

УДК: 621.039.741

Ярошенко К.К.¹, Бортнік Є.В.², Колябіна І.Л.¹, Кононенко Л.В.¹, Бондаренко Г.М.¹

¹ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ СТРОНЦІЮ-90 БЕНТОНІТАМИ

В статті наведено результати дослідження динаміки сорбції ⁹⁰Sr на природному бентоніті Black Hill (Ca-форма) та промислово модифікованому бентоніті Rokla (Na-форма) (Чеська Республіка). Природний кальцієвий бентоніт Black Hill за умов експерименту виявився більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований натрієм бентоніт Rokla. Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 80,7% та 60,7% відповідно. Фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на бентоніті Rokla. Вихідні значення рН розчину не впливають на ступінь сорбції стронцію бентонітами та на його розподіл між формами знаходження.

Вступ

Забезпечення безпеки зберігання, транспортування і захоронення рідких радіоактивних відходів (РРВ) передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, яка 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 подальшої 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. Особливу увагу серед природних матеріалів викликають алюмосилікати, зокрема бентоніти та цеоліти.

Бентоніт має високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів, що може бути використано для створення ізолюючих бар'єрів у місцях зберігання та захоронення токсичних, у тому числі радіоактивних відходів та сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ, а також він є доступним та дешевим матеріалом, що зумовлює його економічну доцільність.

Експериментальні модельні дослідження сорбції радіонуклідів природними глинами українських родовищ, у тому числі Черкаським бентонітом, показали, що співвідношення між іонообмінним та необмінним поглиненням радіонуклідів глинами змінюється з часом. Виявлено ефект ремобілізації радіонуклідів, і особливо стронцію-90, що перебували у фіксованій формі [2].

Сорбційні властивості бентонітових глин передусім визначаються складом і кількісним вмістом смектитів (монтмориллонітів). Специфіка смектитів полягає в їхній високій фізико-хімічній активності, а також у лабільності міжшарового простору, що достатньо легко дозволяє модифікувати глини з метою поліпшення поглинаючих властивостей. Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою дисперсністю та наявністю дефектів у структурі, що обумовлює існування значної кількості активних центрів на їхній поверхні [3]. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [4].

Метою даної роботи було дослідження динаміки сорбції ⁹⁰Sr та форм його фіксації природним бентонітом Black Hill (Ca-форма) і промислово модифікованим бентонітом Rokla (Na-форма).

Для вивчення динаміки іонообмінної та необмінної сорбції стронцію користувались методикою, описаною у роботі Кононенко Л.В. та Колябіної І.Л. [2], що включала дослідження динаміки загальної та іонообмінної сорбції радіонуклідів. Вміст фізико-хімічних форм визначали методом послідовного вилуговування дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації), ацетатно-амонійним буферним розчином з рН = 5 (іонообмінна форма) [5].

Висока іонна сила є характерною для рідких радіоактивних відходів, тому сорбцію ^{90}Sr проводили з 0,1 М розчину NaCl, щоб створити умови підвищеної мінералізації, наближені до реальних. Окрім радіоактивного ^{90}Sr РРВ містять стабільний стронцій. Його також вносили у розчин на рівні концентрації, характерної для природних вод (0,1 мг/дм³ Sr).

Методика експериментальних досліджень

1. Приготування робочого розчину. В колбу місткістю 1000 см³ вносять стандарт-титр для приготування 0,1 М розчину NaCl та заливають до половини колби дистильовану воду. Розчин перемішують, після чого піпеткою додають 1 мл розчину Sr(NO₃)₂ (концентрація Sr²⁺ – 100 мг/дм³) та 5 мл розчину радіонукліду ^{90}Sr . Утворений розчин доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують. Таким чином отримували робочий розчин, що містить 0,1 М NaCl; 0,1 мг/дм³ Sr²⁺; 6420 Бк/дм³ ^{90}Sr .
2. Наважки бентоніту (по 0,25 г) заливали 25 мл робочого розчину (п.1) і залишали на різні інтервали часу від 1 до 49 діб з періодичним перемішуванням при температурі 20±1°C.
3. Вимірювання залишкової активності ^{90}Sr проводилось β -спектрометричним методом за дочірнім радіонуклідом - ^{90}Y . Для цього по закінченні відповідного інтервалу часу розчини декантували та витримували протягом 26 діб для встановлення ізотопної рівноваги ^{90}Sr - ^{90}Y ;
4. З проби відбирали аліквоту 10 мл, випарювали в скляній чашці Петрі та вимірювали активність ^{90}Sr за допомогою бета-спектрометра СЕБ-01.
5. В залишку розчинів вимірювали кінцеве значення рН розчину та концентрацію Na⁺ потенціометричним методом за допомогою іономіра та відповідних електродів.
6. Бентоніт після сорбції заливали 25 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинного стронцію, та витримували в контакті впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а бентоніт заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (рН=5) та витримували в контакті впродовж однієї доби, для визначення обмінно-поглинутого стронцію. В кожному фільтраті, аналогічно до п.4, визначали ступінь десорбції стронцію, вимірюючи активність ^{90}Sr в пробі. Відповідно до п.5 в залишку розчинів після десорбції дистильованою водою визначали кінцеві значення рН розчинів та концентрацію Na⁺.

Результати дослідження та їх обговорення

Одержані результати дослідження сорбції стронцію на природному бентоніті Black Hill (рис. 1) показали, що основна маса стронцію поглинається із робочого розчину протягом першої доби. При збільшенні часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінюється і становить 70 – 80 %. Максимальний ступінь сорбції стронцію (80,7 %) отримано на 21 добу від початку експерименту. Необмінне поглинання стронцію на бентоніті Black Hill значно переважає обмінне, а форма його фіксації практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин. Ступінь вилуговування сорбованого стронцію дистильованою водою не перевищує декількох відсотків. З вище вказаного можна зробити висновок про надійну фіксацію сорбованого на даному бентоніті стронцію незалежно від тривалості поглинання.

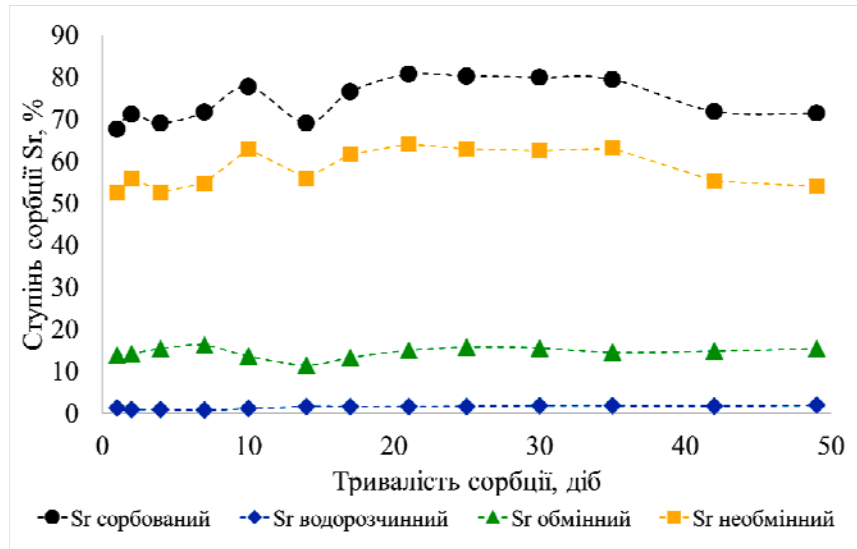


Рис. 1. Динаміка загального, обмінного та необмінного поглинання стронцію природним бентонітом Black Hill (Ca-форма)

Сорбція стронцію на промислово модифікованому бентоніті Rokla (рис. 2) відбувається в декілька етапів. Перший етап (до 4х діб) – спостерігається збільшення ступеню сорбції стронцію (до 60,0%); на другому етапі (від 4 до 25 доби) – поступове зниження ступеню сорбції з часом (з 60 до 37,8%); на третьому етапі (25 – 35 діб) – збільшення ступеню сорбції (до 60,7%); на четвертому етапі (35 – 49 діб) відбувається поступове зниження ступеню сорбції (до 47,2%). Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 60,7% при тривалості сорбції 35 діб. На відміну від попереднього сорбенту, протягом всього експерименту значно переважає частка обмінно-поглинутого стронцію. Проте зі збільшенням часу контакту сорбент – розчин спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію. Практично відсутня водорозчинна форма знаходження сорбованого стронцію.

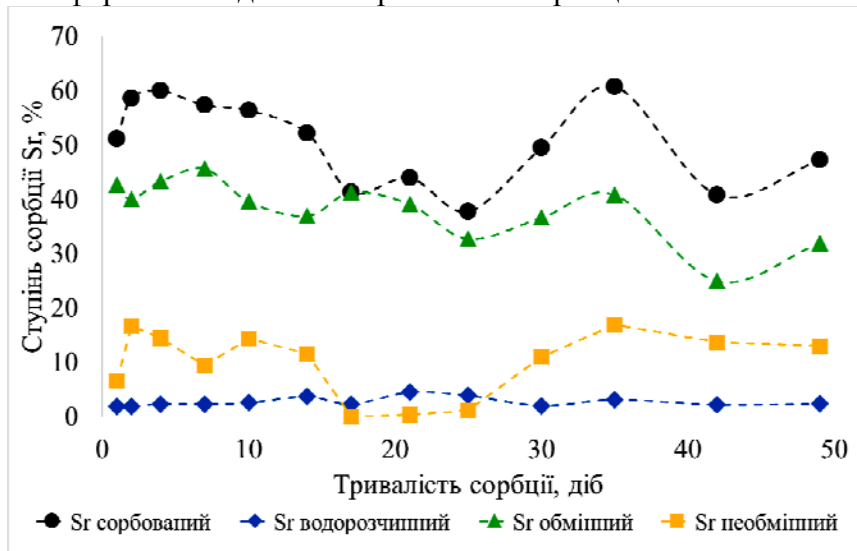


Рис. 2. Динаміка загального, обмінного та необмінного поглинання стронцію промислово модифікованим бентонітом Rokla (Na-форма)

Отже, з одержаних результатів (рис. 1, 2) можна зробити висновки, що природний бентоніт Black Hill є більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований бентоніт Rokla, а фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на бентоніті Rokla. Частка форм знаходження стронцію на бентоніті Black Hill практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин, а для бентоніту Rokla

спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію; встановлено, що водорозчинна форма знаходження сорбованого стронцію на бентонітах Black Hill та Rokla практично відсутня.

Загальна сорбція стронцію-90 в обох випадках дещо нижча, ніж при застосуванні бентоніту Черкаського родовища [2], що може пояснюватися значною іонною силою розчинів, використаних нами в даному експерименті. Проте, природний бентоніт Black Hill характеризується більш високими показниками необмінної сорбції стронцію-90 (близько 60%) порівняно з черкаським бентонітом, де з часом спостерігалась інверсія в перерозподілі радіонукліду між фіксованою та обмінно-сорбованою формами на користь останньої [2].

Впродовж експерименту нами контролювались значення водневого показника розчинів після сорбції. Виявилось, що кінцеві значення водневого показника практично не залежать від тривалості сорбції і коливаються в межах значення $pH = 8,13 - 8,99$ для природного бентоніту Black Hill, та $pH = 9,15 - 10,04$ для промислово модифікованого бентоніту Rokla. Це можна пояснити високою буферною здатністю бентонітів. Одержані результати (рис. 3) показали, що при використанні бентоніту Black Hill значного поглинання натрію не відбувається, отже сорбент є селективним по відношенню до стронцію. Спостерігається аномальна сорбція натрію при використанні бентоніту Rokla при тривалості сорбції від 10 до 21 доби.

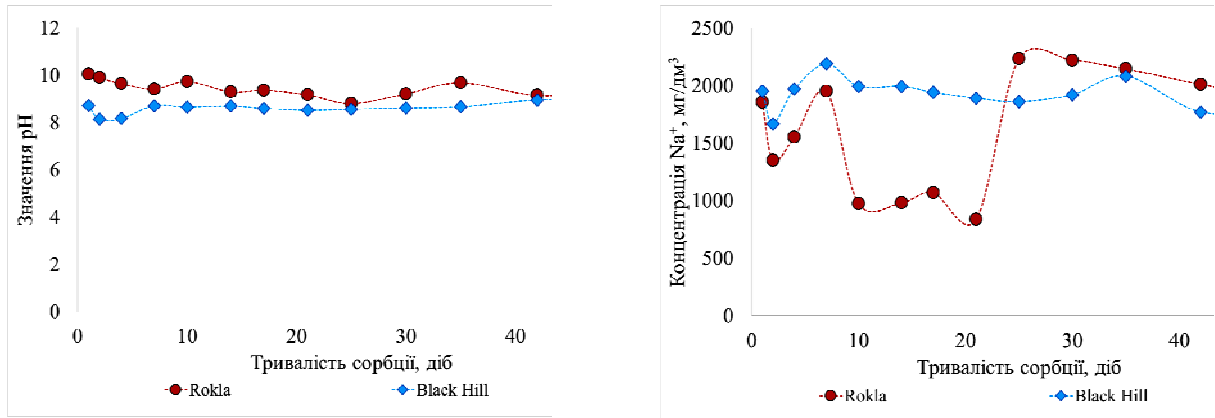


Рис. 3. Залежність значення pH розчину (зліва) та кінцевої концентрації Na^+ (справа) після сорбції стронцію бентонітами від часу контакту фаз сорбент-розчин

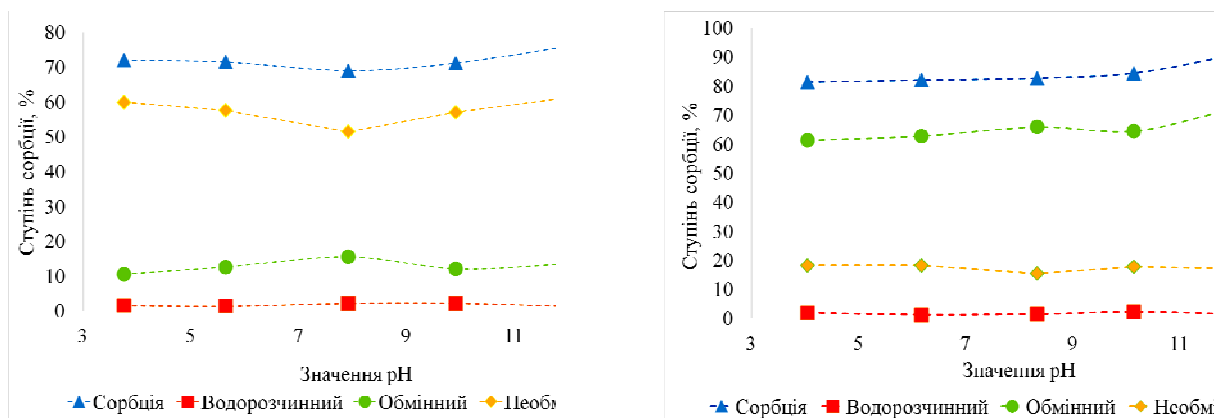


Рис. 4. Залежність ступеню сорбції ^{90}Sr на природному бентоніті Black Hill (зліва) та промислово модифікованому бентоніті Rokla (справа) від вихідних значень pH розчину

З отриманих результатів (рис. 4) видно, що сорбція стронцію практично не залежить від початкових значень водневого показника розчину (для бентоніту Black Hill вихідні pH розчину склали 3,76; 5,65; 7,93; 9,93; 11,97 та для бентоніту Rokla $pH = 4,05; 6,18; 8,34; 10,15; 11,97$). Це можна пояснити високою буферною здатністю бентонітів, що

підтверджується даними вимірювань кінцевих значень рН розчину після сорбції. Незалежно від вихідних значень рН розчину, його кінцеві значення за умов експерименту коливаються в межах 8,35 – 8,97 для бентоніту Black Hill та 8,97 – 9,8 для бентоніту Rokla.

Висновки

1. Встановлено, що природний кальцієвий бентоніт Black Hill є більш ефективним сорбентом по відношенню до стронцію, ніж промислово модифікований натрієм бентоніт Rokla. Максимальний ступінь сорбції стронцію склав 80,7 % та 60,7 % відповідно.

2. Частка форм знаходження стронцію на бентоніті Black Hill практично не залежить від часу контакту сорбент – розчин, а для бентоніту Rokla спостерігається тенденція до зменшення частки обмінно-поглинутого та збільшення частки необмінно-поглинутого стронцію.

3. Фіксація стронцію на бентоніті Black Hill є більш міцною, ніж на черкаському бентоніті та модифікованому бентоніті Rokla.

5. Вихідні значення рН розчину не впливають на ступінь сорбції стронцію на бентонітах та на форми знаходження сорбованого на бентоніті стронцію, що можна пояснити буферною здатністю досліджуваних сорбентів. Кінцеві значення рН розчину після сорбції для обох бентонітів практично не залежать від тривалості сорбції.

6. Встановлено, що поглинання натрію бентонітом Black Hill майже не відбувається, в той час як бентоніт Rokla аномально поглинає натрій при тривалості сорбції від 10 до 21 доби.

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. 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.
3. В.Г. Шлыков Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. – 176 с.
4. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.– М.: Энергоатомиздат, 1985.– 184 с.
5. Методы определения микроэлементов в природных объектах.- М.- МГУ.- 1968.- 400 с.

Ярошенко К.К., Бортник Е.В., Колябина И.Л., Кононенко Л.В., Бондаренко Г.Н. ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ-90 БЕНТОНИТАМИ

В статье приведены результаты исследования динамики сорбции ^{90}Sr на природном бентоните Black Hill (Са-форма) и промышленно модифицированном бентоните Rokla (Na-форма) (Чешская Республика). Естественный кальциевый бентонит Black Hill в условиях эксперимента оказался более эффективным сорбентом по отношению к стронцию, чем промышленно модифицированный натрием бентонит Rokla. Максимальная степень сорбции стронция составила 80,7% и 60,7% соответственно. Фиксация стронция на бентоните Black Hill оказалась более прочной, чем на бентоните Rokla. Исходные значения рН раствора не влияют на степень сорбции стронция на исследуемых бентонитах и на его распределение между формами нахождения.

Yaroshenko K.K., Bortnik E.V., Koliabina I.L., Kononenko L.V., Bondarenko G.M. FEATURES OF DYNAMICS OF STRONTIUM-90 SORPTION BY BENTONITES

The results of investigation of dynamics of ^{90}Sr sorption by natural Black Hill bentonite (Ca-form) and industrial modified Rokla bentonite (Na-form) (Czech Republic) are presented. Natural Black Hill bentonite is more effective sorbent for strontium than industrial modified Rokla bentonite in experimental conditions. Maximum of strontium sorption degrees were 80,7% and 60,7% correspondingly. Fixation strontium by Black Hill bentonite was more strong than that on Rokla bentonite. Initial value of solution pH doesn't effect on strontium sorption degree and on its distribution between the species.