

УДК 621.039.73

ЯРОШЕНКО К.К., БОНДАРЕНКО Г.М.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ СТРОНЦІЮ-90 МОДИФІКОВАНИМИ ЦЕОЛІТАМИ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

Наведено результати дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr на природному та модифікованому різними способами цеоліті Сокирницького родовища (Закарпатська область, Україна). Серед досліджених зразків природного та модифікованих цеолітів найефективнішими в умовах експерименту сорбентами щодо стронцію є цеоліти, модифіковані NaOH та гідроксидом заліза. У всіх досліджених зразках цеоліту водорозчинна форма сорбції стронцію становить незначну частку і не перевищує кількох відсотків. Зі збільшенням тривалості сорбції зменшується частка обмінної форми фіксації стронцію та збільшується частка кислоторозчинної форми, що свідчить про більш міцну фіксацію стронцію.

Вступ

Забезпечення безпеки зберігання, транспортування і захоронення рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, що спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [1]. Існуюча на сьогодні на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і наступною кристалізацією у вигляді розчинних солей радіонуклідів має ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання для довгострокового зберігання і захоронення. Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій використовують методи селективної сорбції. Для селективного вилучення радіонуклідів із розчинів використовують як природні, так і синтетичні сорбенти. Природні сорбенти значно дешевші, ніж синтетичні та мають досить високу сорбційну здатність. Особливу увагу серед природних матеріалів викликають алюмосилікати: глини (зокрема бентоніти) та цеоліти. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [2].

Таким чином, **метою** даної роботи було дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr модифікованими цеолітами Сокирницького родовища та визначення форм його фіксації.

Висока іонна сила є характерною для РРВ АЕС, тому сорбцію Sr проводили з децимолярного розчину NaCl , щоб створити умови, наближені до реальних. У зв'язку з тим, що РРВ містять окрім ^{90}Sr ще і стабільний стронцій, його також вносили у розчин на рівні концентрації, характерної для природних вод ($0,1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Sr}$).

Для вивчення фізико-хімічних форм фіксації стронцію на цеоліті користувались методикою, описаною у роботі Кононенко Л.В. та Колябіної І.Л. [3]. Вперше подібна методика описана в роботі «Методы определения микроэлементов в природных объектах» [4]. Відповідно до цієї методики вміст фізико-хімічних форм визначали методом послідовного вилучення дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації), ацетатно-амонійним буферним розчином з $\text{pH} = 5$ (іонообмінна форма) та одномолярним розчином соляної кислоти (кислоторозчинна форма).

Характеристики цеоліту Сокирницького родовища

Цеоліти – мінерали з групи каркасних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з тетраедричним структурним каркасом, що включає сорбційні центри, зайняті катіонами і молекулами води. За визначенням Smith J.V. [5] та Брек Д. [6] цеоліти – алюмосилікатні структури, які містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду.

Емпірична формула цеоліту може бути записана як $M_{2n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ [6] або $M_{x/n} \cdot (AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot zH_2O$ [5], де M – катіони з валентністю n (зазвичай це Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.), z – число молекул води, а відношення y/x може змінюватися від 1 до 5 для різних видів цеолітів.

Сокирницьке родовище цеолітів є клиноптилолітового типу. За даними паспорту родовища вміст клиноптилоліту складає понад 60%; домішки – монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал, вулканічне скло. Питома поверхня – 50-65 м²/г, ємність катіонного обміну – 150 мг-екв/г. Доля вільного внутрішньокристалічного об'єму для клиноптилоліту складає 34% від загального об'єму. Для клиноптилоліту характерна висока спорідненість до крупних катіонів Cs^+ , Rb^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , доведена їх спроможність поглинати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . Цеоліт Сокирницького родовища – мікропористий каркасний алюмосилікат. Хімічний склад цеоліту наведено у табл.1.

Таблиця 1 Хімічний склад досліджуваного цеоліту

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O+ Na ₂ O	F	As	Pb	Cu
Вміст, %	71,5	13,1	0,9	0,5	3,44	0,68	0,014	3,03	0,025	0,0015	0,002	0,02

Деякі фізико-хімічні характеристики цеоліту: пористість 44%; щільність 2,37 кг/м³; питома поверхня 50 – 65 м²/г; катіонообмінна ємність 1,5 мг–екв/г; стійкість до дії лугів pH 7–13; сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг.

Методика модифікації цеоліту

З результатів попередніх досліджень [7] відомо, що кінетика сорбції ⁹⁰Sr на природньому цеоліті є повільною в умовах підвищеної іонної сили, тому для підвищення швидкості та сорбційної ємності проведено модифікацію цеоліту декількома способами:

1. Кислотна модифікація: реагент – 20% соляна кислота, час обробки - 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз Т:Р = 1:2.
2. Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5 %, час активації 2,75 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2.
3. Термічна активація: оптимальна температура дегідратації цеоліту - 385°C, час активації - 2,5 години.
4. Модифікація гідроксидом заліза: реагенти – 1М Fe(NO₃)₃, 5М КОН, температура - 70°C, час модифікації - 60 годин, співвідношення цеоліт : Fe(NO₃)₃ : КОН = 1 : 5 : 9.

Методика проведення експерименту

1. Подрібнений цеоліт був просіяний крізь серію сит. Для дослідів відбиралася фракція від 0,25 до 0,5 мм. Цеоліт промивався дистильованою водою для того, щоб позбутися пилової фракції.
2. Цеоліт модифіковано чотирма різними методами (див. попередній розділ).
3. Підготовлено 10 наважок по 0,2 г цеоліту. Кожну наважку заливали 20 мл 0,1N розчину NaCl, що також містив 0,1 мг/дм³ стабільного стронцію та мітку ⁹⁰Sr

- активністю 3870 Бк/дм³. Проби залишали на різні інтервали часу від 1 до 552 годин (23 доби) з періодичним перемішуванням при температурі 20±1°C.
4. Вимірювання залишкової активності ⁹⁰Sr проводилось β-спектрометричним методом за дочірнім радіонуклідом ⁹⁰Y. Для цього по закінченні відповідного інтервалу часу розчини відфільтровували та витримували протягом 14 днів для встановлення ізотопної рівноваги ⁹⁰Sr – ⁹⁰Y;
 5. З проби відбирали аликвоту 10 мл, випарювали в скляній чашці Петрі та вимірювали активність ⁹⁰Sr за допомогою бета-спектрометра СЕБ–01;
 6. Відфільтрований цеоліт промивали 5 мл дистильованої води і заливали 20 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинного стронцію, та витримували в контакті впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (рН=5) та витримували в контакті впродовж однієї доби, для визначення обмінно-поглиненого стронцію. Суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл децимолярного розчину соляної кислоти, для визначення кислотно-розчинного стронцію. В кожному фільтраті, аналогічно до п.4, визначали ступінь десорбції стронцію, вимірюючи активність ⁹⁰Sr в пробі.

Схема проведення експерименту з дослідження сорбції ⁹⁰Sr на природному та модифікованих цеолітах наведена на рис.1.

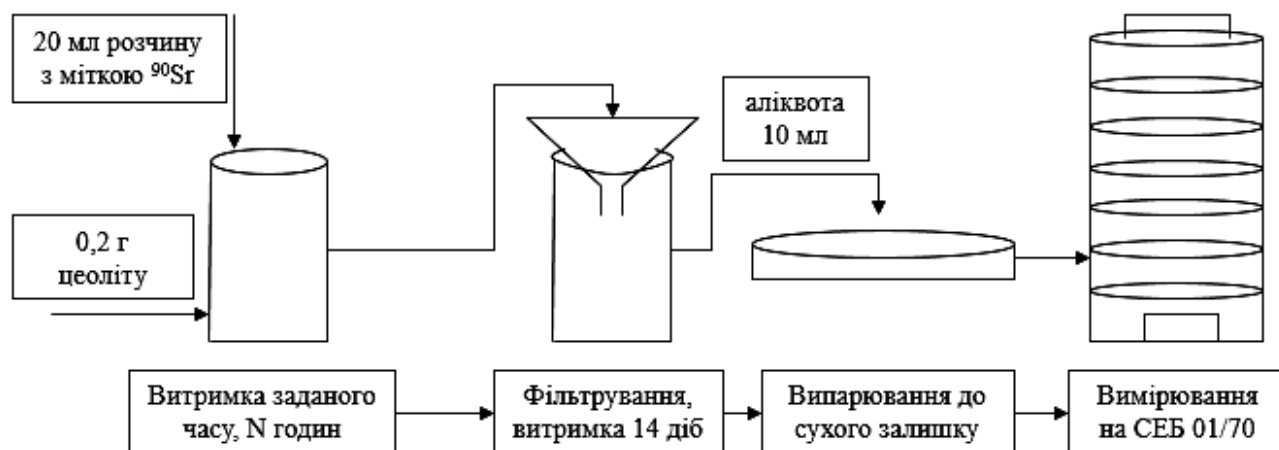


Рис. 1. Схема проведення експерименту

Результати дослідження та їх обговорення

Максимальний ступінь сорбції стронцію на лужно модифікованому цеоліті досягається за 300 годин і складає близько 82%, а на цеоліті, модифікованому гідроксидом заліза – за 200 годин і складає близько 92%, в той час як на інших зразках модифікованих сорбентів максимальна сорбція досягається за 552 години та не перевищує 80%. Отримані результати (рис.2) показали, що за експериментальних умов найбільш ефективними сорбентами щодо Sr є цеоліти, модифіковані NaOH та Fe(OH)₃.

Також можна зробити висновок, що для всіх використаних в роботі зразків цеолітів кінетика сорбції Sr є дуже повільною в статичних умовах, що можна пояснити підвищеною іонною силою (0,1 моль), наявністю в розчині, окрім мітки ⁹⁰Sr, стабільного стронцію (0,1 мг/дм³) та досить високою крупністю фракції сорбентів (0,25–0,5 мм).

З результатів дослідження кінетики сорбції ⁹⁰Sr на природному та модифікованих цеолітах видно, що при сорбції стронцію на природному, термічно активованому та модифікованому соляною кислотою цеоліті сорбційну криву умовно можна розділити на два

етапи, перший – триває приблизно 288 годин (12 діб), другий – від 12 доби до закінчення експерименту. На другому етапі переважає необмінна форма поглинання, частка якої складає від 52% на 12 добу сорбції до 75% на 50 добу. Тенденція збільшення частки необмінної форми поглинання і зменшення обмінної зберігалась практично під час всього експерименту до моменту досягнення рівноваги.

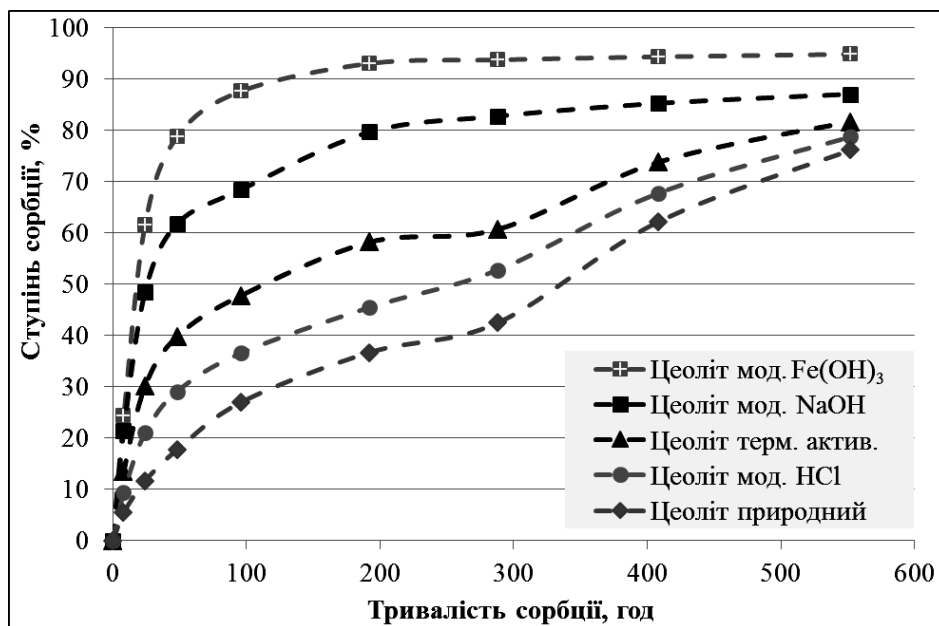


Рис. 2. Кінетика поглинання ^{90}Sr природним та модифікованими цеолітами Сокирицького родовища

Із результатів, отриманих при вилуженні стронцію, сорбованого на цеоліті, видно, що стронцій практично не вилужується дистильованою водою (рис.3), тобто водорозчинна форма фіксації стронцію на цеоліті становить незначну частку і не перевищує 2,6%.

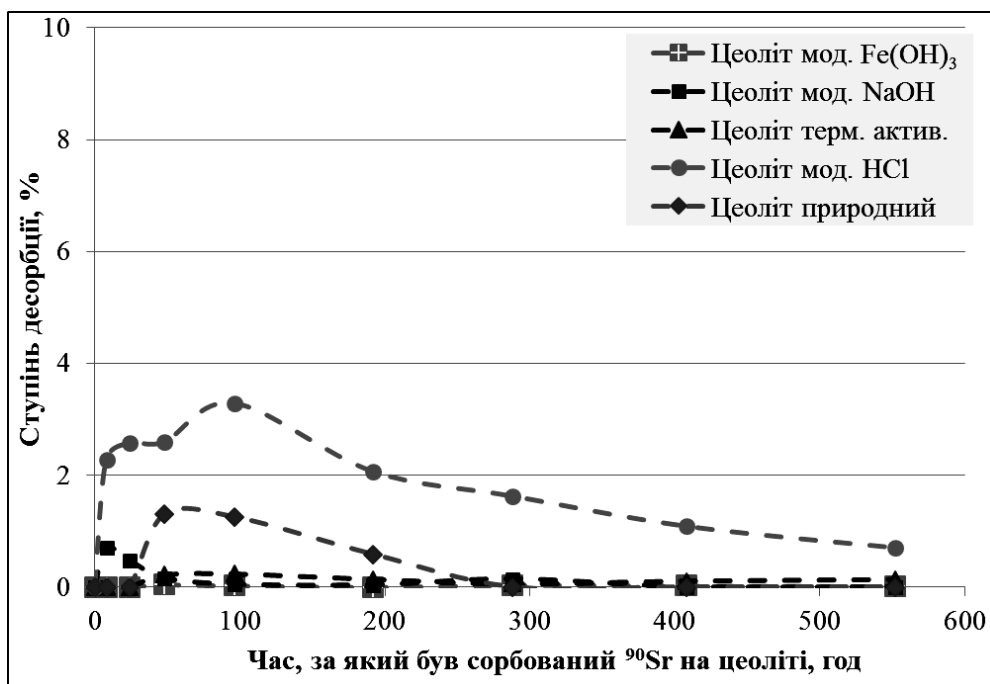


Рис. 3. Залежність ступеню вилуження ^{90}Sr дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті

Результати, отримані при вилуженні стронцію ацетатно-амонійним буферним розчином з $\text{pH}=5$ (рис.4), показали, що найнижчий ступінь десорбції, а отже частка обмінно поглинутого стронцію, характерний для цеолітів, модифікованих NaOH та $\text{Fe}(\text{OH})_3$, більш високий ступінь десорбції - у цеоліті, модифікованому соляною кислотою та термічно активованому, найвищий ступінь десорбції – у природного цеоліту.

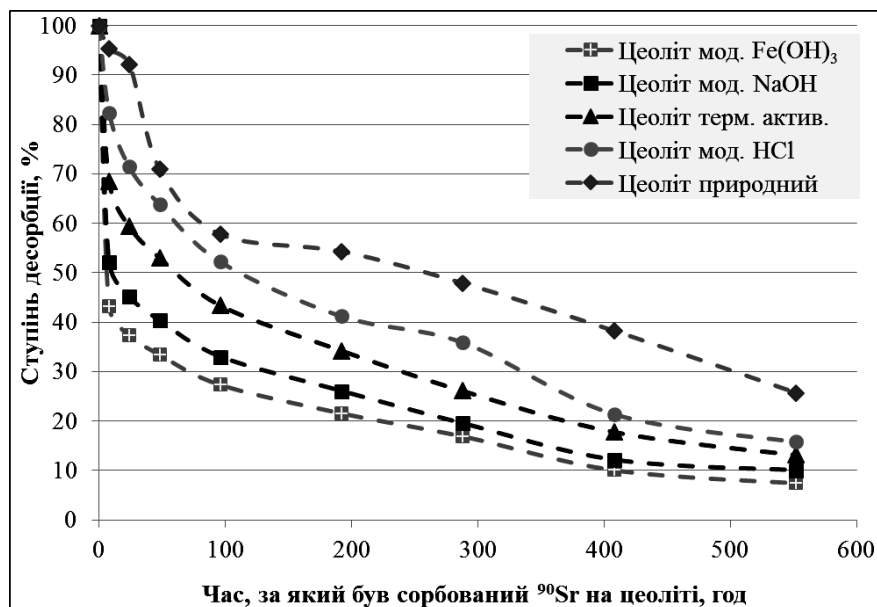


Рис. 4. Залежність ступеню вилуження ^{90}Sr ацетатно-амонійним буферним розчином з $\text{pH}=5$ (іонообмінна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті

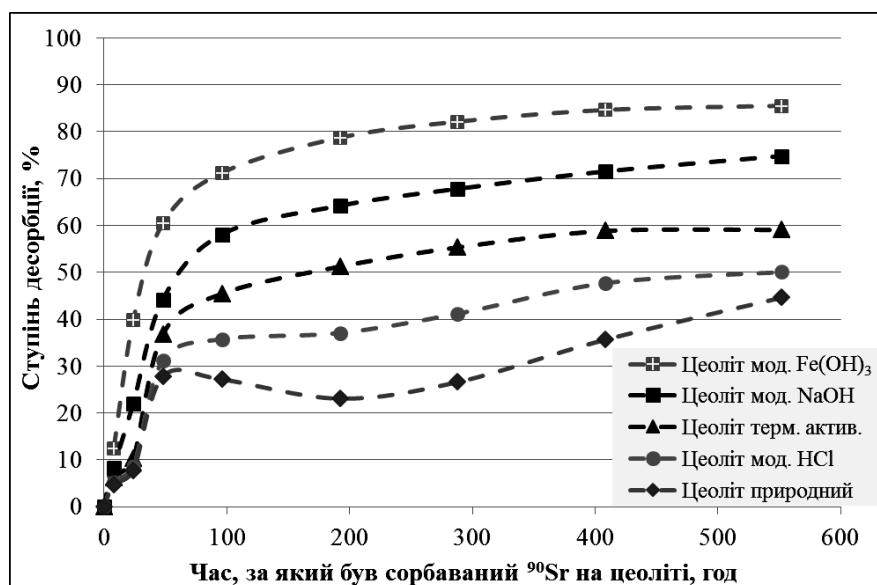


Рис. 5. Залежність ступеню вилуження ^{90}Sr соляною кислотою (кислоторозчинна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті

Встановлено, що при збільшенні тривалості сорбції ступінь вилуження стронцію ацетатом амонію (рис.4) постійно знижується, а соляною кислотою (рис.5) навпаки – збільшується. Також встановлено, що ступінь вилуження ацетатом амонію (іонообмінна

форма) переважає над ступенем вилуження соляною кислотою (кислоторозчинна форма) на першому етапі сорбції до 100 годин. На другому етапі (після 100 годин сорбції) переважає кислоторозчинна форма фіксації стронцію, що свідчить про більш міцну фіксацію стронцію із збільшенням часу контакту сорбент–розчин.

Оскільки зі збільшенням часу контакту сорбент – розчин частка обмінної форми фіксації поглинутого стронцію постійно зменшується, а частка кислоторозчинної форми збільшується, це свідчить про трансформацію обмінної форми в необмінну, тобто відбувається перехід стронцію у форму, потенційно не здатну до водної міграції та іонного обміну. Цей процес стабілізується на рівні 75% фіксованої форми ^{90}Sr від загального поглинання.

Висновки:

1. Встановлено, що найефективнішими в даних умовах сорбентами щодо Sr є цеоліти модифіковані NaOH та гідроксидом заліза.
2. У всіх аналізованих зразках цеоліту водорозчинна форма сорбції становить незначну частку і не перевищує кількох відсотків
3. Зі збільшенням часу контакту сорбент–розчин зменшується частка обмінної форми фіксації стронцію та збільшується частка кислоторозчинної форми, що свідчить про більш міцну фіксацію Sr з часом контакту сорбент – розчин.

1. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект TACIS U4.03/04 // под общей редакцией В.М. Шестопалова. – К.: Вид-во «Промінь», 2008.– Т.1.– 500 с. Т. 2.– 320 с.
2. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.– М.: Энергоатомиздат, 1985.– 184 с.
3. Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Маничев В.И., Коромысличенко Т.И. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами // Мінералогічний журнал. – 2010.– 32. – №3.– С.89–95.
4. Методы определения микроэлементов в природных объектах.– М.: МГУ, 1968.– 400с.
5. Smith J.V. Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309–310.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976.– 781 с.
7. Ярошенко К.К., Лутай С.А. Особливості кінетики поглинання стронцію-90 цеолітом Сокирницького родовища // Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України, 15 грудня 2011 р., м. Запоріжжя: Зб. ст. VII Всеукраїнської наук.–практ. конф. ЗДІА.– С.151–154.

Ярошенко К.К., Бондаренко Г.Н.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ-90 МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Приведены результаты исследования кинетики сорбции ^{90}Sr на природном и модифицированном различными способами цеолите Сокирницького месторождения (Закарпатская область, Украина). Среди исследованных образцов природного и модифицированных цеолитов наиболее эффективными в условиях эксперимента сорбентами относительно стронция являются цеолиты, модифицированные NaOH и гидроксидом железа. Во всех исследованных образцах цеолита водорастворимая форма сорбции стронция составляет незначительную часть и не превышает нескольких процентов. С увеличением продолжительности сорбции уменьшается доля обменной формы фиксации стронция и увеличивается доля кислоторастворимой формы, что свидетельствует о более крепкой фиксации стронция.

Yaroshenko K.K., Bondarenko G.M.

FEATURES OF STRONTIUM-90 SORPTION KINETICS ON MODIFIED ZEOLITES OF SOKIRNITSKE DEPOSIT

There are presents the results of investigation of ^{90}Sr sorption kinetics on nature and various methods modified zeolite of Sokirnitske deposit (Transcarpathian region, Ukraine). Among investigated samples of nature and modified zeolites, the most effective concerning strontium in experimental conditions was a zeolite modified by NaOH and Ferric Hydroxide. In all investigated zeolite samples water-soluble form of strontium sorption compose miner part and not to exceed few percent. With increasing length of sorption lot of exchange form of strontium fixation was reducing, and increasing lot of acid-soluble form of fixation, that witness about more firm strontium fixation.