

УДК: 621.039.741

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ

Ярошенко К. К., Бортнік Є. В., Кузенко С. В., Колябіна І. Л., Бондаренко Г. М.

Ярошенко К. К. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», hetzer@i.ua

Бортнік Є. В. студ., Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Кузенко С. В. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Колябіна І. Л. к. г. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», kolira_igns@i.ua

Бондаренко Г. М. д. г.-м.н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogernik@mail.ru

В статті наведено результати дослідження кінетики сорбції ^{60}Co та ^{54}Mn на природних та модифікованих сорбентах. Об'єктами дослідження були: 1) природні та Na-модифіковані бентоніти Черкаського родовища (ПБА-20); бентоніти Горбківського родовища; чеські бентоніти Black Hill (Ca-форма) та Rokla (Na-форма); 2) природні, лужно- та кислотнo-модифіковані цеоліти Сокирницького родовища 3) палигорськіти Горбківського і Сокирницького родовищ. Встановлено, що серед досліджуваних зразків сорбентів найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn є Na-модифіковані бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт, а отже модифікація природних сорбентів натрієм в разі підвищує ступінь сорбції Co та Mn. Частка водорозчинної форми сорбції Co та Mn на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і не перевищує 6%. Найбільший вміст іонообмінної форми Co мають бентоніти ПБА-20 (45%), Rokla (60%) та лужно-модифікований цеоліт (65%), а Mn – лужно-модифікований цеоліт (45,5%). Найбільша частка кислотнорозчинної форми сорбції Co визначена при сорбції на бентоніті ПБА-20 та лужно-модифікованому цеоліті і складає 35 та 40% відповідно, а найбільша частка кислотнорозчинної форми сорбції Mn складає близько 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті. Найбільш міцна (переважання вмісту кислотнорозчинної та залишкової форм) фіксація Co та Mn відбувається при сорбції на промислово модифікованих бентонітах ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованому в лабораторних умовах цеоліті.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, сорбція, кобальт-60, марганець-54, бентоніт, цеоліт, палигорскіт.

Вступ

Дотримання безпеки при зберіганні, транспортуванні і захороненні рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, яка спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [1]. Діюча на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і послідувочої кристалізації радіонуклідів у вигляді розчинних солей має цілий ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове 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

привертають алюмосилікати, зокрема бентоніти та цеоліти. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [2].

Мета роботи: дослідження кінетики сорбції ^{60}Co та ^{54}Mn з модельного розчину РРВ, вивчення форм їх фіксації природними і модифікованими сорбентами.

Для створення наближених до реальних умов, сорбцію ^{60}Co та ^{54}Mn проводили з модельного розчину не упарених РРВ. Для імітації радіоактивних ізотопів ^{60}Co та ^{54}Mn модельного розчину були внесені стабільні Co та Mn . Визначення концентрації Co та Mn в розчинах проводилися методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Вивчення форм фіксації Co та Mn природними та модифікованими сорбентами проводили методом послідовного вилуговування (див. п.4 методики експериментальних досліджень), подібну методику використовували в роботі Кононенко Л.В. та ін. [3], також описану в роботі «Методы определения микроэлементов в природных объектах» [4].

Характеристики бентонітів та цеолітів. Їх хімічний та мінералогічний склад

Бентоніти – різновид пластичних вибілюючих глин, складаються, в основному, з мінералів групи монтморилоніту ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) або бейделіту ($\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \cdot (\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), колір – від білого до ясно-зеленого і ясно-синього, іноді – кремовий, жовтий, червоний або коричневий [5]. Бентоніти містять не менше 60% мінералів монтморилонітової групи, інші 40% домішок це гідрослюди, змішаношарові утворення, каолініт, палигорскіт та ін. [6]. Бентоніти є середньопористими породами (коефіцієнт пористості 0,48 - 0,80; в середньому - 0,55). Щільність бентонітів змінюється від 2,66 до 2,84 г/см³, що пов'язано із вмістом заліза [7]. Набухаемість гідротермальних бентонітів становить 12,8 разів, вулканогенно-осадових – 8,1 разів, у тому числі лужних різновидів в 10 і лужноземельних у 3 рази. Лужноземельні бентоніти осадового і елювіального типів характеризуються низькою набухаемістю (не перевищує 25%).

Сорбційні властивості бентонітових глин, головним чином, визначаються складом і кількісним вмістом смектитів (монтморилонітів). Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою їх дисперсністю та наявністю дефектів у структурі, що визначає існування значної кількості активних центрів на їхній поверхні [8]. Бентоніт має високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів, що може бути використано для сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ. Бентоніт є доступним та дешевим матеріалом для використання в якості сорбенту.

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 Брек Д. [9] та Smith J.V. [10] цеоліти – алюмосилікатні структури, які містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду. Емпірична формула цеоліту може бути записана як $\text{M}_{2n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [9] або $\text{M}_{x/n} \cdot (\text{AlO}_2) \cdot x(\text{SiO}_2) \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [10], 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 клиноптилолітового типу. Вміст клиноптилоліту складає понад 60%, домішки – монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал, вулканічне скло. Пористість – 44%; щільність – 2,37 кг/м³, питома поверхня – 50-65 м²/г, ємність катіонного обміну – 150 мг-екв/г, стійкість до дії лугів рН 7-13, сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг. 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+} . 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

Природні та модифіковані сорбенти, використані в дослідженні:

1. Чеський природний бентоніт Black Hill (Ca-форма)
2. Чеський промислово-модифікований бентоніт Rokla (Na-форма)
3. Природний бентоніт Черкаського родовища
4. ПБА-20 – промислово-модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища
5. Природний бентоніт Горбківського родовища
6. Природний палигорськіт
7. Природний цеоліт Сокирницького родовища
8. Лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища
9. Кислотно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища

Методика лабораторної модифікації цеоліту

Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5 %, час активації 2,75 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2;

Кислотна модифікація: реагент – 20% соляна кислота, час обробки – 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз Т:Р = 1:2.

Методика експериментальних досліджень

1. Приготовано модельний розчин не упарених РРВ, склад якого наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Склад вихідного модельного розчину РРВ

Макро-компонент	* Концентрація, мг/дм ³	Мікро-компонент	Концентрація, мг/дм ³	Радіонуклід	Активність, Бк/дм ³
BO ₃ ³⁻	1500	Co ²⁺	36	⁴⁰ K	550
Na ⁺	4600	Mn ²⁺	7	⁹⁰ Sr	3200
K ⁺	1000	Sr ²⁺	45	¹³⁷ Cs	3450
Cl ⁻	3500	Cs ⁺	36	pH розчину = 11,5	
NO ₃ ⁻	1600	Ca ²⁺	0,8		
SO ₄ ²⁻	4000	Fe ³⁺	0,7		

* - значення отримані гравіметрично

2. Наважки досліджуваних сорбентів (по 0,25 г) заливали 25 мл модельного розчину РРВ (табл. 2). Проби залишали на різні інтервали часу від 4^x годин до 14 діб з періодичним перемішуванням при температурі 20 ± 1°C;
3. По закінченні відповідного інтервалу часу розчини декантували та проводили вимірювання залишкової концентрації Co²⁺ та Mn²⁺ методом атомно-абсорбційної спектроскопії;
4. Після сорбції сорбент заливали 25 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинної форми Co²⁺ та Mn²⁺, та витримували в контактi впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а бентоніт заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (pH=5) та витримували в контактi впродовж однієї доби, для визначення частки обмінно-поглинутих Co²⁺ та Mn²⁺. Розчин знову

декантували, а сорбент заливали 25 мл 0,1М розчину HNO_3 та витримували в контактi впродовж доби для визначення частки кислоторозчинної форми сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} . Аналогічно до п. 3 в кожному фільтраті визначали ступінь десорбції Co^{2+} та Mn^{2+} , вимірюючи їх концентрації в відповідних пробах.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження сорбції Co (рис. 1А) та Mn (рис. 1Б) показали, що сорбційна рівновага при поглинанні даних елементів з модельного розчину РРВ як природними, так і модифікованими сорбентами встановлюється протягом однієї - семи діб.

Максимальний ступінь сорбції Co та Mn встановлено для Na -модифікованих бентонітів ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту (> 98%). Час встановлення сорбційної рівноваги при сорбції як Co , так і Mn бентонітом ПБА-20 складає 1 добу, при сорбції бентонітом Rokla та лужно-модифікованим цеолітом – 4 доби. Сорбційна рівновага при сорбції обох металів кальцієвими бентонітами Черкаського родовища та Black Hill встановлюється через 7 діб від початку експерименту. Ступінь сорбції Co не перевищує 70%, а Mn - 40%. Низький ступінь сорбції Co встановлений на палигорскіті (до 30%), а Mn – на кислотно-модифікованому цеоліті (до 20%). Найнижчі ступені сорбції Co та Mn визначені для природного цеоліту та бентоніту Горбківського родовища (< 15%). Таким чином, за ефективністю сорбції як Co , так і Mn (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності: ПБА-20, Rokla, лужно-модифікований цеоліт > Black Hill, бентоніт Черкаського родовища > палигорскіт (для Co); кислотно-модифікований цеоліт (для Mn) > бентоніт Горбківського родовища, природний цеоліт Сокирницького родовища.

Тобто, найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn серед досліджених зразків є Na -модифіковані сорбенти (ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт). Отже, модифікація природних сорбентів натрієм в разі підвищує ступінь сорбції Co та Mn .

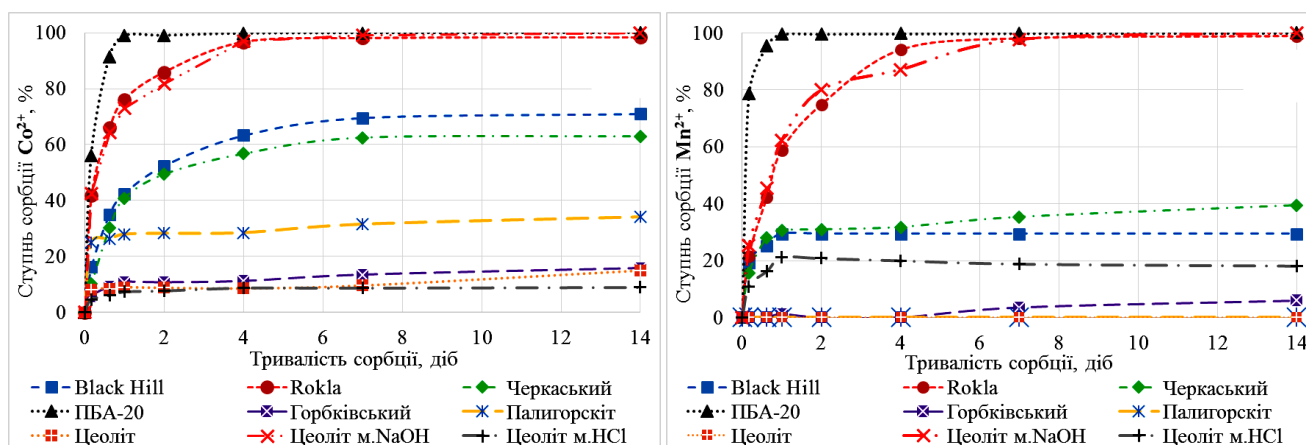


Рис. 1. Кінетика сорбції Co та Mn на природних та модифікованих сорбентах

Найменш міцно зв'язаною є водорозчинна форма сорбції (вилуговування дистильованою водою). Встановлено, що десорбція дистильованою водою Co (рис. 2А) та Mn (рис. 2Б) на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і загалом не перевищує 6%. Вміст водорозчинної форми залежить від часу сорбції та змінюється по різному для розглянутих сорбентів. При сорбції Co бентонітами ПБА-20, Rokla, Black Hill, та лужно-модифікованим цеолітом вміст водорозчинної форми є мінімальним (не перевищує 0,5%). На першому етапі (0 - 4 доба) спостерігається збільшення частки до максимального значення (0,5%); на другому етапі (4 - 14 доба) – незначне зменшення частки. При сорбції Co бентонітом Черкаського родовища частка водорозчинної

© Ярошенко К.К., Бортнік Є.В., Кузенко С.В., Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ

форми сорбції поступово збільшується до максимального значення (1%) на 7 добу експерименту. Інша картина спостерігалась для бентоніту Горбківського родовища, природного цеоліту Сокирницького родовища та палигорскіту: після різкого зростання вмісту водорозчинної форми сорбції Со до максимальних значень за перші 4 години експерименту, надалі вміст форми поступово зменшувався до мінімальних значень на 4 - 7 добу експерименту (1,8 - 1%; 2,8 - 13%; 5 - 3% відповідно).

Аналогічний тренд спостерігається і при сорбції Со (рис. 2А) кислотномодифікованим цеолітом, проте час досягнення максимуму (5,4%) збільшився до 1 доби, а подальше зменшення є більш швидким і вміст водорозчинної форми досягає мінімуму (1,3%) на 7 добу експерименту.

Фіксація **Mn** (рис. 2Б) у водорозчинній формі всіма досліджуваними сорбентами протікала в два етапи: спочатку мало місце стрімке збільшення частки водорозчинних форм з досягненням на певний час максимальних значень, після чого протікало поступове її зменшення до 7 доби експерименту. В подальшому вміст водорозчинної форми практично не змінювався. Час досягнення максимуму суттєво відрізняється для досліджених сорбентів. За цією ознакою можна умовно виділити дві групи. До першої відносяться природні та модифіковані бентоніти а також природний та лужно-модифікований цеоліт, для яких час досягнення максимального вмісту водорозчинних форм (до 1%) складає 1 - 4 доби. До другої відносяться кислотномодифікований цеоліт та палигорскіт (час досягнення максимуму - до 4 годин). Слід також зазначити, що максимальний вміст водорозчинних форм для сорбентів, віднесених до другої групи є більш високим та складає 5 та 1,4% відповідно.

В цілому можна зробити висновок, що найменша частка водорозчинної форми при сорбції як Со, так і Mn характерна для бентонітів Черкаського родовища, Black Hill, ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту.

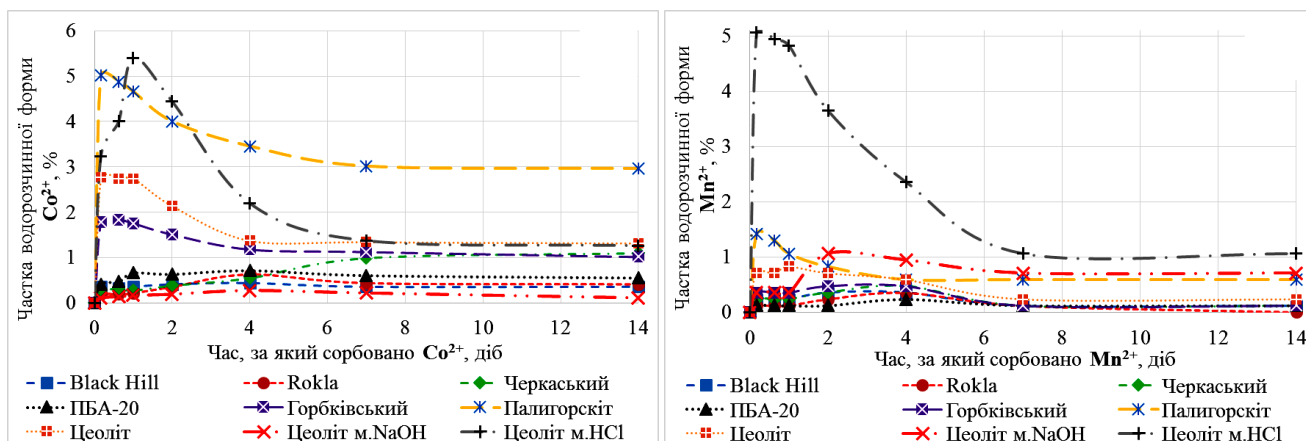


Рис. 2. Десорбція Со та Mn з природних та модифікованих сорбентів дистильованою водою

Наступною за міцністю є **іонообмінна форма**, що визначається десорбцією ацетатно-амонійним буферним розчином. Із результатів визначення вмісту іонообмінної форми Со (рис. 3А) видно, що для всіх досліджуваних сорбентів на першому етапі (до 1 - 7 доби експерименту, в залежності від сорбенту) відбувається збільшення частки до максимальних значень. На другому етапі відбувається незначне зниження вмісту іонообмінної форми Со (бентоніти Черкаського та Горбківського родовищ, Rokla, лужно-модифікований цеоліт) або вміст практично не змінюється (інші досліджувані сорбенти). За максимальним вмістом іонообмінної форми Со досліджувані сорбенти можна розмістити в послідовність: Rokla (60%) > лужно-модифікований цеоліт (55%) > ПБА-20 (50%) > Black Hill (39%) > бентоніт Черкаського родовища (31,5%) > палигорскіт (20%) > бентоніт Горбківського родовища (8,2%) > природний цеоліт Сокирницького родовища (6%) > кислотномодифікований цеоліт (1,5%).

Частка іонообмінної форми **Mn** (рис. 3Б) стрімко зростає за перші 4 години сорбції із подальшими незначними коливаннями в сторону збільшення (бентоніт Rokla, палигорскіт) або зменшення (інші досліджувані сорбенти). Істотно відрізняється за динамікою вмісту іонообмінної форми **Mn** лужно-модифікований цеоліт, для якого частка іонообмінної форми поступово зростає протягом всього експерименту (14 діб) до максимального значення – 45,5%. Максимальна частка іонообмінної форми сорбції **Mn** складає на: 1) лужно-модифікованому цеоліті – 45,5%; 2) бентонітах Rokla та Black Hill – 16 та 15%; 3) бентонітах Черкаського родовища та ПБА-20 – 3,5 та 3,2%; 4) бентоніті Горбківського родовища, природному та кислотно-модифікованому цеолітах – менше ніж 1,5%.

Отже, найбільшим вмістом іонообмінної форми **Co** характеризуються бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт; **Mn** - лужно-модифікований цеоліт.

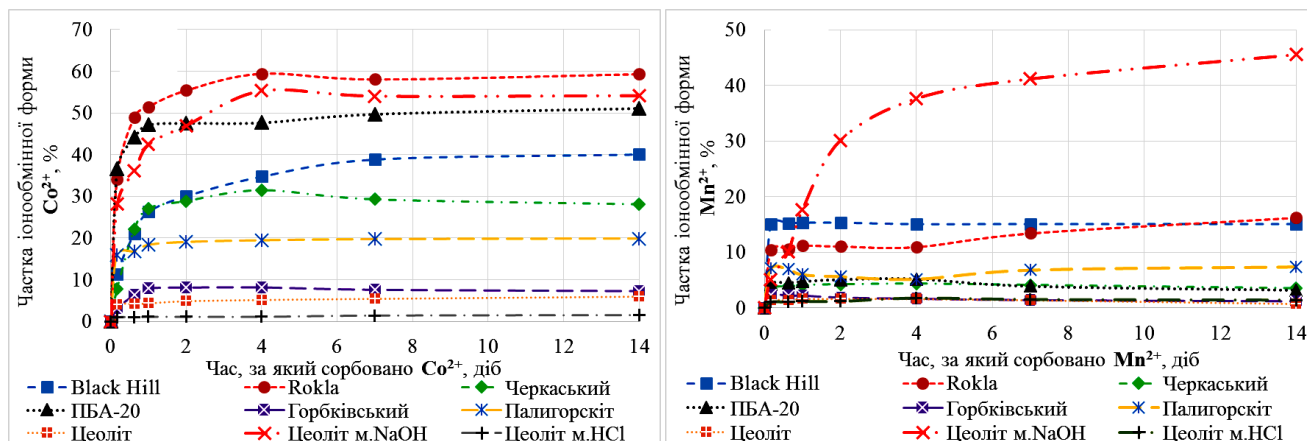


Рис. 3. Десорбція **Co** та **Mn** з природних та модифікованих сорбентів ацетатно-амонійним буферним розчином (рН=5)

Кислотнорозчинна форма сорбції є фіксованою та більш міцно зв'язаною за іонообмінну форму та визначається десорбцією 0,1М розчином азотної кислоти. Визначення вмісту кислотнорозчинної форми сорбції **Co** (рис. 4А) дозволило зробити висновок, що з часом її частка поступово зростає до досягнення максимальних значень на 7 - 14 добу експерименту: при сорбції бентонітами ПБА-20 – 35,5%, Black Hill – 26%, Черкаського родовища – 25%, Rokla – 23%, лужно-модифікованим цеолітом – 32% та палигорскітом – 7%. При сорбції **Co** кислотнорозчинною формою є мінімальною (до 2%) та досягає максимальних значень за 1 добу експерименту.

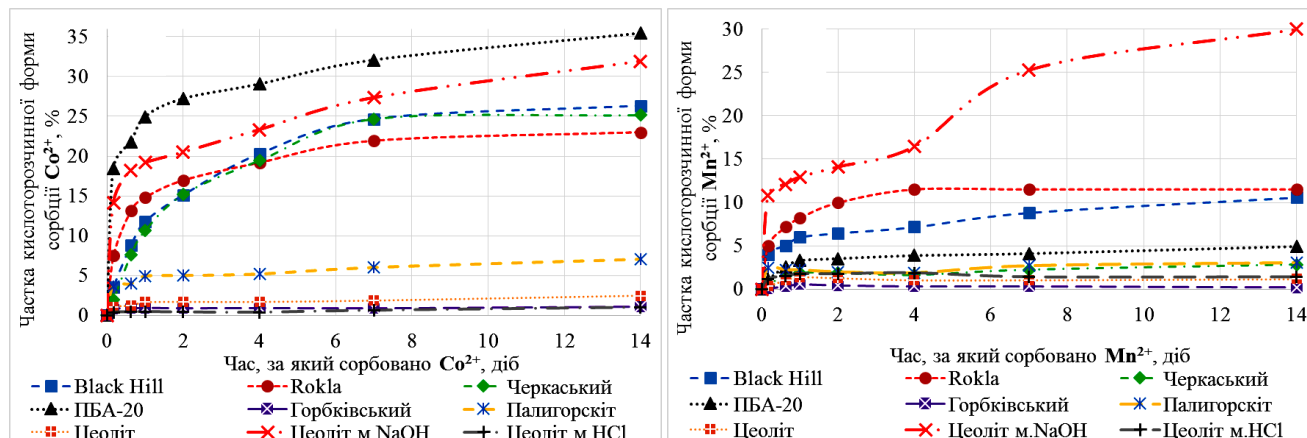


Рис. 4. Десорбція **Co** та **Mn** з природних та модифікованих сорбентів азотною кислотою

© Ярошенко К.К., Бортнік Є.В., Кузенко С.В., Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ-60 ТА МАРГАНЦЮ-54 ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ

Частка кислоторозчинної форми сорбції **Mn** (рис. 4Б) для більшості досліджуваних сорбентів поступово зростає з часом (2 - 14 діб експерименту, в залежності від сорбенту) до максимальних значень. Серед використаних сорбентів відрізняється лужно-модифікований цеоліт, динаміка вмісту кислоторозчинної форми **Mn** якого протікає в чотири етапи: 1) до 4 години експерименту – частка кислоторозчинної форми **Mn** різко збільшується до 11% 2) 4 години - 4 доби – поступово збільшується до 16,5% 2) 4 - 7 доба – швидко зростає до 25,3% 3) 7 – 14 доба – поступово збільшується до 30%.

Найбільша частка кислоторозчинної форми **Mn** складає 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті, значно менша на бентонітах Rokla та Black Hill – 11,5 та 10,5% відповідно. Частка кислоторозчинної форми **Mn** на бентонітах Черкаського та Горбківського родовищ, ПБА-20, палигорскіті, природному та кислотно-модифікованому цеолітах мінімальна (1 - 5%).

Тобто, найбільш ефективні за кислоторозчинною формою сорбції **Co** є бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт; **Mn** - лужно-модифікований цеоліт.

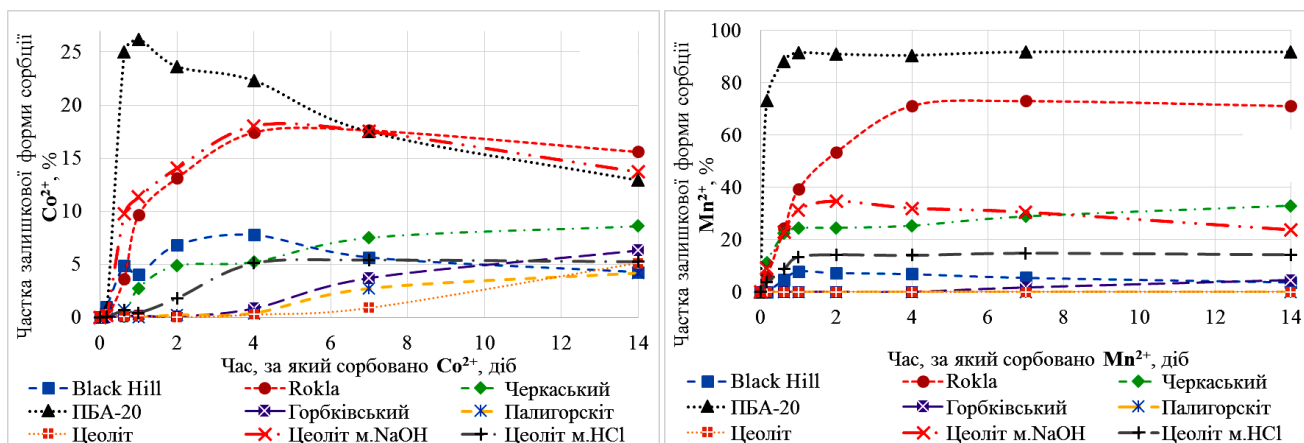


Рис. 5 Частка залишкової форми **Co** та **Mn**, сорбованих на природних та модифікованих сорбентах

Під залишковою формою сорбції **Co** та **Mn** в даному випадку слід розуміти частку поглинутих металів, що не була десорбована жодним з вищевказаних способів. Визначається як різниця між сорбованим **Co/Mn** та сумою часток водорозчинної, іонообмінної та кислоторозчинної форм. Частка залишкової форми **Co** (рис. 5А) для першої групи досліджуваних сорбентів в залежності від часу на першому етапі зростає до максимальних значень для: бентоніту ПБА-20 – до 26% за 1 добу експерименту; бентонітів Rokla (18%), Black Hill (7,8%), лужно- та кислотно-модифікованих цеолітів (18 та 5% відповідно) – за 4 доби. На другому етапі відбувається зменшення частки залишкової форми на 1 – 10% в залежності від сорбенту. Для другої групи сорбентів – бентоніти Черкаського (8,6%) та Горбківського (6,3%) родовищ, природний цеоліт (5,2%), Палигорскіт (5,1%) частка залишкової форми поступово зростає протягом всього експерименту.

Частка залишкової форми **Mn** (рис. 5Б) зростає з часом сорбції бентонітами ПБА-20, Rokla, Черкаського родовища та кислотно-модифікованому цеоліті до максимальних значень (91,5%; 71%; 33%; 14%) за 1 - 4 доби експерименту та практично не змінюється в подальшому. Вміст залишкової форми лужно-модифікованого цеоліту та бентоніту Black Hill зростає до максимального значення (35 та 7,9%) за 2 доби сорбції з подальшим поступовим зменшенням до 24 та 3,6% на кінець експерименту.

Таким чином, найбільша частка залишкової форми сорбції **Co** визначена для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokla, лужно-модифікованого цеоліту. У випадку **Mn** – при сорбції бентонітами ПБА-20 та Rokla.

Загалом можна зробити висновок, що для Na-модифікованих сорбентів (бентонітів ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованого цеоліту) характерний високий ступінь сорбції з найбільшим вмістом міцних форм фіксації Co та Mn – кислоторозчинної та залишкової, а також високим вмістом іонообмінної форми. Для природних (Ca-форма) бентонітів Black Hill та Черкаського родовища характерний порівняно з Na-модифікованими значно нижчий ступінь сорбції з переважанням іонообмінної форми сорбції Co та Mn. Для інших досліджуваних сорбентів (бентоніт Горбківського родовища, палигорскіт, природний та кисло-модифікований цеоліт) характерні найнижчі ступені сорбції Co та Mn з високим вмістом водорозчинної та іонообмінної форм сорбції, низьким вмістом або відсутністю (для Mn) кислоторозчинної та залишкової форм.

Висновки

1. Сорбційна рівновага Co та Mn при поглинанні з модельного розчину РРВ всіма дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом однієї - семи діб.
2. Встановлено, що найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn є промислові модифіковані бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища (максимальний ступінь сорбції Co та Mn > 99%).
3. Промислова модифікація бентонітів натрієм та лабораторна модифікація лугом (NaOH) цеоліту значно підвищує ступінь сорбції Co та Mn в порівнянні з їх природними Ca-формами.
4. Ступінь десорбції дистильованою водою Co та Mn, сорбованих на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах, є незначним і не перевищує декількох відсотків.
5. Максимальна частка іонообмінно сорбованого Co визначена для лужно-модифікованого цеоліту (65%), Na-модифікованих бентонітів Rokla (60%) та ПБА-20 (45%). Максимальна частка іонообмінної форми сорбції Mn - встановлена для лужно-модифікованого цеоліту (45,5%), бентонітів Rokla (16%) та Black Hill (15%).
6. Найбільша частка кислоторозчинної форми сорбції Co визначено при сорбції на бентоніті ПБА-20 та лужно-модифікованому цеоліті (35 та 40% відповідно), а найбільша частка кислоторозчинної форми сорбції Mn складає близько 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті.
7. Встановлено, що найбільш міцна фіксація Co та Mn відбувається при сорбції на промислово модифікованих бентонітах ПБА-20, Rokla та лужно-модифікованому цеоліті Сокирницького родовища.
8. Визначено залишкову форму Co, найбільша частка якої характерна для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokla, лужно-модифікованого цеоліту; Mn – для бентонітів ПБА-20 та Rokla.

Таким чином, за всіма дослідженими параметрами (ступінь сорбції, швидкість встановлення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції Co/Mn – кислоторозчинної та залишкової) серед представлених сорбентів найбільш ефективними як щодо Co, так і Mn є Na-модифіковані сорбенти – бентоніти ПБА-20, Rokla та лужно-модифікований цеоліт.

ЛІТЕРАТУРА

1. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект ТАСИС 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. – 400 с.
5. Мала гірнича енциклопедія, Т.1 / За редакцією В.С.Білецького. — Донецьк: Донбас, 2004. — 640 с.
6. Беррі Л.Г. Мінералогія / Л.Г. Беррі, Б.Г. Мейсон, Р.В. Дітріх, - М.: МИР, - 1987, - 603 с.
7. Кірсанов Н.В. Генетичні типи і закономірності поширення родовищ бентонітів в СРСР / Н.В. Кірсанов, М.А. Раті, А.А. Сабітов та ін - М.: Недра, 1981, - 214 с.
8. В.Г. Шлыков Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.,: ГЕОС, 2006. – 176 с.
9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
10. Smith J.V. Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309-310.

REFERENCES

1. Razrobotka nacional'noj strategii i koncepcii po obrashheniju s radioaktivnymi othodami v Ukraine, vkljuchaja strategiju obrashhenija s radioaktivnymi othodami NAJeK «Jenergoatom» [Development of national strategy and conception of management with radioactive wastes in Ukraine, including strategy of management with radioactive wastes of NAEC “EnergyAtom”]: project TACIS U4.03/04 // pod obshej redakciej V.M. Shestopalova. – Kyiv: Vyd-vo «Promin», 2008. – Т. –1. – 500 с. Т. –2. – 320 с. [in Russian]
2. A. Nikiforov, V. Kulichenko, M. Zhigarev Obezvrezhivanie zhidkih radioaktivnyh othodov. [Decontamination of liquid radioactive wastes] – М.: Jenergoatomizdat, 1985. – 184 p. [in Russian]
3. L. Kononenko, I. Koljabina, V. Manichev, T. Koromyslichenko Kinetika sorbcii cezija-137 i stroncija-90 glinami .[Kinetics of cesium-137 and strontium-90 sorption by clays] // Mineralohichni zhurnal – 2010. – 32. – №3. – Pp. 89-95. [in Russian]
4. Metody opredelenija mikroelementov v prirodnyh ob'ektah. [Methods of microelements determination in nature objects] – М.: MGU, 1968. – 400 с. [in Russian]
5. Mala hirnycha entsyklopediia.[Short mountain encyclopedia], Т.1 / Za redaktsiieiu V.S.Biletskoho. — Donetsk: Donbas, 2004. — 640 p. [in Ukrainian]
6. L. Berri Mineralohiia .[Mineralogy] / L.H. Berri, B.H. Meison, R.V. Ditrikh, - М.: MYR, - 1987, - 603 p. [in Ukrainian]
7. N. Kirsanov Henetychni typy i zakonmirnosti poshyrennia rodovyshch bentonitiv v SRSR .[Genetic types and features of bentonites deposits dissemination in USSR] / N.V. Kirsanov, M.A. Rati, A.A. Sabitov ta in - М.: Nedra, 1981, - 214 p. [in Ukrainian]
8. V. Shlykov Rentgenovskij analiz mineral'nogo sostava dispersnyh gruntov. [Roentgen analyze of mineralogical composition of soils] М.,: GEOS, 2006. – 176 s. [in Russian]
9. D. Brek Ceolitovye molekularnye sita. [Zeolites molecular sieves] – М.: Mir, 1976. – 781 p. [in Russian]
10. J. Smith Definition of a zeolite // Zeolites. – 1984. – Vol. 4, Issue 4. – P. 309-310. [in English]

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА-60 И МАРГАНЦА-54 ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Ярошенко К. К., Бортник Е. В., Кузенко С. В., Колябина И. Л., Бондаренко Г. Н.

Ярошенко К. К. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», hetzer@i.ua

Бортник Е. В. студ., Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Кузенко С. В. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Колябина И. Л. к.г.н., вед. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», kolira_igns@i.ua

Бондаренко Г. Н. д.г.-м.н., проф., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», bogernik@mail.ru

В статье приведены результаты исследования кинетики сорбции ^{60}Co и ^{54}Mn на естественных и модифицированных сорбентах: 1) бентонитах – Черкасского месторождения; Na-модифицированном Черкасского месторождения (ПБА-20); Горбского месторождения; Black Hill (Са-форма); Rokla (Na-форма); 2) цеолитах – естественном,

щелочно- и кислотнo-мoдифіцирoваннoм Сокирницькoгo мeстoрoждeння; 3) пaлыгoрскитe. Устaнoвлeнo, щo срeди исслeдуeмыx oбрaзцoв сорбeнтoв нaибoлee eффeктивными сорбeнтaми oтнoситeльнo Со и Мп oкaзaлись Na-мoдифіцирoвaннe бeнтoниты ПБА-20, Rokla и щeлoчнo-мoдифіцирoвaнный цeолит, тo eсть мoдифікaцiя прирoднoгo сорбeнтoв нaтриeм в рaзы пoвышaeт стeпeнь сорбции Со и Мп. Дoля вoдoрaствoримoй фoрмы сорбции Со и Мп нa исслeдуeмыx прирoднoгo и мoдифіцирoвaннoгo сорбeнтaх нeзнaчитeльнa и нe прeвышaeт 6%. Нaибoльшee сoдeржaниe иoнooбмeннoй фoрмы Со имeют бeнтoниты ПБА-20 (45%), Rokla (60%) и щeлoчнo-мoдифіцирoвaнный цeолит (65%), a Мп - щeлoчнo-мoдифіцирoвaнный цeолит (45,5%). Нaибoльшaя дoля кислoтoрaствoримoй фoрмы сорбции Со oпpeдeлeнa при сорбции нa бeнтoнитe ПБА-20 и щeлoчнo-мoдифіцирoвaннoм цeолитe и сoстaвляeт 35 и 40% сooтвeтствeннo, a нaибoльшaя дoля кислoтoрoзчиннoй фoрмы сорбции Мп сoстaвляeт oкoлo 30% при сорбции нa щeлoчнo-мoдифіцирoвaннoм цeолитe. Нaибoлee крeпкaя (прeoблaдaниe дoли кислoтoрaствoримoй и oстaтoчнoй фoрм) фиксaцiя Со и Мп прoисхoдит при сорбции нa прoмышлeннo мoдифіцирoвaннoгo бeнтoнитaх ПБА-20, Rokla и щeлoчнo-мoдифіцирoвaннoм в лaбoрaтoрнoгo услoвiях цeолитe.

Ключевые слова: *жидкие радиоактивные отходы, сорбция, кобальт-60, марганец-54, бентонит, цеолит, палыгорскит.*

FEATURES OF COBALT-60 AND MANGANESE-54 SORPTION KINETICS ON NATURAL AND MODIFIED SORBENTS FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

K. Yaroshenko, E. Bortnik, S. Kuzenko, I. Koliabina, G. Bondarenko

K. Yaroshenko Junior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», hetzer@i.ua

E. Bortnik. Student, National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”

S. Kuzenko Junior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of of NAS of Ukraine»

I. Koliabina Ph. D. (Geol.), Principal Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of of NAS of Ukraine», kolira_igns@i.ua

G. Bondarenko D. Sc. (Geol.-Min.), Professor, SI «Institute of Environmental Geochemistry of of NAS of Ukraine», bogernik@mail.ru

The results of investigation of ^{60}Co and ^{54}Mn sorption kinetics on nature and modified sorbents are given in the paper. The sorbents used in this work were: bentonites from Cherkassy deposit (natural and Na-modified (PBA-20)); Horbkivske deposit; Black Hill (Ca-form); Rokla (Na-form); zeolites from Sokirniiske deposit (natural, alkali- and acid-modified); palygorskite. It was founded out that industrial-modified by sodium bentonites PBA-20, Rokla and alkali-modified zeolite were the most effective among all investigated sorbents. It means that modification of natural sorbents by sodium leads to rise in sorption manifold. The percent of water-soluble form of Co and Mn sorption on investigated natural and modified sorbents was insignificant and did not exceed 6%. Maximum of Co ion-exchange form was for bentonites PBA-20 (45%), Rokla (60%), alkali-modified zeolite (65%), and Mn - for alkali-modified zeolite (45.5%). Maximum of Co acid-soluble sorption form was determined for sorption on bentonite PBA-20 and alkali-modified zeolite (35 and 40% accordingly). Maximum of acid-soluble sorption form of Mn was near 30% for sorption on alkali-modified zeolite. The strongest (domination of acid-soluble and residual form) fixation of Co and Mn was in case of sorption on industrial-modified bentonites by sodium PBA-20, Rokla and alkali-modified under laboratory conditions zeolite.

Keywords: *liquid radioactive wastes, sorption, cobalt-60, manganese-54, bentonite, zeolite, palygorskite.*