

Б. Г. Шабалін¹, К. К. Ярошенко¹, І. Л. Колябіна^{1,2}

¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», просп. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

²Інститут геологічних наук НАН України, вул. О. Гончара, 55б, Київ, 01054, Україна

Дослідження кінетики сорбції ⁹⁰Sr і ¹³⁷Cs природним, кислотно- та лужно-модифікованим кліноптилолітами Сокирницького родовища

Ключові слова:

рідкі радіоактивні відходи,
сорбція,
цезій,
стронцій,
кліноптилоліт,
цеоліт.

Вибір і впровадження ефективної й екологічно безпечної технології очищення рідких радіоактивних відходів (РРВ) українських АЕС є актуальним, оскільки діюча на АЕС схема переробки РРВ має чимало суттєвих недоліків. Однією з таких технологій вважається сорбційно-осадова з використанням природних або модифікованих мінеральних сорбентів, зокрема цеолітів, які мають молекулярно-ситові та сорбційно-селективні властивості до низки радіонуклідів. У статті наведено результати дослідження сорбції ⁹⁰Sr і ¹³⁷Cs природним, кислотно- та лужно-модифікованим цеолітами Сокирницького родовища з модельних розчинів РРВ та визначено форми знаходження сорбованих радіонуклідів. Основним мінералом у складі цеолітових порід є кліноптилоліт — 70 ± 3 мас. % із домішками кварцу та слюди у кількостях ~ 12 та ≤ 3 % відповідно. Показано, що в процесі модифікації цеоліту відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вмісту катіонів у ґратці кліноптилоліту. Природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих кліноптилолітів, натрій модифікований цеоліт — натрій-калій-кальцієвих, а кислотно модифікований — калій-натрій-кальцієвих. Відношення Si/Al збільшується у ряду: цеоліт природний → цеоліт натрій модифікований → цеоліт кислотно-модифікований. Установлено, що модифікація кліноптилоліту натрієм не лише підвищує температурну стійкість, але й збільшує адсорбцію радіонуклідів ⁹⁰Sr і ¹³⁷Cs з модельних розчинів РРВ. Ізотерми іонного обміну показують, що селективність натрієвої форми кліноптилоліту щодо досліджуваних радіонуклідів є вищою, ніж селективність природного і кислотно-модифікованого кліноптилолітів. Максимальний ступінь сорбції ⁹⁰Sr природним цеолітом протягом експерименту (14 діб) становить 55 %, ¹³⁷Cs — 90 %, лужно-модифікованим для ⁹⁰Sr — 62,2 %, а ¹³⁷Cs — 98,78 %, кислотно-модифікованим ⁹⁰Sr — 18 %, а ¹³⁷Cs — 85 %. Аналіз отриманих результатів дає підстави рекомендувати цеоліт Сокирницького родовища і його натрієві форми як ефективні сорбенти радіонуклідів із РРВ у разі запровадження сорбційно-осадової технології.

Вступ

Розвиток атомної енергетики України є однією з основних складових сталого розвитку країни та її

енергонезалежності. Сьогодні проблеми поводження з радіоактивними відходами (РАВ) набули загальнодержавного значення і стали одними з головних факторів національної безпеки. Тому в період заго-

© Б. Г. Шабалін, К. К. Ярошенко, І. Л. Колябіна, 2020

стрення численних проблем та обмеженості коштів важливе місце посідає вибір ефективної та екологічно безпечної технології очищення великих об'ємів низької або середньої активності рідких радіоактивних відходів (РРВ) і переведення їх у форми, що відповідають критеріям довгострокового зберігання і захоронення у сховищах відповідного типу [1]. Одним із шляхів вибору такої технології є використання природних мінеральних сорбентів, зокрема цеолітів, які мають суттєві переваги перед природними глинистими сорбентами (вермікуліт і монтморилоніт) — високу кислотостійкість, стійкість до дії лугів, молекулярно-ситові властивості, значну механічну міцність [2], у тому числі під дією радіаційного опромінення. При опроміненні до 10^7 Гр не спостерігаються суттєві структурні зміни або зміни сорбційних властивостей кліноптилоліту [3]. Цеоліти мають також високу спорідненість до вилучення з водних розчинів радіоактивного цезію [4] і вважаються перспективним природним фільтрувальним матеріалом [5].

Для поліпшення сорбційних характеристик цеолітів (кліноптилолітів) використовують різні методи їхньої модифікації (активації): обробку розчинами кислот і лугів, солей, термообробку [6], гідротермальну модифікацію [7] та ін. Значна увага в цих дослідженнях приділяється хімічній модифікації природних кліноптилолітів розчинами кислот і лугів, передусім завдяки порівняній дешевизні реагентів і простоті обробки [8].

Наявність в Україні одного з найбільших у світі родовищ цеолітів (кліноптилолітів) — Сокирницького родовища (промислові запаси корисної копалини 18518,6 тис. т [9]), вміст якого в породі становить 65–96 %, обумовлює актуальність розробок на його основі ефективних сорбентів ^{137}Cs і ^{90}Sr — основних дозоутворюючих радіонуклідів практично всіх існуючих джерел утворення РРВ на АЕС із реакторами ВВЕР. У вітчизняній літературі описані дослідження природних цеолітів Сокирницького родовища і модифікованих форм для їхнього використання з метою очищення природних і стічних вод від аміаку, важких металів, природних радіонуклідів та інших речовин, водночас їхні сорбційні властивості щодо радіонуклідів, які містяться в РРВ, практично не досліджені.

Метою роботи є експериментальне дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs природним, кислотно-і лужно-модифікованим кліноптилолітами Сокирницького родовища з модельних розчинів РРВ та визначення форм знаходження сорбованих радіонуклідів.

Експериментальна частина

Вихідні зразки кліноптилоліту. Зразки туфової породи (цеолітів) відібрано на глибині 11–15 м (технологічний тип А, потужність 8,3–29,4 м) з видобувного кар'єру Сокирницького родовища, розробка якого проводиться ПрАТ «Закарпатнерудпром». Основні характеристики кліноптилоліту, який використовували у дослідженнях, відповідали ТУ У 08.1-00292540-001:2014 «Щебінь, пісок та борошно з природного цеоліту Сокирницького родовища». Зі зразків відбирали фракцію з величиною частинок до 0,25 мм, що призначена відповідно до вищезгаданих технічних умов для виробництва будівельних матеріалів (марка ПЦББ) та очищення контурної і ставкової води атомних реакторів (ПЦА). Фракцію промивали дистильованою водою від залишків пилويدної фракції з періодичним перемішуванням до повної прозорості відмивної води. Залишок відділяли та висушували до повітряно-сухого стану в ексикаторі. Іонообмінна ємність кліноптилоліту становить 1,23 мг-екв/г повітряно-сухого зразка, у тому числі за складом обмінного комплексу: K^+ — 0,02; Na^+ — 0,12; Ca^{2+} — 1,08 мг-екв/г. Максимальна сорбційна ємність по воді за різних відносних тисків водяного пару (P/Pз) становить 0,2–5,2; 0,4–5,6; 0,6–5,9; 0,8–6,3; 0,95–6,6 ммоль/г.

Кислотна і лужна модифікація кліноптилолітів. Модифікацію кліноптилоліту проведено таким чином:

1. Кислотна модифікація: реагент — 20 % HCl , час обробки — 2 год у режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої — 1 : 2. Зразки промивали дистильованою водою до від'ємної реакції на іони Cl^- і залишали у повітряно-сухому стані в ексикаторі.

2. Лужна модифікація: концентрація NaOH — 5,5 %, час активації — 2,75 год у режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої — 1 : 2. Зразки промивали дистильованою водою і залишали у повітряно-сухому стані в ексикаторі.

Модельний розчин РРВ. Приготовано модельний розчин неупарених РРВ зі складом: Na^+ — 4,6 г/дм³; VO_3^{3-} — 1,5 г/дм³; K^+ — 1 г/дм³; Cl^- — 3,5 г/дм³; NO_3^- — 1,6 г/дм³; SO_4^{2-} — 4 г/дм³; Co^{2+} — 36,5 мг/дм³; Mn^{2+} — 7 мг/дм³; Cs^+ — 45 мг/дм³; Sr^{2+} — 36 мг/дм³; Ca^{2+} — 0,8 мг/дм³; Fe^{3+} — 0,7 мг/дм³. До модельного розчину, крім стабільних ізотопів Sr та Cs , додавали мітку радіоактивних ізотопів ^{90}Sr та ^{137}Cs визначеної активності. Визначення активності ^{90}Sr та ^{137}Cs

у розчинах проводилися методом β -спектрометрії. Активність радіонуклідів: ^{90}Sr — $3,2 \cdot 10^4$ Бк/дм³; ^{137}Cs — $3,45 \cdot 10^4$ Бк/дм³. Загальна мінералізація розчину складає 17,6 г солей/дм³. рН розчину доводили до 11,5 за допомогою луку (NaOH).

Методи досліджень природного і модифікованих кліноптилолітів передбачали аналітичні та експериментальні дослідження з використанням сучасної контрольної-вимірювальної апаратури та методів дослідження речовини. Для обробки результатів досліджень використовували комп'ютерні технології.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) і електронно-дисперсійні спектри (ЕДС)

Дослідження проведено на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу зразків виконано за прискорювальної напруги 15 kV, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А та діаметра зонда 1–2 мкм. Як еталони використано чисті метали, мінерали, оксиди і фториди. Розрахунків концентрацій елементів здійснювали за методом ZAF-корекції.

Диференціально-термічний аналіз (ДТА). Термогравіметричний аналіз (ТГА) і диференційно скануючу калориметрію (ДСК) проведено на сумісному ТГА/ДСК/ДТА аналізаторі марки NETZSCH STA449F1 з програмною обробкою даних TA Instruments Universal V4.2E і можливістю проведення досліджень в атмосферах аргону і повітря. Маса зразків 0,2 г, швидкість нагріву 5 °С за хвилину, охолодження довільне, еталон Al_2O_3 . Діапазон вимірювання 20–1 000 °С. Точність визначення температури $\pm 0,1$ °С. Дані термічного аналізу порівнювали з еталонами кривих нагріву глинистих мінералів [10].

Рентгенофазовий аналіз (РФА). Зразки досліджено на рентгенівському дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (Японія). Дискретний режим зйомки, крок 0,02 град, експозиція в точці 1 с. Напруга на трубці 35 кВ, струм 30 мА. Ідентифікацію мінерального складу проводили відповідно до картотеки ASTM [11] і робіт [12, 13].

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС). Для отримання і дослідження спектрів застосовано метод ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR) на Спектрометрі VERTEX 70 з модулем одноразового НПВО Platinum АТР виробництва компанії Bruker, Німеччина. Програмне забезпечення OPUS65. Спектри

отримували в діапазоні довжин хвиль 400–4 500 см⁻¹ з точністю вимірювання 0,5 см⁻¹ і використанням бібліотеки ІЧ спектрів-еталонів.

Методика сорбційних досліджень

1. Підготовлено наважки по 0,25 г зразків сорбентів. Кожну наважку заливали 25 мл модельного розчину. Проби залишали протягом від 1 год до 14 діб з періодичним перемішуванням за температури 20 \pm 1 °С.

2. Після закінчення відповідного інтервалу часу розчини декантували, відбирали аліквоту 10 мл, випаровували до сухого залишку в тефлоновій чашці Петрі та проводили вимірювання залишкової активності ^{90}Sr та ^{137}Cs .

3. Після сорбції сорбент заливали 25 мл дистильованої води для визначення частки водорозчинної форми ^{90}Sr та ^{137}Cs та витримували в контакті впродовж 1 доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а сорбент заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (рН = 5) та витримували в контакті впродовж 1 доби для визначення частки обмінно-поглинутих ^{90}Sr та ^{137}Cs . Розчин знову декантували, а сорбент заливали 25 мл 0,1М розчину HNO_3 та витримували в контакті впродовж 1 доби для визначення частки кислоторозчинної форми сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs . Аналогічно до п. 2 у кожному фільтраті визначали ступінь десорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs , вимірюючи їхню активність у відповідних пробах [14].

Результати та їх обговорення

Цінність цеолітів зумовлена загальним для цих мінералів ажурним алюмокремнієвокисневим каркасом, що утворює систему порожнин і каналів, розмір вхідних вікон яких досить великий, щоб у них могли проникнути молекули та іони багатьох органічних і неорганічних сполук. Каркас має негативний заряд, і цей заряд компенсується переважно гідратованими катіонами лужних і лужноземельних металів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та молекулами води, які знаходяться в порах і пустотах каркасу і слабо пов'язані з ним. При цьому вказані гідратовані катіони посідають певні місця у структурі (рис. 1), яка має мікропори відповідного розміру та просторової орієнтації, а саме: 1) Na- і Ca-іони, локалізовані в 10-кратному кільці розміром 0,75×0,31 нм; 2) Na- і Ca-іони — у 8-кратному структурному кільці розміром 0,46×0,36 нм; 3) K-іони, локалізовані в 8-кратному вертикально-

му структурному кільці; 4) Mg-іони, локалізовані в 10-кратному структурному кільці та розташовані в центрі каналу [15]. За даними [16], гідратовані катіони Cs⁺ і K⁺ мають близькі діаметри — $\varnothing_{Cs^+} = 0,456$ нм і $\varnothing_{K^+} = 0,464$ нм, а для Ca²⁺ і Sr²⁺ вони практично однакові — 0,840 нм [17]. Катіони і молекули води можуть бути частково або повністю заміщені (видалені) шляхом іонного обміну і оборотно-дегідратовані без руйнування каркасу цеоліту, що є важливим фактором у процесах сорбції. В умовах сорбції цезію з водних розчинів, що містять іони Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, для кліноптилолітів буде істотно проявлятися конкуренція. У роботі [6] показано, що обмінними катіонами при сорбції цезію кліноптилолітом у більшому ступені є Ca²⁺, Mg²⁺ і Na⁺, ніж K⁺. Кліноптилоліт має високу селективність щодо цезію і стронцію порівняно з натрієм, кальцієм і магнієм, а селективна послідовність, отримана зі значень термодинамічних констант і стандартної вільної енергії, є такою [18]: Cs⁺ > K⁺ > Sr²⁺ ~ Ba²⁺ > Ca²⁺ >> Na⁺ > Li⁺ > Pb²⁺ > Ag⁺ > Cd²⁺ ~ Zn²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺.

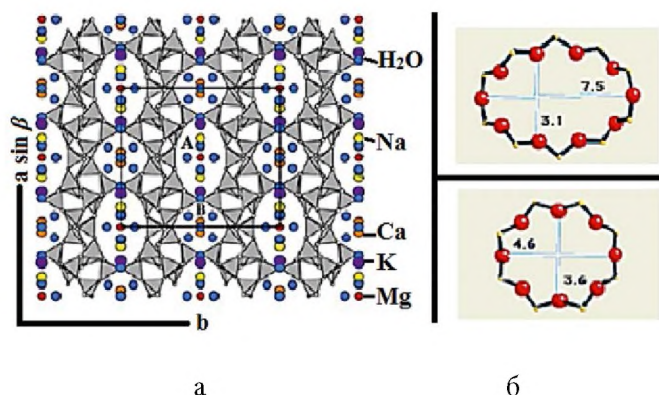


Рис. 1. Проекція фрагмента пористої кристалічної структури кліноптилоліту: а — фрагмент каркасу, б — канали, що утворені десятичленними і восьмичленними кільцями відповідно; а, б — осі [5]

При заміщенні Si на Al у тетраедрах і зменшенні Si/Al-відношення в структурі кліноптилоліту виникає спотворення його елементарної комірки, що призводить до погіршення його іонообмінних властивостей, і для їхнього покращання з метою використання кліноптилоліту як адсорбенту застосовують модифіковані кліноптилоліти [6].

На СЕМ-зображеннях кліноптилолітів (рис. 2) спостерігається шорстка поверхня, яка визначає можливість їх використання як сорбенту для видалення з водних розчинів різних токсичних компонентів, у тому числі завислих і колоїдних домішок.

Фото поверхні цеоліту показує наявність у його структурі вхідних «вікон», пор і каналів. Зразки не мають виражених тріщин на поверхні частинок, вони складені з напівпрозорих, ізометричних і відносно великих за розмірами кристалів (приблизно 250–300 нм), що мають пластинчасто-призматичну форму, характерну для низькокремнистих кліноптилолітів.

Основу мінералу складають кисень, кремній та алюміній. Також міститься незначна кількість лужних і лужноземельних металів та залізо. У процесі модифікації зразків відбувається реорганізація воднокатіонної підсистеми кліноптилоліту [19]. Відповідно відбувається переміщення катіонів, оточених молекулами води, при цьому змінюється і водний баланс. За даними ЕДС (табл. 1), відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вмісту катіонів у ґратці мінералу. Природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих (K > Ca > Na) кліноптилолітів. Лужно-модифікований цеоліт — до натрій-кальцій-калієвих (Na >> Ca ≈ K), при цьому збільшується вміст Na і Ca, зменшуються — K і Al у ґратці. Кислотно-модифікований цеоліт належить до калій-натрій-кальцієвих (K > Na > Ca), зменшуються кількість обмінних катіонів Na, Mg, Ca. Калій протоіонізується відносно слабо, також зменшується вміст Fe та Al у ґратці і збільшується відносна кількість Si. Співвідношення Si/Al збільшується у ряду: цеоліт природний (4,24) → цеоліт, модифікований NaOH (4,32) → цеоліт, модифікований HCl (6,37) (див табл. 1). Тобто за умов кислотної модифікації кліноптилоліт з низькокремнистого перетворюється у висококремнистий. Слід брати до уваги, що це співвідношення чисельно може дещо змінюватись через наявність у зразках кварцу і домішкових мінералів.

Таблиця 1. Відношення кремнію до алюмінію і частка атомів в обмінному катіонному комплексі кліноптилолітів

Зразок	Si/Al	K/Σ	Na/Σ	Ca/Σ
Цеоліт природний	4,24	0,46	0,22	0,32
Лужно-модифікований цеоліт	4,32	0,26	0,50	0,24
Кислотно-модифікований цеоліт	6,37	0,81	0,10	0,09

Примітка. Σ = K + Na + Ca.

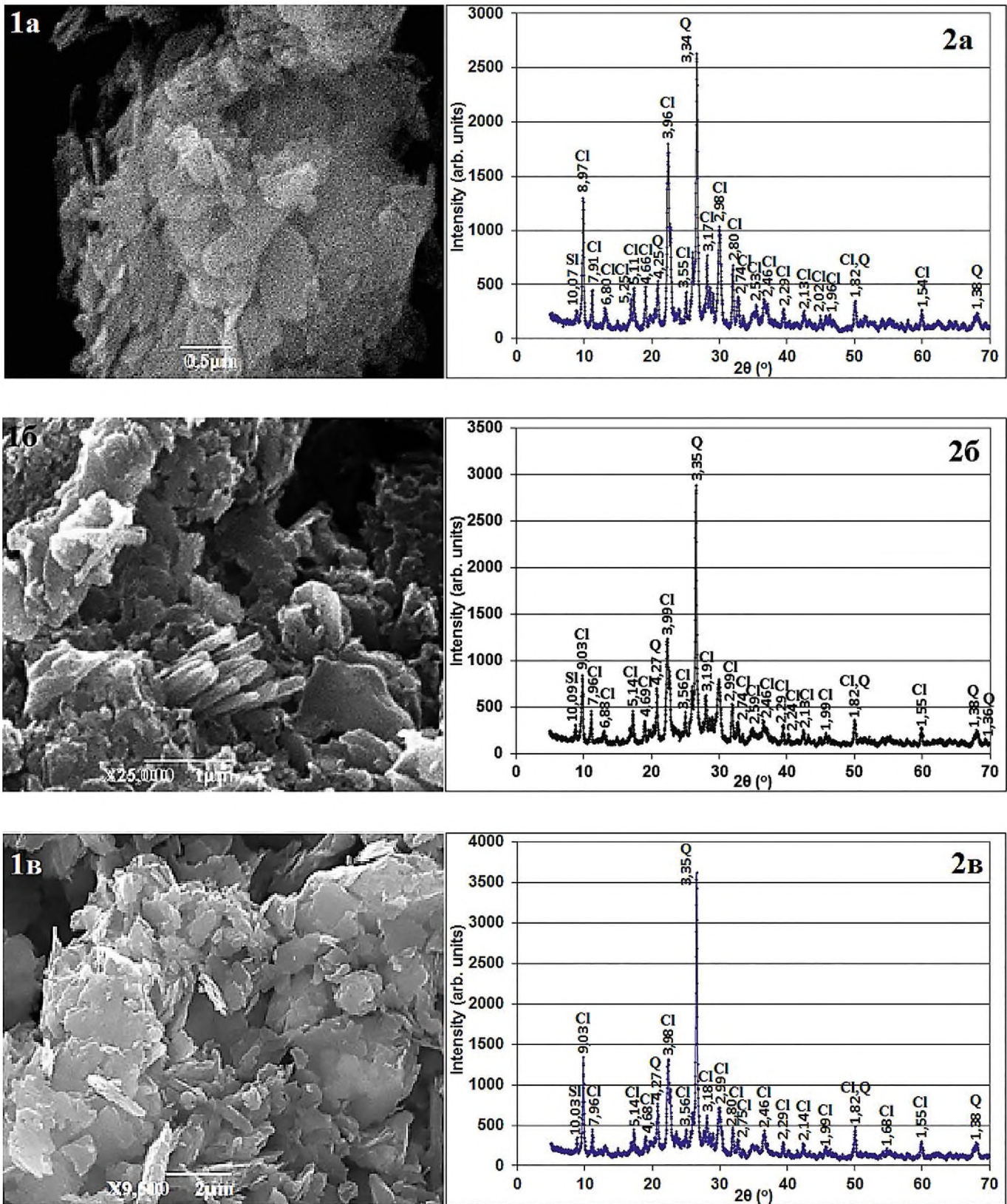


Рис. 2. СЕМ-зображення (1) поверхні кліноптилолітів Сокирицького родовища та їхні дифрактограми (2): а — природний; б — оброблений розчином NaOH; в — оброблений розчином HCl.
Q — кварц; Sl — слюда; Cl — кліноптилоліт

Поряд із типовими дифракційними піками кліноптилоліту (картка № 01-079-1460) [11] спостерігаються лінії найбільш інтенсивних дифракційних полос еталонних зразків слюди (№ 01-083-1808) і кварцу (№ 01-089-8937) (див рис. 2). Рентгенофазовий аналіз вказує на те, що основним мінералом у складі досліджуваних зразків цеолітів є кліноптилоліт (~70 ± 3 мас. %) з домішками кварцу і слюди у кількостях ~12 мас. % та ≤3 мас. % відповідно [20].

Однією з найважливіших технологічних характеристик цеолітів є їхня термостійкість [21], яка характеризує стабільність структури під час дегідратації і залежить від складу обмінного комплексу і Si/Al-відношення [19]. Кінетика процесу видалення води різна для природних і модифікованих зразків. Ендотермічні ефекти, що спостерігаються для зразків при нагріванні, відрізняються за температурними інтервалами протікання процесів і ентальпією.

Термоліз зразків відбувається впродовж 4 стадій в інтервалі температур від 20 до 1 000 °С (рис. 3). На 1-й стадії відбувається значна втрата маси, пов'язана з видаленням фізично сорбованої води; 2-й стадії термолізу, згідно з даними ДТА, відповідає виділення хімічно сорбованої (лігандної) води, яка локалізована за рахунок водневих зв'язків з поверхневими ОН-групами, а також значної частини асоційованих гідроксильних груп. Відповідно до даних ДТА, 3-й стадії термолізу відповідає процес дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення ОН-груп. Цей процес має чітко виражену активаційну природу, про що свідчить наявність чіткого ендомаксимуму у вказаній області температур. На 4-й стадії відбувається руйнування та аморфізація кристалічної структури цеоліту за рахунок спікання мікрочастинок, що супроводжується появою ендоефекту на кривій ДТА і кристалізацією нових сполук з виділенням теплоти (екзоефект).

Термічна стабільність зберігається до 550 °С для природного кліноптилоліту, для кислотного модифікованого — 770 °С, для лужно-модифікованого — 767 °С. Тобто модифікація сприяє підвищенню термічної стійкості цеолітів, а за температур вище 800 °С цеоліти не придатні для використання і неспроможні до регенерації [21].

Інфрачервоні (ІЧ) спектри зразків у діапазоні 400–4 500 см⁻¹ є типовими для кліноптилолітів, які характеризуються смугами поглинання з приблизними максимумами при 460, 1 050 і 3 600 см⁻¹ [22]. На рис. 4 зображені ІЧ-спектри природних і модифікованих кліноптилолітів. Згідно з отриманими даними, мо-

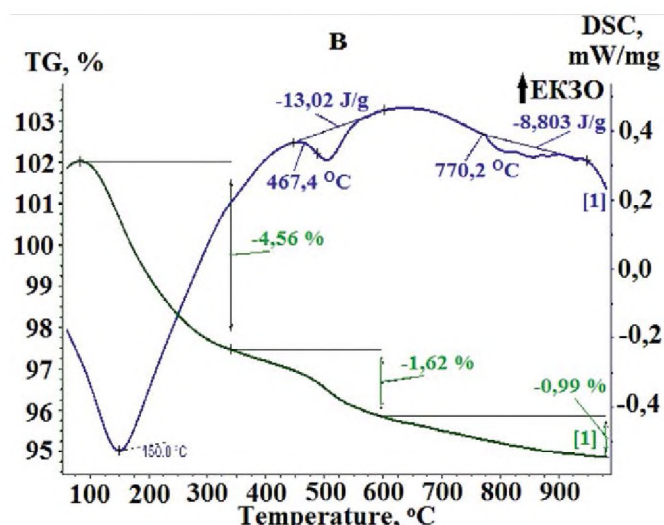
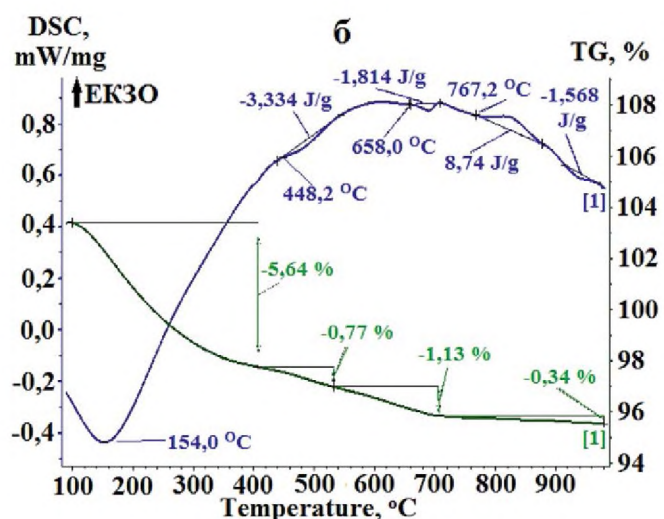
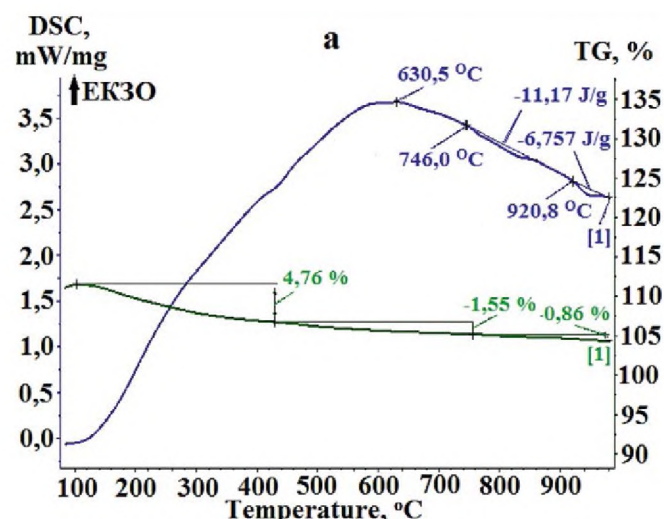


Рис. 3. ТГА/ДСК/ДТА — криві (аргон): а — природний зразок; б — зразок, оброблений кислотним розчином; в — зразок, оброблений розчином луку

дифікація цеоліту у водному середовищі не призводить до розриву хімічних зв'язків. ІЧ-спектри зразків залишаються добре розділеними. Молекули води в цеолітному каркасі зв'язані з обмінними катіонами, тому зміни в ІЧ-спектрах обумовлені вмістом обмінних катіонів і їхньою локалізацією — міграцією з великих площин у маленькі, що призводить до зміни ширини та інтенсивності смуг поглинання. Максимуми при $3\,620$ і $3\,622\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням О–Н зв'язків гідроксильних груп на поверхні каркасу і О–Н зв'язків молекул води [23]. Смуга поглинання з максимумом при $1\,627$ – $1\,630\text{ см}^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням ОН-груп молекул води і вільних гідроксильних груп у структурі мінералу [23]. Слабка смуга при $1\,448\text{ см}^{-1}$ лужно-модифікованого кліноптилоліту належить до коливань С–О зв'язків, що може свідчити про наявність домішок кальциту. Інтенсивні широкі смуги поглинання в діапазонах $1\,008$ – $1\,032\text{ см}^{-1}$ і 790 – 690 см^{-1} належать асиметричним і симетричним валентним коливанням $\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4$ зв'язків кліноптилоліту відповідно, а також кварцу. Смуги в діапазоні 400 – 600 см^{-1} належать до деформаційних коливань зв'язків Si–O і Si–O–Al у тетрадрах. З результатів аналізу ІЧ-спектрів зразків кліноптилолітів можна зробити висновок, що модифіковані зразки мають більший ступінь кристалічності порівняно з природним кліноптилолітом, при цьому міцність зв'язків Si–O; Si–O–Al у тетрадрах збільшується (зміщення частот коливань у низькочастотну область — $449 \rightarrow 436 \rightarrow 435\text{ см}^{-1}$; $1027 \rightarrow 1032 \rightarrow 1008\text{ см}^{-1}$).

Дослідження сорбції ^{90}Sr (рис. 5) та ^{137}Cs (рис. 6) природним, лужно- та кислотнo-модифікованими цеолітами Сокирницького родовища показали, що найвищі значення ступеня сорбції як до ^{90}Sr , так і ^{137}Cs встановлені при сорбції лужно-модифікованим цеолітом (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr — $62,2\%$; ^{137}Cs — $98,8\%$). Нижчі значення ступеня сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs спостерігалися для природного цеоліту (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr — $55,4\%$; ^{137}Cs — $90,2\%$), а найнижчий ступінь сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs установлений при сорбції кислотнo-модифікованим цеолітом (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr — $18,3\%$; ^{137}Cs — $85,1\%$).

Час встановлення рівноваги при сорбції ^{90}Sr досліджуваними цеолітами складає від 2 до 14 діб, а рівновага сорбції ^{137}Cs досягається за 2–4 доби від початку експерименту для всіх зразків цеолітів. При збільшенні часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінюється.

Таким чином, за ефективністю сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs (збільшення ступеня сорбції та зменшення

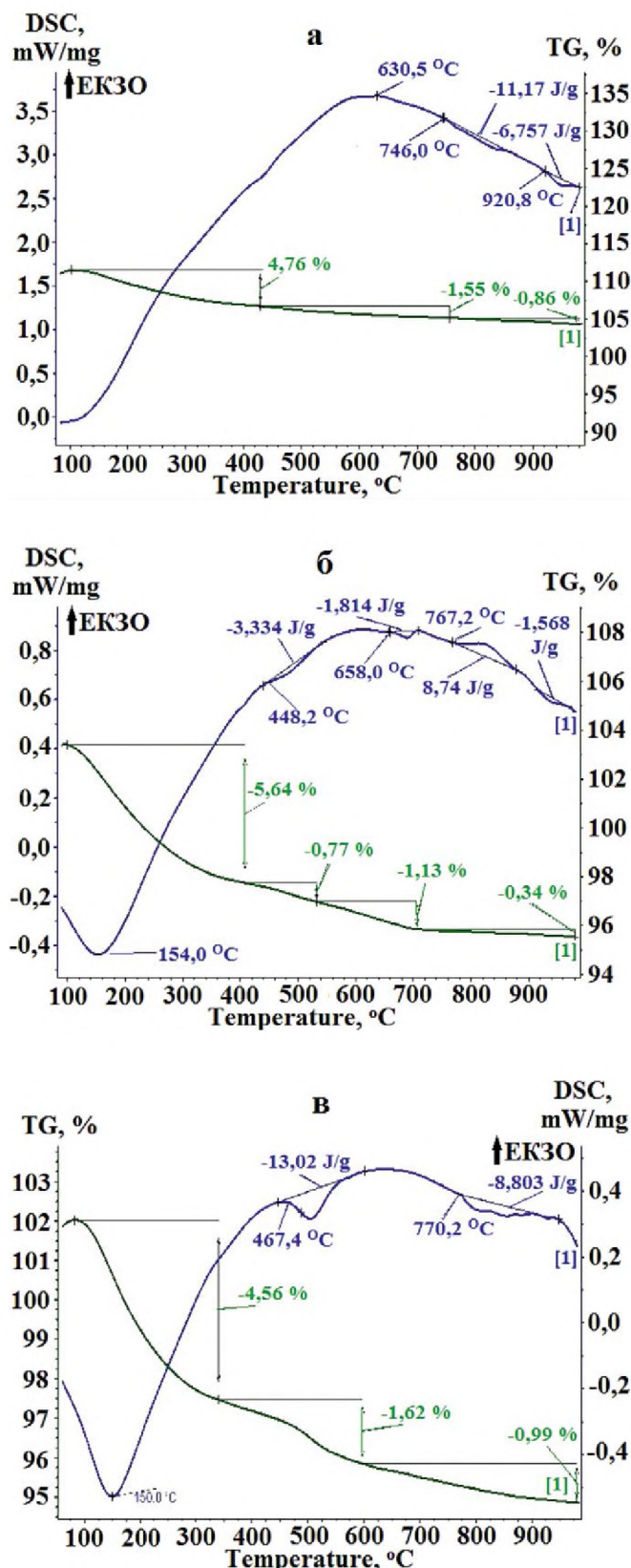


Рис. 4. ІЧ-спектри: а — природний цеоліт Сокирницького родовища; б — модифікований лугом цеоліт (Na-форма); в — модифікований кислотою цеоліт

часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в такій послідовності: лужно-модифікований цеоліт (Na-форма) > природний цеоліт (Ca-форма) > кислотно-модифікований цеоліт (H-форма). Тобто серед досліджуваних зразків сорбентів найбільш ефективним щодо ^{90}Sr і ^{137}Cs є лужно-модифікований цеоліт. Отже, модифікація природних сорбентів натрієм підвищує ступінь сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs на 10–15 %.

Під час сорбції ^{90}Sr (див. рис. 5) і ^{137}Cs (див. рис. 6) цеолітами Сокирницького родовища, спостерігається переважання (до 20 %) вмісту обмінної форми сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr над необмінною формою.

Сорбцію ^{137}Cs (див. рис. 6) умовно можна поділити на два етапи: на першому (до 2-ї доби експерименту) спостерігається швидке збільшення частки як обмінної, так і необмінної форм сорбції; на другому (після 2-ї доби) дуже повільне збільшення частки обох форм сорбції.

Сорбція ^{90}Sr (див. рис. 5) проходить аналогічно у два етапи: на першому спостерігається швидке збільшення обох форм сорбції, а на другому — повільне. На кінець експерименту (14-та доба) вміст обох форм сорбованих ^{137}Cs і ^{90}Sr практично однаковий, за винятком експерименту з сорбції ^{137}Cs на кислотно-модифікованому цеоліті (вміст обмінної форми вдвічі переважає вміст необмінної форми).

Результати визначення форм знаходження сорбованих радіонуклідів показали, що в разі сорбції ^{90}Sr природним та лужно-модифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної сорбції у межах до 20 %, а при сорбції кислотно-модифікованим цеолітом — рівність обмінної та необмінної форм.

Для сорбції ^{137}Cs природним та лужно-модифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної форми в межах до 10 %, при цьому під час сорбції лужно-модифікованим цеолітом до 2-ї доби експерименту спостерігається переважання вмісту необмінно сорбованого цезію на 10 %. Під час сорбції ^{137}Cs лужно-модифікованим цеолітом протягом усього експерименту (14 діб) спостерігається переважання обмінної форми сорбції над необмінною практично у два рази.

При поводженні з РРВ АЕС слід враховувати значну кількість технологічних чинників, зокрема значний об'єм таких відходів і, відповідно, динамічні умови очищення, особливості хімічного і радіонуклідного складу (він неоднаковий для кожної АЕС), мінералізацію, наявність органічних сполук, колоїдів і зависів, вимоги до кінцевих продуктів очищення

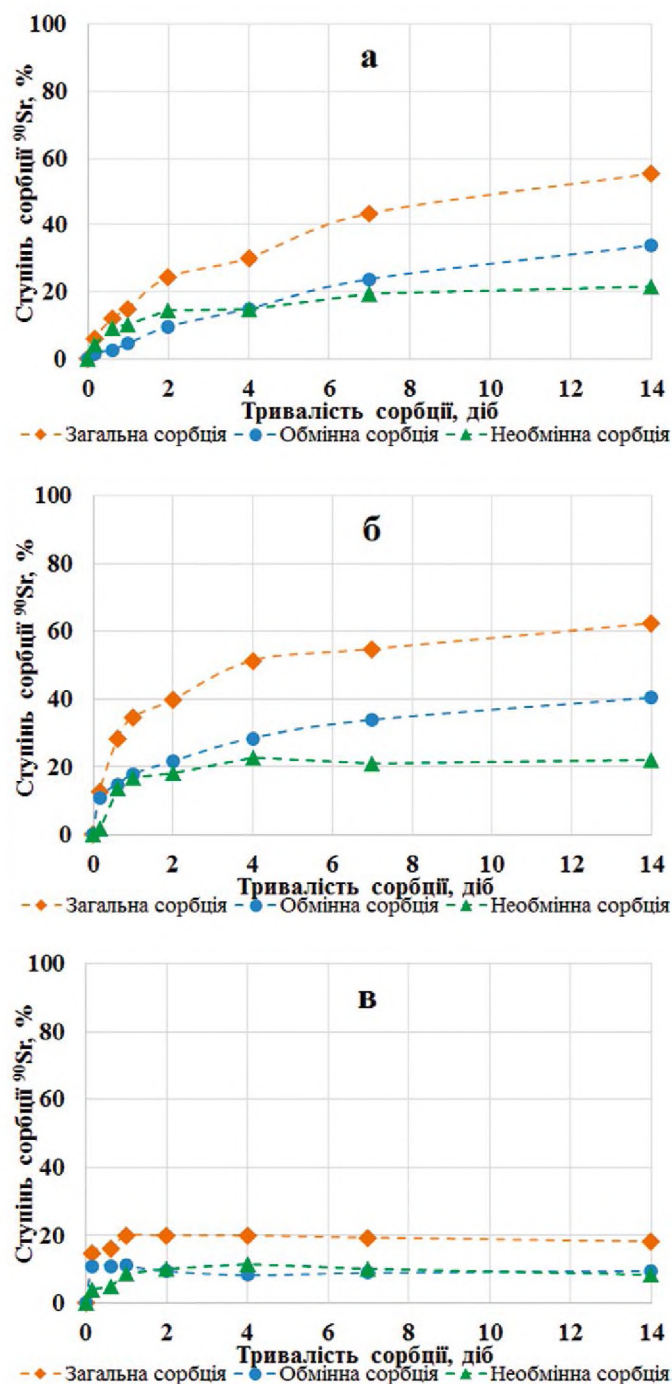


Рис. 5. Сорбція ^{90}Sr цеолітами Сокирницького родовища: а — природного; б — лужно модифікованого; в — кислотно модифікованого

(сорбенту і розчину солей), які відсутні у національних регулюючих положеннях, та ін. Усе це вимагає послідовних і системних досліджень, враховуючи вищенаведені чинники, але не обмежуючись ними. Разом з тим метод цементації або керамізація сорбентів після очищення РРВ можуть розглядатись як один з варіантів отримання задовільних форм

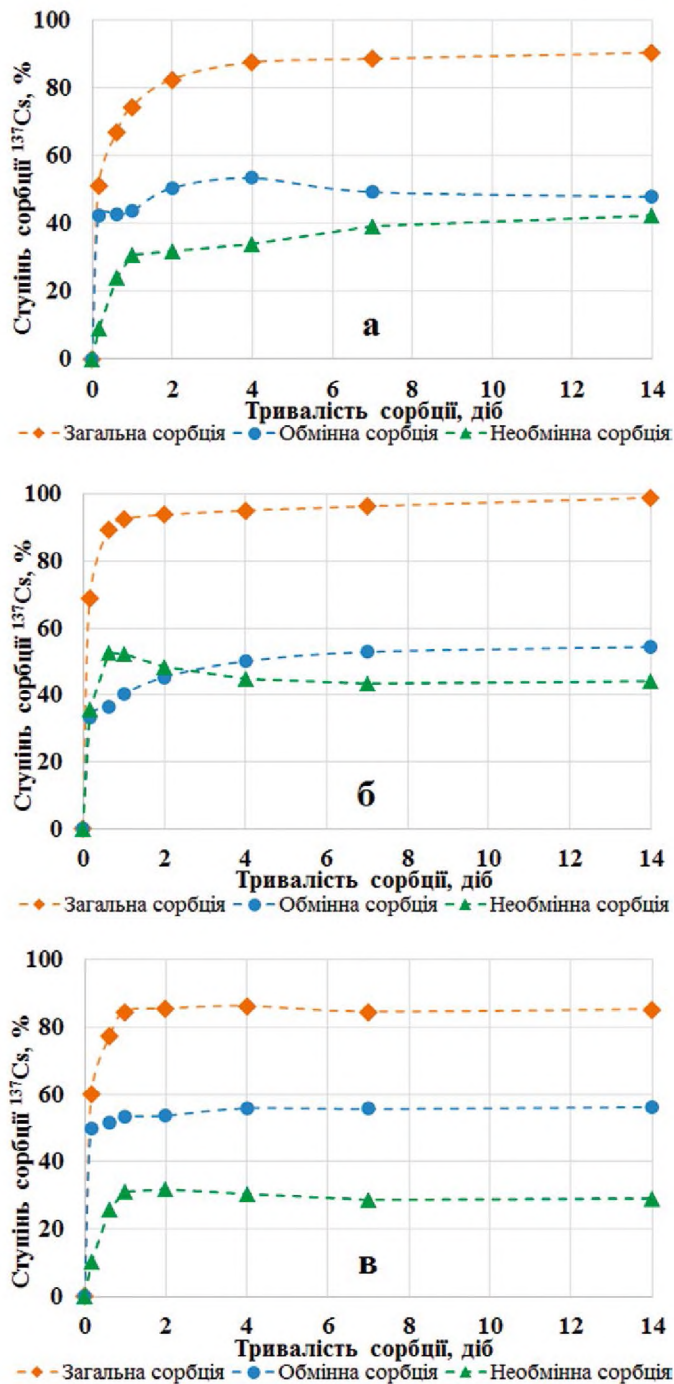


Рис. 6. Сорбція ^{137}Cs цеолітами Сокирницького родовища: а — природного; б — лужно-модифікованого; в — кислотно модифікованого

РАВ для їхнього довгострокового зберігання і захоронення. Уведення до лужного цементу природного цеоліту сприяє оклюдуванню аніонів (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) у стабільні неорганічні комплекси та зв'язуванню розчинних солей і лугів (Na, K) у нерозчинні гідроаломосилікати [24], а полікристалічна кераміка (α — кристоболіт, кварц, польовий шпат або плагіо-

клаз залежно від хімічного складу цеоліту), отримана термообробкою цеолітів, може на кілька порядків підвищувати стійкість до вилугування радіонуклідів порівняно з іншими матричними формами РАВ [25, 26].

Висновки

Дослідження зразків природного, кислотно- та лужно-модифікованого кліноптилолітів Сокирницького родовища, сорбції/десорбції їх щодо радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів РРВ дають підстави зробити наведені нижче висновки.

1. Основним мінералом у складі цеолітових порід є кліноптилоліт ($\sim 70 \pm 3$ мас. %) із домішками кварцу і слюди у кількостях ~ 12 та ≤ 3 мас. % відповідно.

2. У процесі модифікації цеоліту відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вміст катіонів у ґратці кліноптилоліту. Природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих ($\text{K} > \text{Ca} > \text{Na}$) кліноптилолітів, натрій-модифікований цеоліт — до натрій-калій-кальцієвих ($\text{Na} \gg \text{K} > \text{Ca}$), а кислотномодифікований належить до калій-натрій-кальцієвих ($\text{K} > \text{Na} > \text{Ca}$). Відношення Si/Al збільшується в ряді: цеоліт природний \rightarrow цеоліт натрій-модифікований \rightarrow цеоліт кислотномодифікований.

3. Для природного кліноптилоліту термічна стабільність зберігається до 550°C , кислотномодифікованого — до 770°C , натрій-модифікованого — до 767°C . Модифікація цеолітів сприяє підвищенню їхньої термічної стійкості.

4. Модифікація кліноптилоліту в натрієвій формі збільшує адсорбцію радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів РРВ. Ізотерми іонообміну показують, що селективність кліноптилоліту в натрієвій формі щодо цих радіонуклідів є вищою, ніж селективність природного кліноптилоліту і кислотномодифікованого кліноптилоліту. Максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr природним цеолітом протягом експерименту (14 діб) становить 55 %, ^{137}Cs — 90 %, лужномодифікованим для ^{90}Sr — 62,2 %, а ^{137}Cs — 98,78 %, кислотномодифікованим ^{90}Sr — 18 %, а ^{137}Cs — 85 %.

5. Кліноптилоліт із Сокирницького родовища і його натрієві форми можна рекомендувати як ефективні сорбенти радіонуклідів із РРВ у разі запровадження сорбційно-осадової технології очищення, враховуючи молекулярно-ситові і сорбційні властивості, спроможність до регенерації, можливість додавання до портландцементу (цементування) або термообробки з утворенням кристалічних матриць (керамізація).

Список використаної літератури

1. Закон України «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо удосконалення законодавства з питань поводження з радіоактивними відходами» № 208-ІХ від 17.11.2019 р. // Офіційний вісник України. — 2019. — № 89. — С. 7.
2. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. — Київ : Наук. думка, 1981 р. — 206 с.
3. Moratis D. Ion exchange equilibrium and structural changes in clinoptilolite irradiated with β - and γ -radiation: monovalent cations / D. Moratis, G. E. Christidis, V. Perdikatsis // *The American mineralogist*. — 2007. — Vol. 92. — P. 1714–1730.
4. Милютин В. В. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Р. А. Пензин // *Радиохимия*. — 1993. — Т. 35, № 3. — С. 76–82.
5. Кузнецов Л. К. Технология фильтрования в физико-химических процессах водоподготовки / Л. К. Кузнецов // *Башкирский химический журнал*. — 2009. — Т. 16, № 2. — С. 84–92.
6. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М. : Химия, 1985. — 396 с.
7. Minato J. Alkali-Hydrothermal Modification of Air-Classified Korean Natural Zeolite and Their Ammonium Adsorption Behaviors / J. Minato, Y.-L. Kim, H. Yamada, [et al.] // *Separation science and technology*. — 2004. — Vol. 39. — No. 16. — P. 3739–3751.
8. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals / G. Jozefaciuk // *Clays Clay Minerals*. — 2002. — Vol. 50. — P. 647–656.
9. Еколого-експертна оцінка матеріалів оцінки впливу на навколишнє середовище (ОВОС) «Розробка та гірничотехнічна рекультивация Сокирницького родовища (ділянка, розташована між 8 та 11 розрізами) цеолітів в Хустському районі Закарпатської області», 15.12.2017 р. — 18 с.
10. Иванова В. П. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина. — Л. : Недра, 1974. — 399 с.
11. Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database, Sef. 1–89.
12. Brindley G. W. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / G. W. Brindley, G. Brown. — London : Miner. soc., 1980. — 495 p.
13. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. — Л. : Недра, 1983 г. — 359 с.
14. Методы определения микроэлементов в природных объектах. — М. : МГУ, 1968. — 400 с.
15. Deer A. Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspaths and the Zeolites. Vol. 4B / A. Deer, R. Howie, W. S. Wise, J. Zussman. — London : The Geological Society, 2004. — 982 p.
16. Собонович Э. В. Геохимия техногенных радионуклидов / Э. В. Собонович, Г. Н. Бондаренко, Л. В. Кононенко [и др.]. — Киев : Наукова думка, 2002. — 333 с.
17. Полуэктов Н. С. Аналитическая химия стронция / Н. С. Полуэктов, В. Т. Мищенко, Л. И. Кононенко, С. В. Бельтюкова. М. : Наука, 1978. — 224 с.
18. Vaughan D. E. W. Properties of Natural Zeolites / D. E. W. Vaughan, L. B. Sand, F. A. Mumpton // *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. — Elmsford, New York : Pergamon Press, 1978. — P. 353–371.
19. Челищев Н. Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, В. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. — М. : Недра, 1987. — 176 с.
20. Ярошенко К. К. Сорбція ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів природним та модифікованим цеолітами Сокирницького родовища / К. К. Ярошенко, Б. Г. Шабалін, І. Л. Колябіна, Г. М. Бондаренко // *Геохімія техногенезу*. — 2019. — Вип. 2 (30). — 308–313.
21. Лыгина Т. З. Рациональный комплекс методов изучения состава и свойств природных сорбентов как основа выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования минерального сырья / Т. З. Лыгина, О. А. Михайлова, Н. И. Наумкина [и др.] // *Георесурсы*. — 2015. — Т. 1, № 4 (63). — С. 57–61.
22. Wilson M. J. Clay Mineralogy / M. J. Wilson. — New York : Chapman and Hall, 1994. — 95 p.
23. Nakamoto K. Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto. — New York : Wiley, 1981. — 411 p.
24. Пушкарева Е. К. Исследование механизма пропитки бетона гидроизоляционными растворами проникающего действия / Е. К. Пушкарева, Е. В. Савченко // *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. — 2017. — Вип. 169. — С. 95–103.
25. Пузырная Л. Н. Имобилизация радиоактивных солей кубовых остатков в керамических матрицах / Л. Н. Пузырная, Г. П. Пшинко // *Химия и технология воды*. — 2012. — Т. 34, № 1. — С. 84–97.
26. Федоренко Ю. Г. Поглощение солевого имитата трапных вод АЭС глинополимерными наноккомпозитами с наполнителем / Ю. Г. Федоренко, А. Н. Розко, Б. Г. Шабалін // *Пошукова та екологічна геохімія*. — 2013. — Т. 13, № 1. — С. 9–13.

Б. Г. Шабалин¹, К. К. Ярошенко¹, І. Л. Колябина^{1,2}

¹ГУ «Інститут геохімії отруєної середовища НАН України», просп. Палладина, 34а, Київ, 03142, Україна

²Інститут геологічних наук НАН України, ул. О. Гончара, 55б, Київ, 01054, Україна

Исследование кинетики сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs природным, кислотнo- и щелочно-модифицированным клиноптилолитами Сокирницкого месторождения

Выбор и внедрение эффективной и экологически безопасной технологии очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) украинских АЭС является актуальным, поскольку действующая на АЭС схема переработки ЖРО имеет целый ряд существенных недостатков. Одним из путей выбора такой технологии является сорбционно-осадочная технология с использованием природных или модифицированных минеральных сорбентов, в частности цеолитов, которые имеют молекулярно-ситовые и сорбционно-селективные свойства по отношению к радионуклидам. В статье приведены результаты исследования сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs природным, кислотнo- и щелочно-модифицированным цеолитами Сокирницкого месторождения из модельных растворов ЖРО и определены формы нахождения сорбированных радионуклидов. Основным минералом в составе цеолитовых пород является клиноптилолит -70 ± 3 мас. % с примесями кварца и слюды в количествах ~ 12 и ≤ 3 % соответственно. Показано, что в процессе модификации цеолита происходит перераспределение обменных катионов и содержимого катионов в решетке клиноптилолита. Естественный цеолит принадлежит к калий-кальций-натриевым клиноптилолитам, натрий-модифицированный цеолит — к натрий-калий-кальциевым, а кислотнo-модифицированный — к калий-натрий-кальциевым. Отношение Si/Al увеличивается в ряду: цеолит природный \rightarrow цеолит, натрий-модифицированный \rightarrow цеолит кислотнo-модифицированный. Установлено, что модификация клиноптилолита натрием не только повышает температурную стойкость, но и увеличивает адсорбцию радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs из модельных растворов ЖРО. Изотермы ионного обмена показывают, что селективность натриевой формы клиноптилолита относительно исследуемых радионуклидов выше, чем селективность природного и кислотнo мо-

дифицированного клиноптилолитов. Максимальная степень сорбции ^{90}Sr природным цеолитом на протяжении эксперимента (14 сут) составляет 55 %, ^{137}Cs — 90 %, щелочно-модифицированным для ^{90}Sr — 62,2 %, а ^{137}Cs — 98,78 %, кислотнo-модифицированным ^{90}Sr — 18 %, а ^{137}Cs — 85 %. Анализ полученных результатов дает основания рекомендовать цеолит Сокирницкого месторождения и его натриевые формы в качестве эффективных сорбентов радионуклидов из ЖРО при внедрении сорбционно-осадочной технологии.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, сорбция, цезий, стронций, клиноптилолит, цеолит.

B. G. Shabalin¹, K. K. Yaroshenko¹, I. L. Koliabina^{1,2}

¹SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», 34a, Palladin ave., Kyiv, 03142, Ukraine

²Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, 55b, O. Honchara st., Kyiv, 01054, Ukraine

Study of Kinetics of ^{90}Sr and ^{137}Cs Sorption on Natural, Acid- and Alkali-Modified Clinoptilolites of Sokyryns'ke Deposit

Selection and implementation of an efficient and environmentally friendly technology for decontamination of liquid radioactive waste (LRW) from Ukrainian nuclear power plants is of vital importance, since the current LRW treatment scheme has a number of significant disadvantages. One of such technologies is the sorption-sedimentary technology using natural or modified mineral sorbents, in particular zeolites, which have molecular sieve, sorption and selective properties towards radiocesium. The results of the study of natural, acid- and alkaline-modified zeolites of Sokyryns'ke deposit, their sorption / desorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides from model liquid radioactive waste solutions are presented in the article. The main mineral in zeolite is clinoptilolite ($\sim 70 \pm 3$ wt. %). It also contains traces of quartz and mica of ~ 12 and ≤ 3 %, respectively. The redistribution of exchange cations is shown to take place in the process of zeolite modification and the content of cations in the clinoptilolite lattice changes. Natural zeolite belongs to potassium-calcium-sodium clinoptilolites, sodium-modified zeolite – to sodium-potassium-calcium ones, and acid-modified zeolite – to potassium-sodium-calcium clinoptilolites. The Si/Al ratio increases in the series: natural zeolite \rightarrow

sodium-modified zeolite → acid-modified zeolite. It is found that modification of sodium clinoptilolite not only improves the thermal stability but also increases the adsorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides from model liquid radioactive waste solutions. The ion exchange isotherms show that the selectivity of sodium clinoptilolite towards these radionuclides is higher than the selectivity of natural clinoptilolite and acid modified clinoptilolite. The maximum sorption capacity of ^{90}Sr by natural zeolite during the experiment (14 days) was 55 %, ^{137}Cs – 90 %. The sorption capacity of ^{90}Sr by alkaline-modified zeolite was 62.2 % and of ^{137}Cs – 98.78 %. That by acid-modified zeolite was 18 % for ^{90}Sr and 85 % for ^{137}Cs . The analysis of the obtained results gives grounds to recommend zeolite from Sokyrnyts'ke deposit and its sodium forms as effective sorbents of radionuclides from liquid radioactive waste when introducing the sorption-sedimentary technology of decontamination.

Keywords: liquid radioactive waste, sorption, cesium, strontium, clinoptilolite, zeolite.

References

1. Law of Ukraine "On introduction of modifications to some legislative act of Ukraine concerning improvement of legislation on the questions of radioactive waste handling" no. 208-IX dated 17.11.2019. (in Ukr.)
2. Tarasevich Y. I. (1981). *Prirodnye sorbenty v protsessakh ochistki vody* [Nature sorbents in processes of water purification]. Kyiv: Naukova Dumka, 206 p. (in Russ.)
3. Moratis D., Christidis G. E., Perdikatsis V. (2007). Ion exchange equilibrium and structural changes in clinoptilolite irradiated with β - and γ -radiation: monovalent cations. *The American mineralogist*, vol. 92, pp. 1714–1730.
4. Milutin V. V., Gelis V. M., Penzin R. A. (1993). [Sorption-selective characteristics of inorganic sorbents and ion-exchangers in relation to cesium and strontium]. *Radiochemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 76–82. (in Russ.)
5. Kuznetsov L. K. (2009). [Technologies of filtering in physicochemical processes of conditioning of water]. *Bashkirian chemical journal*, vol. 16, no. 2, pp. 84–92. (in Russ.)
6. Tsitsishvilli G. V., Andronikashvilli T. G., Kirov G. N. (1995). *Prirodnye tseolity* [Nature zeolites]. Moscow: Khimiya, 224 p. (in Russ.)
7. Minato J., Kim Y.-L., Yamada H., Watanabe Y., Tamura K., Yokoyama S., Cho S.-B., Komatsu Y., Stevens G. W. (2004). Alkali-Hydrothermal Modification of Air-Classified Korean Natural Zeolite and Their Ammonium Adsorption Behaviors. *Separation science and technology*, vol. 39, no. 16, pp. 3739–3751.
8. Jozefaciuk G. (2002). Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, vol. 50, pp. 647–656.
9. Ecology-expert valuation of materials of valuation of environmental effect (OVOS) «Development and mine-engineering recultivation of Sokyrnyts'ke deposit (lot, situated between 8 and 11 section) of zeolites in Khust rayon in Transcarpathian oblast» dated 15.12.2017, 18 p. (in Ukr.)
10. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. (1974). *Thermal analysis of minerals and rocks*. Leningrad: Nedra, 399 p. (in Russ.)
11. *Powder diffraction file 2003*. PDF-2, Database, Sef. 1–89.
12. Brindley G. W., Brown G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Miner. soc., 495 p.
13. Frank-Kamenetskiy V. A. (1983). *Rentgenografiya osnovnykh tipov porodoobrazuyushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty)* [X-ray graphy of main types of rock-forming minerals (layered and carcass silicates)]. Leningrad: Nedra, 359 p. (in Russ.)
14. *Methods of definition microelements in nature objects*. Moscow: MGU, 400 p.
15. Deer A., Howie R., Wise W. S., Zussman J. (2004). *Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspatoids and the Zeolites*. London: The Geological Society, 982 p.
16. Sobotovych E. V., Bondarenko G. M., Kononenko L. V., Dolin V. V., Sadolko I. V. (2002). *Geokhimiya tekhnogenykh radionuklidov* [Geochemistry of technogenic radionuclides]. Kyiv: Naukova dumka, 333 p. (in Russ.)
17. Poluektov N. S., Mishchenko V. T., Kononenko L. V., Belyukova S. V. (1987). *Analiticheskaya khimiya strontsiya* [Analytical chemistry of strontium]. Moscow: Nauka, 224 p. (in Russ.)
18. Vaughan D. E. W., Sand L. B., Mumpton F. A. (1978). Properties of Natural Zeolites. In: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Elmsford, New York: Pergamon Press, pp. 353–371.
19. Chelishchev N. F., Berenshtein V. G., Volodin V. F. (1987). *Tseolity — novyi tip mineral'nogo syr'ya* [Zeolites — new type of mineral raw material]. Moscow: Nedra, 176 p. (in Russ.)
20. Yaroshenko K. K., Shabalin B. G., Koliabina I. L., Bondarenko G. M. (2019). [Sorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs from the model solutions of liquid radioactive wastes by nature and modified zeolites of Sokyrnyts'ke deposit]. *Geochemistry of Technogenesis*, vol. 30, no. 2, pp. 308–313. (in Ukr.)
21. Lygina T. Z., Mihailova O. A., Naumkina N. I., Gubaidullina A. M., Grevtsev V. A., Suchkova G. G., Mikhailov A. A., Gordeev A. S. (2015). Rational complex of methods of investigation composition and properties of nature sorbents

- as basis of selection innovations technologies of processing and perspective trends with using mineral raw materials. *Georesources*, vol. 63, no. 4, pp. 57–61. (in Russ.)
22. Wilson M. J. (1994). *Clay Mineralogy*. New York: Chapman and Hall, 95 p.
23. Nakamoto K. (1981). *Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley, 411 p.
24. Pushkareva E. K., Savchenko E. V. (2017). [Investigation of mechanism of impregnation concrete by damp-proof solutions with infiltrative properties]. *Zbirnyk naukovykh prats UkrDUZT*, vol. 169, pp. 95–103.
25. Puzyrnaya L. N., Pshinko G. K. (2012). [Immobilization radioactive salts of still liquor in ceramic matrixes]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water], vol. 34, no. 1, pp. 84–97.
26. Fedorenko Y. G., Rozko A. M., Shabalin B. G. (2013). [Sorption of salts imitate of trap waters of Atomic power plants by clay-polymer nanocomposites with extender]. *Poshukova ta ekologichna geokhimiya* [Searching and ecological geochemistry], vol. 13, no. 1, pp. 9–13.

Надійшла 03.12.2019

Received 03.12.2019