



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B09C 1/00 (2023.08); G21F 9/12 (2023.08); A01B 79/00 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023103103, 13.02.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.02.2023Дата регистрации:  
01.02.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.02.2023

(45) Опубликовано: 01.02.2024 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Воронина Анна Владимировна (RU),  
Байгимирова Марина Олеговна (RU),  
Семенищев Владимир Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: Блинова Марина Олеговна.  
Ферроцианидные сорбенты на основе  
природных алюмосиликатов для  
реабилитации радиоактивно-загрязненных  
территорий: дис.канд. хим. наук : 05.17.02 /  
М.О. Блинова ; Екатеринбург, 2017. - с. 35-38,  
с. 46-47, с. 103-104, с. 112-119, Приложение Б,  
Д. RU 2013913 C1, 15.06.1994. RU 2088064 C1,  
27.08.1997. JP 2014181971 A, (см. прод.)

## (54) СПОСОБ РЕАБИЛИТАЦИИ РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВ

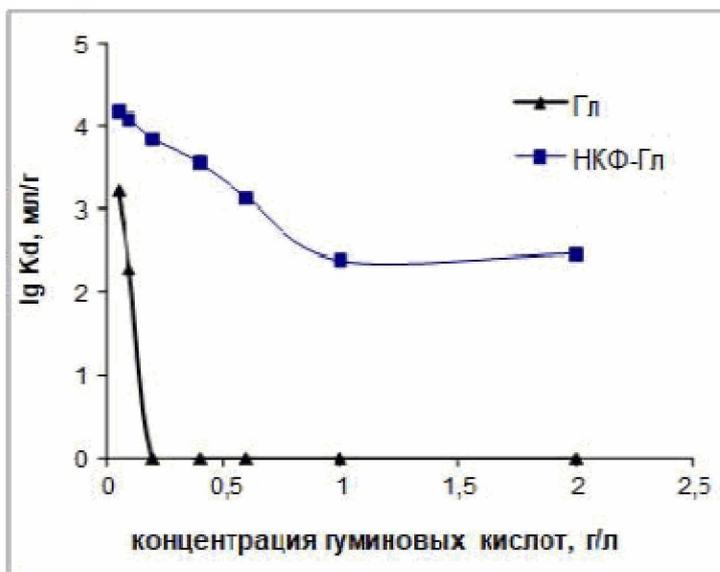
(57) Реферат:

Изобретение относится к реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв с целью снижения миграции радионуклидов на радиоактивно-загрязнённых территориях, а также введения радиоактивно-загрязнённых почв в сельскохозяйственное использование и получения чистой сельскохозяйственной продукции. Способ позволяет иммобилизовать радионуклиды в экологически безопасном сорбенте, снижать миграцию радионуклидов цезия, стронция, кобальта, урана, плутония с грунтовыми водами, уменьшать переход радионуклидов цезия, стронция в сельскохозяйственные растения. Способ реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв включает внесение в почву сорбента, в качестве которого в сельскохозяйственную почву вносят ферроцианид

никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата или ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита фракционного состава 0,2-0,4 мм в количестве 3% масс. к количеству реабилитируемой почвы или 1 кг/м<sup>2</sup>. Сорбент вносят при вспашке и оставляют в почве. Однократно после посадки растений при поливе вносят KCl в концентрации 0,7 г/л. Техническим результатом изобретения является повышение эффективности реабилитации почвы при снижении расхода сорбента, извлечение более широкого перечня радионуклидов (цезия, стронция, кобальта, урана, плутония) за счёт применения комплексных сорбентов, снижение перехода радионуклидов цезия и стронция из почвы в сельскохозяйственные растения, иммобилизация радионуклидов в сорбенте и

снижение их обратной десорбции, отсутствие необходимости удаления сорбента из почвы и его утилизации как радиоактивного отхода, что

упрощает процесс реабилитации. 6 ил., 3 табл., 5 пр.



Фиг. 4

(56) (продолжение):  
29.09.2014. WO 0035609 A2, 22.06.2000.

RU 2812709 C1

RU 2812709 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B09C 1/00* (2006.01)*G21F 9/12* (2006.01)*A01B 79/00* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

*B09C 1/00* (2023.08); *G21F 9/12* (2023.08); *A01B 79/00* (2023.08)

(21)(22) Application: 2023103103, 13.02.2023

(24) Effective date for property rights:  
13.02.2023Registration date:  
01.02.2024

Priority:

(22) Date of filing: 13.02.2023

(45) Date of publication: 01.02.2024 Bull. № 4

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr  
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Voronina Anna Vladimirovna (RU),  
Baitimirova Marina Olegovna (RU),  
Semenishchev Vladimir Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)

## (54) METHOD FOR REHABILITATION OF RADIOACTIVELY CONTAMINATED SOILS

(57) Abstract:

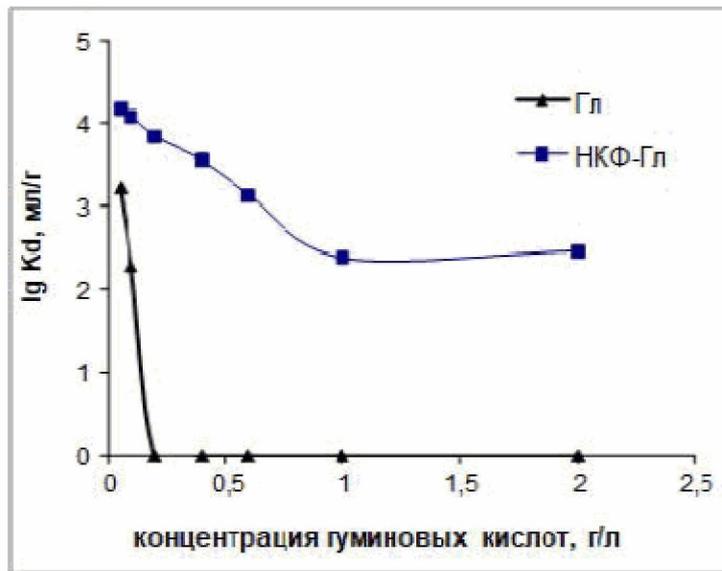
FIELD: land reclamation.

SUBSTANCE: invention relates to rehabilitation of radioactively contaminated soils in order to reduce migration of radionuclides in radioactively contaminated areas, as well as introduction of radioactively contaminated soils into agricultural use and obtaining clean agricultural products. The method makes it possible to immobilize radionuclides in an environmentally friendly sorbent, reduce migration of caesium, strontium, cobalt, uranium, plutonium radionuclides with groundwater, and reduce transfer of caesium and strontium radionuclides into agricultural plants. A method for rehabilitating radioactively contaminated soils involves adding a sorbent to the soil, in which nickel-potassium ferrocyanide based on quartz-glaucanite concentrate or nickel-potassium ferrocyanide based on clinoptilolite with a fractional composition of

0.2-0.4 mm are added at the amount of 3 wt.% of the amount of soil to be rehabilitated or 1 kg/m<sup>2</sup>. The sorbent is applied during ploughing and left in the soil. Once, after planting, KCl is added during watering at a concentration of 0.7 g/L.

EFFECT: improved efficiency of soil rehabilitation while reducing sorbent consumption, extraction of a wider range of radionuclides (caesium, strontium, cobalt, uranium, plutonium) through the use of complex sorbents, reduction of transfer of caesium and strontium radionuclides from soil to agricultural plants, immobilization of radionuclides in the sorbent and reduction of their reverse desorption, no need to remove the sorbent from the soil and to dispose of it as a radioactive waste, which simplifies the rehabilitation process.

1 cl, 6 dwg, 3 tbl, 5 ex



Фиг. 4

Изобретение относится к реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв с целью снижения миграции радионуклидов на радиоактивно-загрязнённых территориях, а также введения радиоактивно-загрязнённых почв в сельскохозяйственное использование и получения чистой сельскохозяйственной продукции. Способ позволяет

5 иммобилизовать радионуклиды в экологически безопасном сорбенте, снижать миграцию радионуклидов цезия, стронция, кобальта, урана, плутония с грунтовыми водами, уменьшать переход радионуклидов цезия, стронция в сельскохозяйственные растения.

В литературе описаны способы реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв путём внесения в почву сорбентов (гидролизного лигнина, сорбента, содержащего хвою, кору, опилки и/или лигнин, и/или бумажную пыль, и/или цеолит в смеси с живицей, композиции, состоящей из кремнеземистого сапропеля, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламмов, ферроцианидно-бентонитового сорбента на основе ферроцианидов меди и/или железа, клиноптилолита).

10

Известен способ реабилитации локальных участков с подзолистыми почвами, загрязненных тяжелыми естественными радионуклидами (пат RU 2317603 опубл. 20.02.2008), в частности, ураном, радием, торием, включает внесение в почву сорбента радионуклидов, взятого в эффективном количестве с учетом сорбционных характеристик и уровня загрязнения почвы. В качестве сорбента используют гидролизный лигнин

15

20 древесины - отход гидролизного производства лесопромышленного комплекса, сорбент перед внесением в почву упаковывают в мягкую тару в виде мешочков, выполненных из полипропиленового полотна плотностью  $17 \text{ г/м}^2$ , упакованный сорбент закладывают в почву на глубину подпахотного слоя, дезактивацию почвы осуществляют иммобилизацией радионуклидов в сорбенте, извлечение проводят путем удаления

25 мешочков сорбента с иммобилизованными нуклидами из подпахотного слоя.

Недостатком способа реабилитации является извлечение из почвы только природных радионуклидов (урана, радия, тория), невозможность реабилитации почвы на больших площадях, а реабилитация только локальных участков, вследствие большого расход гидролизного лигнина по отношению к количеству реабилитируемой почвы и

30 необходимости извлечения мешочков сорбента с иммобилизованными радионуклидами.

Также известен способ очистки почвы от цезия-137 с использованием экстрагент-сорбента, содержащего хвою, кору, опилки и/или лигнин, и/или бумажную пыль, и/или цеолит в смеси с живицей, а также поверхностно-активное вещество (патент РФ 2080668, опубл. 27.05.1997).

35

Недостатком способа является возможность очистки почвы только от цезия-137, процесс получения отдельных компонентов сорбента (живица, хвойная мука) трудоемкий и поэтому экстрагент-сорбент чрезвычайно дорог, для оценки степени вымывания цезия-137 почва обрабатывается 0,05 М серной кислотой и 0,1 М раствором NaOH, после чего почву нельзя использовать в сельскохозяйственных целях.

40

Известен способ снижения перехода радионуклидов цезия из почвы в сельскохозяйственные растения путём внесения в почву ферроцианидно-бентонитового сорбента - отхода процесса деметаллизации и осветления виноматериалов или сорбента, полученного из хлоридных травильных растворов (патент РФ 2013913, опубл. 15.06.1994). Сорбенты содержат 1-10 мас.% ферроцианидов меди и/или трехвалентного

45

железа. Сорбент вносят в

почву перед ее механической обработкой в количестве  $2-20 \text{ г/м}^2$  или при поливе в количестве  $0,05-5 \text{ г/м}^2$  в пересчёте на ферроцианидную композицию. Внесение сорбентов

снижает переход радиоцезия в растения в 2-30 раз.

Недостатками способа являются возможность снижения перехода в растения только радионуклидов цезия-137, не определено влияние калия при внесении удобрений на поглощение цезия-137 сорбентами. Коэффициенты распределения цезия, являющиеся критерием селективных свойств сорбентов приведены только в 1 моль/л растворе нитрата натрия, но с удобрениями вносятся калий, который оказывает более сильное конкурентное влияние при сорбции цезия-137 бентонитом и ферроцианидами, чем натрий. Не определена экологическая безопасность внесения сорбентов, вымываемость из мелкодисперсного сорбента меди и железа, возможность выноса мелкодисперсного сорбента при сельскохозяйственной деятельности, с потоками дождя и грунтовыми водами.

Известна композиция для реабилитации радиоактивно-загрязнённых цезием почв (ВУ 10909С1 от 28.02.2008) состоящая из кремнеземистого сапропеля (60-80%), нейтрализованного гидролизного лигнина (10-20%) и глинисто-солевых шламов (10-20%). Композиция позволяет сорбировать и связать цезий с целью реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв. Потенциал связывания радиоцезия композицией составляет 1375-1560 ммоль/кг, степени десорбции цезия раствором 0,1 М КСl 15,8-24,2%.

Недостатком применения композиции для реабилитации почв является возможность реабилитации почв, загрязнённых только радионуклидами цезия, низкий потенциал связывания радиоцезия  $8,75 \cdot 10^2 - 1,56 \cdot 10^3$  ммоль/кг, сопоставимый с потенциалом связывания цезия почвами  $2 \cdot 10^2 - 3,4 \cdot 10^3$  ммоль/кг [Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигарева Т.Л. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению. Рос. хим. журнал. 2005. Т. XLIX, 3. С. 26-34.], высокая степень десорбции цезия раствором КСl, что ограничивает возможность применения композиции совместно с удобрениями.

Наиболее близким по технической сути является способ реабилитации почв путём внесения дробленого клиноптилолита фракционного состава 5-30 мм из расчета до 30 % к количеству реабилитируемой почвы. Клиноптилолит связывает в своей структуре радионуклиды, которые затем из почвы удаляют просеиванием. Количество вносимого в почву клиноптилолита зависит от физико-механического состава реабилитируемой почвы и ее площади. (пат. РФ №2064748, опубл. 10.08.1996). Клиноптилолит из почвы за один сезон извлекает почти 100% радионуклидов стронция-90,89, 38% цезия-137 и др. радионуклидов. При увеличении соотношения сорбент: почва до 60 % из почвы помимо стронция-90,89 полностью извлекается уран-235, а при увеличении соотношения сорбент: почва до 80 % достигается полное удаление из почвы стронция-90,89, урана-235, плутония-239 и цезия-137.

К недостаткам ближайшего аналога (прототипа) относятся низкая эффективность реабилитации почв при большом расходе клиноптилолита 30-80% от количества реабилитируемой почвы вследствие низкой сорбционной способности клиноптилолита, необходимость извлечения сорбента из почвы вследствие обратимости сорбции радионуклидов, трудоемкость извлечения сорбента из почвы просеиванием и невозможность организации просеивания сорбента на больших участках и сельскохозяйственных полях, образование при реабилитации радиоактивных отходов. Клиноптилолит обладает низкими коэффициентами распределения радионуклидов, низким потенциалом связывания радиоцезия, на сорбцию радионуклидов влияют концентрации макрокомпонентов почвенных растворов и гуминовых веществ. Клиноптилолит сорбирует радионуклиды обратимо, что будет приводить в их обратному

выщелачиванию из почвы водными растворами (при дожде, поливе или притоке грунтовых вод), вследствие чего требуется извлекать клиноптилолит из почвы. Извлечённый клиноптилолит, содержащий радионуклиды, требует утилизации как радиоактивный отход.

5 Задачей, на решение которой направлено изобретение, является повышение эффективности реабилитации почвы, возможность реабилитации почв на больших площадях, снижение перехода радионуклидов цезия и стронция из почвы в сельскохозяйственные растения, упрощение процесса реабилитации.

10 Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение эффективности реабилитации почвы при снижении расхода сорбента, извлечение более широкого перечня радионуклидов (цезия, стронция, кобальта, урана, плутония) за счёт применения комплексных сорбентов, снижение перехода радионуклидов цезия и стронция из почвы в сельскохозяйственные растения, иммобилизация радионуклидов в сорбенте и снижение их обратной десорбции, отсутствие необходимости удаления сорбента из

15 почвы и его утилизации как радиоактивного отхода, что упрощает процесс реабилитации.

Заявляемый технический результат достигается тем, что согласно изобретению, в почву с целью реабилитации вносят сорбент, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата или ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита, для снижения перехода

20 радионуклидов цезия и стронция в растения на сельскохозяйственных почвах используют сорбент и однократно при поливе растений раствор KCl, сорбент используют фракционного состава 0,2-0,4 мм, сорбента вносят 3% масс. к количеству реабилитируемой почвы (в пересчёте на воздушно-сухую почву) или  $1 \text{ кг/м}^2$ , сорбент вносят при вспашке и оставляют в почве.

25 При выборе сорбентов для реабилитации почв следует учитывать их специфичность к радионуклидам, обменную ёмкость, селективность в присутствии элементов-аналогов натрия, кальция, прочность удержания радионуклидов. Чем более высокими коэффициентами распределения радионуклидов обладает сорбент, тем более высоких степеней очистки почвенных растворов и почв от радионуклидов можно достичь.

30 Для реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв с целью снижения миграции радионуклидов и перехода в сельскохозяйственные растения в предлагаемом способе использованы ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита или на основе кварц-глауконитового концентрата, обладающие более высокими коэффициентами распределения и статической обменной ёмкостью поглощения радионуклидов, чем

35 природный клиноптилолит, другие природные сорбенты и используемые в других патентах композиции. Содержание фазы ферроцианида никеля-калия в сорбенте на основе клиноптилолита составляет 6-10% масс., на основе кварц-глауконитового концентрата - 3-6% масс. Введение фазы ферроцианида никеля-калия в клиноптилолит или кварц-глауконитовый концентрат повышает коэффициенты распределения

40 радионуклидов, статическую обменную ёмкость и потенциал связывания радиоцезия. При малом содержании ферроцианидной фазы коэффициенты распределения цезия ферроцианидом никеля-калия на основе клиноптилолита и на основе кварц-глауконитового концентрата составляют соответственно  $5,0 \cdot 10^5$  и  $1,3 \cdot 10^5$  мл/г, статические обменные ёмкости 500 и 220 мг/г. Сорбенты эффективно поглощают

45 стронций: коэффициенты распределения стронция составляют  $7,9 \cdot 10^3$  и  $1,3 \cdot 10^2$  мл/г, статические обменные ёмкости 560 и 37 мг/г. Кроме радионуклидов цезия и стронция сорбенты извлекают радионуклиды кобальта, урана, плутония.

В условиях присутствия в почвенных растворах высоких концентраций макрокомпонентов (катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) важное значение имеет сорбционная ёмкость используемого для реабилитации почв сорбента, особенно, если сорбция радионуклидов протекает не селективно. Наиболее сильное конкурентное влияние при сорбции цезия, чем натрий оказывает калий, поэтому присутствие калия в почвенных растворах будет снижать эффективность поглощения цезия сорбентами. Природные сорбенты, такие как клиноптилолит, глауконит снижают свою эффективность в присутствии калия в почвенных растворах, что будет ограничивать возможность применения калийных удобрений на почвах, реабилитированных с их использованием. Модифицированные ферроцианидом никеля-калия образцы клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата имеют на всём интервале концентраций калия в почвенном растворе более высокий коэффициент распределения цезия, чем природные клиноптилолит и глауконит (Фиг. 1 - Зависимости коэффициента распределения ( $K_d$ ) цезия глауконитом (Гл) и ферроцианидом никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата (НКФ-Гл) от концентрации калия в растворе; Коэффициент распределения цезия и концентрация калия представлены в десятичных логарифмах. Фиг. 2 - Зависимости коэффициента распределения ( $K_d$ ) цезия клиноптилолитом (Кл), и ферроцианидом никеля-калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл) от концентрации калия в растворе; коэффициент распределения цезия и концентрация калия представлены в десятичных логарифмах).

Одним из способов реабилитации почв, позволяющих снизить переход цезия в сельскохозяйственные растения является внесение калийных удобрений. Калий является необходимым элементом питания растений. Цезий и калий имеют схожие химические свойства, поэтому цезий проникает в клетки растений по тем же каналам, что и калий. При внесении калийных удобрений в реабилитируемую почву растения преимущественно поглощают калий, что позволяет снизить переход цезия в растения, но не более, чем в 1,5-2 раза [Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигарева Т.Л. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению. Рос. хим. журнал. 2005. Т. XLIX, 3. С. 26-34.]

Так как ферроцианидные сорбенты на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата обладают высокой селективностью в присутствии калия, то это позволяет использовать совместный эффект внесения ферроцианидных сорбентов на основе кварц-глауконитового концентрата или клиноптилолита и  $\text{KCl}$ , что приводит к снижению перехода радионуклидов цезия в сельскохозяйственные растения до 80 раз. В настоящее время в научной литературе отсутствуют сведения о возможности достижения такой эффективности проведения реабилитационных мероприятий на радиоактивно-загрязнённых  $^{137}\text{Cs}$  почвах.

Влияние при реабилитации оказывают содержащиеся в почве гуминовые вещества. При сорбции цезия природными клиноптилолитом и глауконитом происходит снижение коэффициента распределения цезия при увеличении концентрации гуминовых кислот в растворе (Фиг. 3 - Влияние концентрации гуминовых кислот в почвенном растворе на коэффициент распределения цезия клиноптилолитом (Кл) и ферроцианидом никеля-калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл). Фиг 4 - Влияние концентрации гуминовых кислот в почвенном растворе на коэффициент распределения цезия глауконитом (Гл) и ферроцианидом никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата (НКФ-Гл).). Образцы ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата в таких же условиях сохраняют коэффициенты

распределения цезия не менее  $5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$  мл/г. Поэтому ферроцианидные могут быть использованы для реабилитации даже высокогумусовых плодородных почв.

Более мелкий гранулометрический состав сорбента 0,2-0,4 мм, чем у прототипа, обеспечивает более равномерное распределение сорбента в слое почвы при вспашке и быстрое поглощение радионуклидов за счёт уменьшения вклада внутридиффузионной кинетики в процесс сорбции.

Отличием предложенного способа является прочная фиксация радионуклидов цезия ферроцианидами никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата в отличие от природных клиноптилолита и глауконита, а также рассмотренных в патентах композиций. Радионуклиды из них будут вымываться в почву при дожде и поливе, особенно при внесении минеральных удобрений, в то время как ферроцианидные сорбенты на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата обладают низкими степенями вымывания цезия.

Осуществление заявляемого способа и достигаемый технический результат подтверждается следующими примерами.

Пример 1.

Для определения сорбционных характеристик по отношению к радионуклидам цезия и стронция получали изотермы сорбции цезия и стронция образцами клиноптилолита, глауконита, ферроцианида никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата и клиноптилолита с гранулометрическим составом 0,2-0,4 мм из слабоминерализованной воды (жёсткость -  $2,6 \pm 0,1$  мг-экв/л, концентрация  $\text{Na}^+$  - 25,5 мг/л,  $\text{pH} = 7,8 \pm 0,2$ ). Время сорбции составляло 1 неделю. По изотермам рассчитывали коэффициенты распределения цезия и стронция, определяли статическую обменную ёмкость образцов сорбентов. Потенциал связывания радиоцезия RIP определяли по сорбции Cs-137 из раствора 0,1 моль/л  $\text{CaCl}_2$  с добавлением 0,0005 моль/л KCl и  $1 \cdot 10^4$  Бк/л радионуклида Cs-137. Сорбенты перед экспериментом выдерживали 1 сут в 0,1 моль/л растворе  $\text{CaCl}_2$  с добавлением 0,0005 моль/л KCl. Пробы раствора измеряли через 7 дней на УМФ-2000 и рассчитывали потенциал связывания радиоцезия по формуле:

$$\text{RIP} = K_d \cdot [\text{K}^+],$$

где  $K_d$  - коэффициент распределения Cs-137,

$[\text{K}^+]$  - исходная концентрация калия в растворе.

В таблице 1 приведены полученные сорбционные характеристики образцов сорбентов.

| Сорбент   | Цезий   |                                    |                  | Стронций                        |                                    |
|---|---|------------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|   | Коэффициент распределения, л/г  | Статическая обменная ёмкость, мг/г | RIP, ммоль/кг    | Коэффициент распределения, мл/г | Статическая обменная ёмкость, мг/г |
| Глауконит   | $1,3 \cdot 10^3$  | $15 \pm 4$                         | $8,6 \cdot 10^3$ | 79                              | $21 \pm 2$                         |
| Клиноптилолит   | $1,3 \cdot 10^4$  | $21 \pm 6$                         | $2,1 \cdot 10^3$ | $2,5 \cdot 10^3$                | $63 \pm 6$                         |
| Ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата | $1,3 \cdot 10^5$  | $220 \pm 23$                       | $6,1 \cdot 10^5$ | $1,3 \cdot 10^2$                | $37 \pm 4$                         |
| Ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита                   | $1,0 \cdot 10^7$ (концентрация цезия $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л);<br>$5,0 \cdot 10^5$ (концентрация цезия $\geq 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л) | $500 \pm 60$                       | $5,0 \cdot 10^6$ | $7,9 \cdot 10^3$                | $560 \pm 39$                       |

Полученные коэффициенты распределения радионуклидов цезия в 100 раз, а стронция

в 5-10 раз выше для образцов ферроцианидов никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата, чем для глауконита и природного клиноптилолита. Значительно выше статическая обменная ёмкость по цезию и стронцию у ферроцианидных сорбентов, что имеет важное значение при извлечении радионуклидов из почвенных растворов в условиях реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий. В почвенных растворах содержится в высокой концентрации кальций, оказывающий конкурентное влияние при сорбции стронция. Ферроцианиды никеля-калия на основе клиноптилолита или кварц-глауконитового концентрата обладают высокой селективностью сорбции и потенциалом связывания радиоцезия в присутствии калия  $5,0 \cdot 10^6$  и  $6,1 \cdot 10^5$  ммоль/кг (таблица 1 фигура 2). Потенциал связывания радиоцезия ферроцианидом никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата в 100 раз и на основе клиноптилолита в 1000 раз выше, чем у образцов глауконита и клиноптилолита, а также, чем у различных композиций, предлагаемыми для реабилитации в других описанных способах (ВУ 10909С1 от 28.02.2008, пат. РФ №206474, пат RU 2317603 и др.).

Пример 2. Сорбцию радионуклидов Со-60, урана, плутония образцами ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата исследовали из слабоминерализованной воды с жёсткостью  $4,5 \pm 0,5$  мг-экв/л, концентрация  $\text{Na}^+$  - 172 мг/л, рН= $8,5 \pm 0,2$  при соотношении объёма раствора к массе сорбента  $V/m = 100$  мл/50 мг. Коэффициенты распределения кобальта-60, урана и плутония представлены в таблице 2.

| Таблица 2.  |  |                  |                  |
|---|--|------------------|------------------|
| Сорбент   | Коэффициенты распределения радионуклидов, мл/г |                  |                  |
|   | Кобальт-60                                     | Уран             | Плутоний         |
| Ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата | $2,0 \cdot 10^3$                               | $1,4 \cdot 10^2$ | $6,4 \cdot 10^4$ |
| Ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита                   | $1,5 \cdot 10^3$                               | $1,0 \cdot 10^2$ | $5,8 \cdot 10^4$ |

Миграция радионуклидов происходит с дождевыми и грунтовыми водами. Поглощение радионуклидов растениями из почвенного раствора. Ферроцианиды никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата извлекают радионуклиды кобальт-60, уран, плутоний из водных растворов с коэффициентами распределения от  $1,0 \cdot 10^2$  мл/г для урана до  $6,4 \cdot 10^4$  мл/г для плутония, и в случае внесения сорбентов в почву будут извлекать их из почвенных растворов, препятствовать миграции радионуклидов и переходу радионуклидов в растения.

Пример 3. В условиях реабилитации почв может происходить не только поглощение радионуклидов сорбентами, но и их десорбция дождевыми и грунтовыми водами различной минерализации. Десорбцию накопленного в сорбентах цезия в условиях реабилитации почв исследовали по методике длительного выщелачивания за период 28 суток. К качеству раствора выщелачивания использовали дождевую, пресную воду с минерализацией 0,5 г/л и воду с минерализацией 1,5 г/л, а также «чистый» (не содержащий радионуклидов) почвенный раствор. Образцы насыщенных Cs-137 сорбентов с удельной активностью  $6 \cdot 10^5$  Бк/кг заливали 25 мл выщелачивающего раствора. Имитируя приток вод одного состава в почве, раствор меняли на новую порцию такого же состава через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток. В каждой порции раствора после контакта с сорбентом определяли содержание Cs-137. По полученным результатам рассчитывали суммарную степень выщелачивания цезия из сорбентов суммарно за 28

дней (таблица 3).

| Таблица 3.  |  |               |                                       |                               |
|---|--|---------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Сорбент   | Степени десорбции цезия из образцов сорбентов, % |               |                                       |                               |
|   | Почвенный раствор                                | Дождевая вода | Пресная вода с минерализацией 0,5 г/л | Вода с минерализацией 1,5 г/л |
| Клиноптилолит   | 11,3   | 4,4           | 6,5                                   | 24,7                          |
| Ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита                   | 4,0  | 0,6           | 1,6                                   | 2,0                           |
| Глауконит   | 34,5   | 28,8          | 41,6                                  | 63,4                          |
| Ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата | 14,4   | 6,6           | 14,6                                  | 1,5                           |

Клиноптилолит и глауконит имеют сорбционные центры разного типа, сорбция цезия на поверхностных ОН-группах происходит обратимо. В ферроцианидных сорбентах вместо ОН-групп на поверхности клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата привита высокоспецифичная к цезию фаза ферроцианида никеля-калия, необратимо сорбирующая цезий. Поэтому степени десорбции цезия из клиноптилолита и глауконита значительно выше, чем из ферроцианидных сорбентов на их основе. Степени десорбции цезия из клиноптилолита и глауконита зависят от минерализации воды, что обусловлено низкой селективностью сорбентов к цезию в присутствии элементов аналогов и конкурентным вытеснением цезия ионами натрия и калия. Самые высокие степени десорбции цезия характерны для глауконита и составляют до 63,4%. Выщелачивание цезия из ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита водами любой минерализации не превышает 4%, из ферроцианида никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата - 14,6%.

Пример 4. В условиях реабилитации радиоактивно-загрязнённых сельскохозяйственных почв определяли коэффициенты снижения перехода радионуклида Cs-137 из почвы в сельскохозяйственные растения. Для чего в дерново-подзолистую почву с удельной активностью  $6 \cdot 10^5$  Бк/кг, ёмкостью катионного обмена  $54,5 \pm 1,3$  мг-экв/100 г почвы и массовой долей органического вещества - 5,5 вносили сорбент с гранулометрическим составом 0,2-0,4 мм в массовом соотношении 0,1, 1 и 3% (на воздушно-сухую почву) и распределяли в почве перемешиванием. После чего высевали семена овса, поливали для сохранения постоянной влажности и выращивали овёс. Контрольный образец выращивали без добавления сорбента в почву. Через 21 день побеги овса срезали, высушивали в сушильном шкафу, усредняли и измеряли на гамма-бета спектрометре Атомтех АТ-1315. Коэффициенты снижения перехода Cs-137 из почвы в овес представлены на фиг. 5 (Зависимость коэффициента снижения перехода Cs-137 из почвы в овес от массового содержания сорбента в почве: клиноптилолит (Кл), ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл), глауконит (Гл), ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата (НКФ-Гл).).

Внесение в почву ферроцианидов никеля-калия на основе клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата позволяет значительно повысить эффективность реабилитации почв. Коэффициенты снижения перехода цезия в овёс в присутствии глауконита и клиноптилолита гораздо ниже, чем в присутствии модифицированных ферроцианидом никеля-калия образцов. Так, коэффициенты снижения перехода Cs-137 в овёс из радиоактивно-загрязнённой почвы при внесении 3% масс. глауконита составили  $2,4 \pm 0,1$ , ферроцианида никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата -  $19,1 \pm 0,8$ , клиноптилолита -  $5,7 \pm 0,6$  и ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита -  $28 \pm 4$ . Не высокие коэффициенты снижения перехода Cs-137 в овёс в присутствии природных алюмосиликатов связаны с их не достаточно высокой

специфичностью к цезию, конкурентным поглощением макрокомпонентов почвенных растворов и обратимостью сорбции цезия.

Пример 5. Для исследования возможности совместного применения сорбентов для реабилитации почв и калийных удобрений проводили серию экспериментов с добавлением KCl в имитат почвенного раствора при выращивании сельскохозяйственной культуры овёс. Имитат почвенного раствора представлял собой питательный раствор для гидропоники со смесью Кнопа и радионуклидом Cs-137 с удельной активностью  $10^4$  Бк/л. Химический состав смеси Кнопа г/л: Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 1,0; KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - 0,25; KCl - 0,125; MgSO<sub>4</sub> - 0,25. В питательные растворы вносили глауконит, клиноптилолит или ферроцианиды никеля-калия на их основе, после чего на подложку, опущенную в раствор, помещали семена овса. Выращенные побеги овса срезали через 21 день. Проводили пробоподготовку и определяли в побегах удельную активность цезия на гамма-бета спектрометре Атомтех АТ-1315. В качестве контрольных образцов использовали побеги овса, выращенные в идентичных условиях на растворах для гидропоники без добавления сорбентов. По полученным результатам рассчитывали коэффициент снижения перехода цезия в растения в присутствии в растворе сорбентов. Зависимость коэффициентов снижения перехода Cs-137 в овёс от концентрации калия в растворе представлена на фиг. 6 (Зависимость коэффициента снижения перехода Cs-137 в овёс от концентрации KCl при совместном внесении в почву KCl и клиноптилолита (Кл), ферроцианида никеля калия на основе клиноптилолита (НКФ-Кл), глауконита (Гл), ферроцианида никеля калия на основе кварц-глауконитового концентрата (НКФ-Гл)). Концентрация KCl «стандарт» соответствует концентрации калия в смеси для гидропоники 0,125 г/л или 0,0017 моль/л.

При добавлении в имитат почвенного раствора ферроцианидных сорбентов можно достичь более высоких коэффициентов снижения перехода Cs-137 в овёс по сравнению с природными. Коэффициенты снижения перехода составили при использовании ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита  $28 \pm 4$ , на основе кварц-глауконитового концентрата  $19 \pm 2$ , что согласуется с данными, полученными при выращивании овса на почвах. При совместном использовании ферроцианидных сорбентов и калийных удобрений происходит снижение перехода <sup>137</sup>Cs в овёс. Наиболее высокие коэффициенты снижения перехода цезия получены при внесении ферроцианида никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата совместно с KCl и составили  $80 \pm 15$ , для ферроцианида никеля-калия на основе клиноптилолита  $35 \pm 4$ . Связан такой стимулирующий эффект с тем, что ферроцианидные сорбенты обладают достаточно широким концентрационным интервалом селективности к цезию на фоне ионов K<sup>+</sup>, поэтому их сорбционная способность к цезию сохраняется неизменной. Поэтому снижение поглощения цезия овсом происходит за счёт совместного эффекта: поглощения цезия из почвенного раствора сорбентом и преимущественного поглощения калия растением вместо оставшегося в растворе цезия.

#### (57) Формула изобретения

Способ реабилитации радиоактивно-загрязненных почв, включающий внесение в почву сорбента, отличающий тем, что в качестве сорбента в сельскохозяйственную почву вносят ферроцианид никеля-калия на основе кварц-глауконитового концентрата или ферроцианид никеля-калия на основе клиноптилолита фракционного состава 0,2-0,4 мм в количестве 3% масс. к количеству реабилитируемой почвы или 1 кг/м<sup>2</sup>, сорбент вносят при вспашке и оставляют в почве, однократно после посадки растений при

поливе вносят КСІ в концентрации 0,7 г/л.

5

10

15

20

25

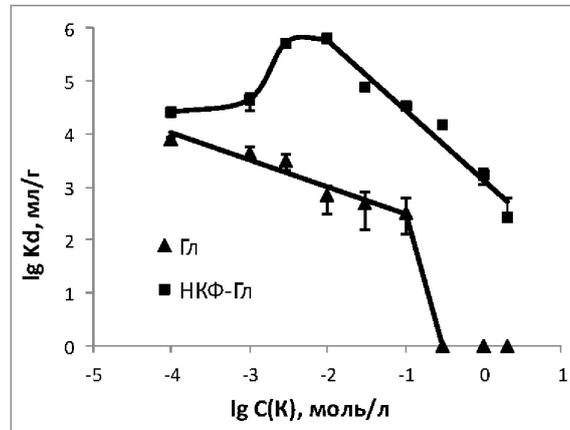
30

35

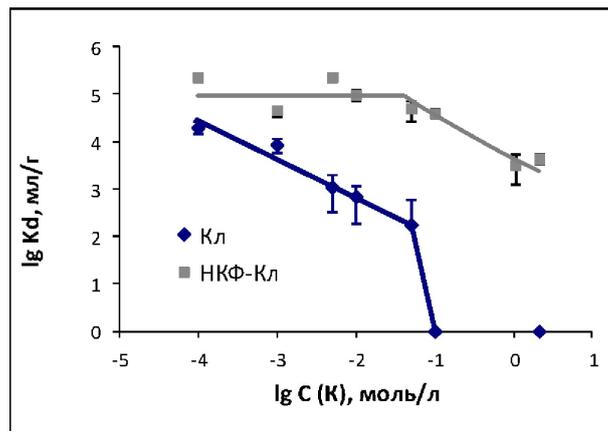
40

45

1

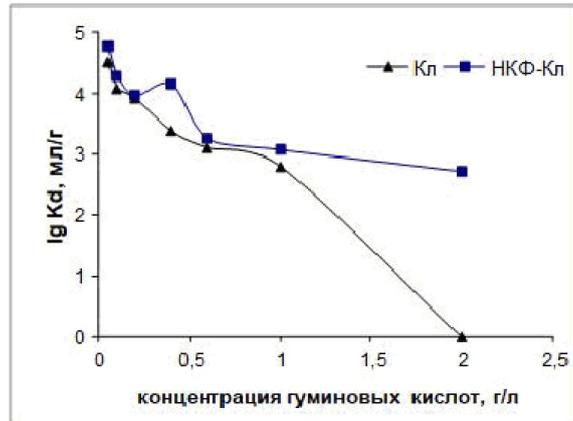


Фиг. 1

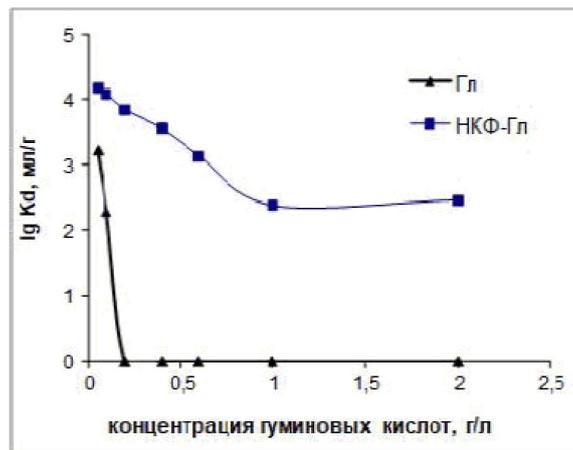


Фиг. 2

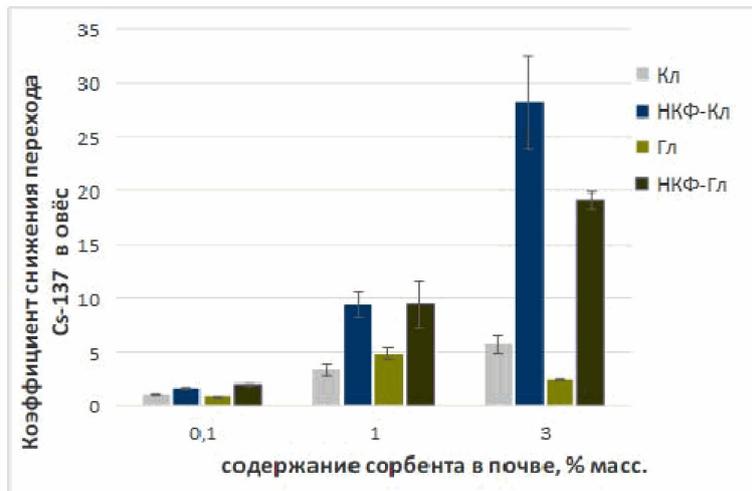
2



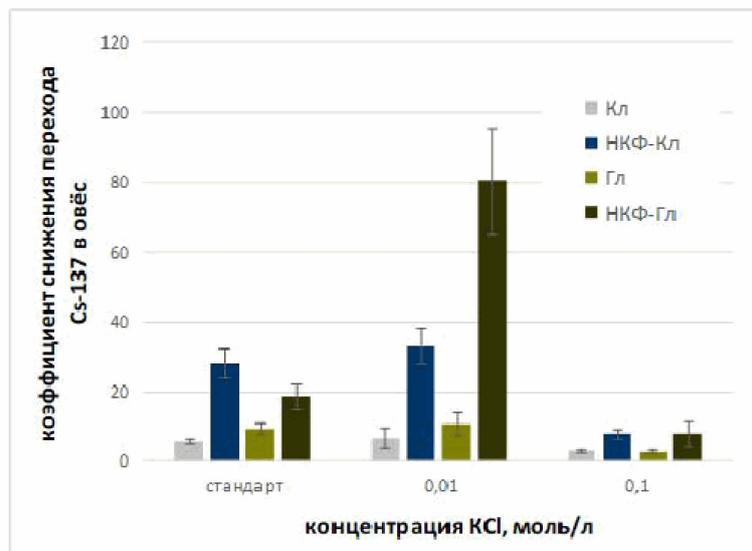
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6