորզման աստիճանը փոքրանում է  $\sim 30\%$ -ով:

Ստացված արդյունքներից հետևում է, որ ցեզիումի և ստրոնցիումի նկատմամբ բնական այլոմոսիլիկատի ցուցաբերող սորբցիոն ունակության մեծացման ուղիներից մեկը նրա մոդիֆիկացումն է ծանր մետաղների ֆերոցիանիդներով: Կոմպոզիցիոն նյութերի սինթեզը հնարավորություն է տալիս ստանալ հանքանյութեր պարունակող ջրերից ռադիոնուկլիդների կորզման ընտրողական հատկություններով օժտված սորբենտներ:

## ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. А.с. 1115792 СССР, МКИ В 01J20/00. Способ получения композиционного ферроцианидного сорбента.
2. **Таканаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.А.** и др. Химия ферроцианидов. - М.: Наука 1971. - 320 с.
3. **Панасюгин А.С., Радько А.И.** и др. Ионообменные свойства клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом сурьмы// Прикладная химия. -М., 1995. -Том 18, N12. -С. 2054-2056.

ՀՊ&Հ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 07.02.2009.

**М. А. СИРАКАНЯН, Г.Ц. ВАРДЕРЕСЯН, Н.К. ГАСПАРЯН, А.Т. ТОРОСЯН**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Изучено сорбционное поведение природного и модифицированного ферроцианидами тяжелых металлов бентонита по отношению к цезию и стронцию. Установлено, что синтезированные композиционные сорбенты проявляют селективные сорбционные свойства, что дает возможность осуществить извлечение радионуклидов из высокоминерализованных вод.

**Ключевые слова:** бентонит, ферроцианид, сорбент, модификация.

**M.A. SIRAKANYAN, G.C. VARDERESYAN, N.K. GASPARYAN, A.T. TOROSYAN**

### **CESIUM AND STRONTIUM IONS SORPTION INVESTIGATION FROM THE MINERALIZED AQUEOUS SOLUTION**

The sorption behaviour of natural bentonite and heavy ferrocyanide metals is investigated in accordance with modified composite sorbents. It is approved that synthesized composite sorbents display selective sorption specifications to cesium and strontium, giving us an opportunity to generate radionucleoids from highwaters minerals.

**Keywords:** bentonite, ferrocyanide, sorbent, modification.