

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ІСМР-01-27U

І.М.Кріп, Т.В.Шимчук, М.В.Токарчук

СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ В
ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБКИ ПАЛИВОВІСНИХ МАС
ОБ'ЄКТУ "УКРИТТЯ"

УДК: 621.039; 537.226; 536.63

PACS: 68.43, 92.40.Q, 89.60.Gg

Сорбційні матеріали для сорбції радіонуклідів в процесах переробки паливовмісних мас об'єкту "Укриття"

І.М.Кріп, Т.В.Шимчук, М.В.Токарчук

Анотація. На основі літературних даних проведено аналіз сорбційних матеріалів для сорбції радіонуклідів. Наведено дані щодо структури і сорбційних характеристик матеріалів, одержаних на основі природних мінералів та синтетичних неорганічних сорбентів. Показано можливість використання наявної хімічної сировини (відходів промисловості) для одержання дешевих глинистих фероціанідних сорбційних матеріалів для сорбції радіонуклідів.

Sorbents for the radionuclides sorption in the reprocessing processes of fuel-containing masses of the object "Shelter"

I.M.Krip, T.V.Shymchuk, M.V.Tokarchuk

Abstract. On the basis of available literature data one has carried out the analysis of the sorbent for radionuclides sorption. We presented data related to the structure and sorption properties of the materials obtained on the basis of natural minerals and synthetic non-organic sorbents. The possibility of the usage of available chemical compounds (industry wastes) for the obtaining of the cheap clay-like ferrocyanic sorbent materials for the radionuclides sorption is presented.

1. Вступ

Достовірно відомо, що одним із основних джерел поширення радіонуклідів у межах об'єкту “Укриття” (ОУ) і поза ним є лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ). Це розповсюдження відбувається шляхом вимивання радіонуклідів із ЛПВМ природною, конденсатною та техногенною водами [1]. У зв'язку з цим завдання пошуку ефективних адсорбентів, зокрема, для сорбції трансуранових елементів із водних розчинів, залишаються надзвичайно актуальними.

Основою сорбційного методу очищення води від радіонуклідів є іонообмінне та неіонообмінне поглинання радіоактивних елементів сорбційними матеріалами. Поряд з коагуляцією сорбційний метод є одним з найбільш поширених методів дезактивації радіоактивних вод. Як сорбційні матеріали можуть бути використані будь-які тверді речовини, здатні вилучати з води радіоактивні домішки.

Сорбційне очищення може бути реалізоване в декількох варіантах, основними з яких є статичний та динамічний методи. При розробці технології очищення обов'язковим етапом є визначення сорбційної здатності матеріалу щодо того чи іншого радіонукліду. Звичайно таку характеристику визначають або в динамічних умовах за характером “вихідних кривих”, або в статичних умовах на підставі визначення коефіцієнту розподілу.

В даному огляді розглянуто дві основні групи сорбційних матеріалів, що використовуються в процесах очищення радіоактивних стічних вод, а саме:

- а) природні неорганічні сорбційні матеріали;
- б) синтетичні неорганічні сорбційні матеріали.

Серед синтетичних неорганічних іонообмінників нерозчинні фероціаніди важких металів є без сумніву одними з найефективніших сорбційних матеріалів для сорбції радіонуклідів цезію та стронцію. Цінні властивості цих синтетичних сорбентів зберігаються і у випадку їх нанесення на неорганічну (глинисту, цеолітну, силікагелеву) чи органічну (целюлозну) матриці. Синтетичні сорбційні матеріали, нанесені на неорганічний носій, викликають значний інтерес [2-5]. Можливість використання відходів виробництва для синтезу сорбційних матеріалів та наявність в Україні широко розповсюджених покладів природних мінеральних носіїв (глинисті мінерали, цеоліти) дозволяють одержати дешеві матеріали для сорбції радіонуклідів та створення радіоекологічних бар'єрів [6].

2. Аналіз ситуації із застосуванням сорбентів для сорбції радіонуклідів

2.1. Природні неорганічні сорбційні матеріали

Природні неорганічні іонообмінні матеріали [7], котрі свого часу майже повністю були витіснені синтетичними іонообмінними смолами, привертають все більшу увагу дослідників у зв'язку з деякими особливостями проблеми дезактивації води. До таких особливостей слід віднести:

- а) необхідність пошуку простих і дешевих способів очищення радіоактивних вод;
- б) необхідність жорсткої фіксації радіонуклідів на відпрацьованих сорбентах, що є гарантією їх безпечного захоронення в майбутньому.

В даному розділі розглянуто основні види природних неорганічних сорбційних матеріалів, що можуть бути використані в процесах сорбції радіонуклідів.

2.1.1. Глинисті мінерали – природні сорбенти в процесах очищення води від радіонуклідів [8 - 10]

Сорбенти цієї групи є змішано-пористими утвореннями, тобто в їх структурі присутні мікро-, мезо- і макропори. Однак за походженням та формою пор, співвідношенням їх об'ємів окремі представники глинистих мінералів суттєво відрізняються один від одного. За класифікацією шаруваті та шарувато-стрічкові силікати розділені на три групи: шаруваті силікати з жорсткою структурною коміркою, шаруваті силікати з структурною коміркою, що розширюється, і шарувато-стрічкові силікати.

Розміри вторинних пор шаруватих силікатів залежать від розміру первинних частинок і характеру їх упаковки у вторинних утвореннях - кристалітах (доменах). Однак класифікація глинистих мінералів за їх пористістю має зміст лише при їх використанні для адсорбції газів та пароподібних речовин. При використанні цих матеріалів для сорбції з водної фази слід виділяти лише дві групи: шаруваті та шарувато-стрічкові силікати з жорсткою структурною коміркою і шаруваті силікати з структурною коміркою, що розширюється.

Існує три групи причин, що зумовлюють ємність катіонного обміну глинистих мінералів.

1. Заміщення всередині структури мінералів. При заміщенні чотиривалентного іона кремнію в центрі кремнієво-кисневого тетраедра на тривалентний алюміній виникає надлишковий негативний заряд, що компенсується приєднанням катіону, наприклад, натрію. Ці адсорбовані катіони і стають обмінними іонами в глинистих мінералах.
2. Порушення зв'язків навколо алюмо-кремнієвих одиниць структури мінералів. Порушення зв'язків може проходити при руйнуванні кристалічної ґратки, наприклад, внаслідок подрібнення мінералу. При цьому бокові грані кристалів, що відкриваються при розламуванні пакетів, будуть мати ненасичені валентності, що викличе адсорбцію іонів із оточуючого розчину.
3. Заміщення водню поверхневої гідроксильної групи обмінними катіонами. При порушенні кристалічної ґратки мінералів деякі гідроксильні групи стають відкритими для заміщення, бодай частково, водню на обмінні катіони, адсорбовані внаслідок порушень.

Із шаруватих силікатів найбільше поширення для очищення радіоактивних стічних вод знайшли вермикуліт та монтморилоніт.

Вермикуліт. Вермикуліт - природний магнієво-кальцієвий або магнієво-алюмінієвий силікат. Використовується в основному в магнієвій формі. Обмінним іоном є катіон Mg^{2+} .

Застосування вермикуліту в процесах очищення радіоактивних стічних вод зумовлено найбільшою серед шаруватих силікатів ємністю катіонного обміну мінералу (приблизно 1,45 мг-екв/г), його високою селективністю до іонів Sr^{2+} , Ce^{3+} і особливо Cs^{+} , нерозмочуванням пластинок вермикуліту у воді. В процесах очищення він використовується як в нативному, так і в розпушеному стані. Розпушування здійснюють швидким нагріванням мінералу при 300-600°C. При цьому обмінна ємність частково падає, але значно покращуються гідродинамічні характеристики.

Практично не впливає на обмінну ємність вермикуліту гамма-опромінення. Це вигідно відрізняє вермикуліт від синтетичних високомолекулярних іонітів.

При використанні вермикуліту для дезактивації розчинів в сильнолужному середовищі (рН = 11,5 - 12,5) утворюється гідроксид магнію, який осідає всередині обмінної матриці, що призводить до зменшення швидкості дифузії. Тому для збереження іонообмінної

ємності вермикуліту в лужних середовищах рекомендовано попередньо переводити його в Na^{+} -форму шляхом обробки розчином $NaCl$. Інший спосіб - нейтралізація активних лужних розчинів до рН = 7,0.

В нейтральному середовищі (рН = 7,0) сорбція ^{137}Cs на вермикуліті вища (95%), ніж в лужному (рН = 12,0; 87%), проте час встановлення рівноваги в лужному середовищі менший, ніж в нейтральному (10 і 20 хв відповідно). Подібні дані одержані і для процесу сорбції ^{90}Sr .

Швидкість обміну на вермикуліті дещо менша, ніж на монтморилоніті, що, ймовірно, пов'язано з необхідністю проникнення катіонів у міжшаровий простір та з великою площею лусочок вермикуліту.

Катіонна ємність вермикуліту в динамічних умовах є значно нижчою від параметрів, одержаних в статичних умовах, і не перевищує 0,6 мг-екв/г.

На дослідній установці в Гаруеллі при використанні вермикуліту були досягнуті ступені дезактивації від альфа-випромінювачів, що містилися у відходах, 99,95%, від бета-випромінювачів – 99,36%.

Монтморилоніт. Структурними елементами монтморилоніту є дві зовнішні кремнієво-кисневі тетраедричні сітки і проміжна алюмо-киснева октаедрична сітка. Всі вершини тетраедрів в сітці направлені в один бік – до середньої частини структурного елемента. Характерною особливістю структури монтморилоніту є рухливість його структурних шарів, завдяки чому такі полярні молекули, як молекули води або органічних речовин, можуть проникати між структурними шарами, розширюючи їх. Цим пояснюється легка здатність монтморилоніту до набухання, що відіграє позитивну роль при дезактивації води в статичних умовах і негативну – в динамічних умовах, коли монтморилоніт поміщають в колонки.

Україна багата на промислові родовища бентонітових (осадових) глин, основним породоутворюючим компонентом яких є монтморилоніт. В Таблиці 1 наведено узагальнені дані про запаси та хімічний склад родовищ бентонітових глин, що мають промислове значення.

Теоретична формула монтморилоніту має вигляд: $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, що відповідає 66,7% SiO_2 , 28,3% Al_2O_3 і 28,3% H_2O . Проте реальний склад монтморилоніту, як видно із Таблиці 1, завжди відрізняється від теоретичного внаслідок заміщень в кристалічній ґратці.

Процес обміну іонів на монтморилоніті здійснюється в міжшарових шарах, де і розміщені обмінні катіони.

Монтморилоніт з іонообмінною ємністю 1,12 мг-екв/г за Ca^{2+}

знайшов застосування для дезактивації радіоактивних вод (в статичних і динамічних умовах). Для досліджень використовували синтетичні розчини, що містили ізотопи ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{147}Pm і суміш продуктів поділу після трирічного витримування. Ємність глини в динамічних умовах для різних іонів виявилася приблизно однаковою: для Sr^{2+} – 1,15, для Cs^+ – 1,10, для Y^{3+} – 1,07, для Pm^{3+} – 1,12 мг-екв/г.

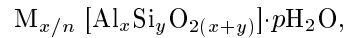
Як відомо, монтморилонітова глина в сирому стані легко розсипається на окремі частинки розміром від 1 до 10 мкм, внаслідок чого матеріал практично непроникний для рідини. Тому для заповнення колонок застосовують спеціальні методи формування сорбційного матеріалу [10]. За даними досліджень, монтморилонітові глини досить ефективні для дезактивації радіоактивно забруднених вод з $\text{pH} \approx 7,0$ з невеликою іонною силою.

При нагріванні монтморилоніту до $500\text{--}700^\circ\text{C}$ збільшується сорбція цезію з 30% до 65%. Оптимальною температурою термообробки є 600°C . Така глина добре вибирає при тривалому контакті ^{137}Cs , ^{89}Sr і суміш продуктів поділу.

Окрім термічної обробки суттєво впливає на сорбційні властивості монтморилоніту хімічне модифікування. Окремі аспекти цього процесу розглянуті в розділі **Фероціаніди важких металів**.

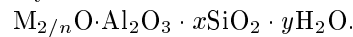
2.1.2. Природні цеоліти [11]

Цеоліти – це пористі кристали алюмосилікатного складу. Група цеолітів налічує 40 видів і є найчисельнішою групою мінералів серед силікатів. ідеалізована хімічна формула цеолітів має вигляд:



де M – одновалентні (Na , K , Li) і (або) двовалентні (Ca , Mg , Ba , Sr) катіони; n – заряд катіона, $y/x = 1 \div 6$, $p/x = 1 \div 4$.

Зручно також виражати склад цеолітів за допомогою так званих оксидних формул типу



Особливість будови цеолітів полягає в тому, що скелет тетраєдрів утворює стільникові структури з відносно великими пустотами, котрі з'єднані між собою вхідними вікнами менших розмірів. Стінки пустот утворені іонами кремнію та інших елементів. Кожна комірка з'єднана з іншими через відносно невеликі вікна в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, тобто з шістьма сусідніми комірками.

Заміна в силікатній ґратці частини іонів чотиривалентного кремнію тривалентним алюмінієм призводить до того, що нестача заряду компенсується катіонами лужних і лужноземельних металів. Саме

Табл. 1. Запаси, хімічний склад і склад обмінного комплексу бентонітових глин основних промислових родовищ України [8].

Бентоніт	Запаси, тис. т	Склад										Обмінні катіони, мг-екв/100 г		
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Втрати після прожарювання	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сума
Пижівський (Хмельницька обл.)	76	51,74	16,67	1,45	4,41	2,34	0,46	1,10	12,29	10,05	1,3	89,0	9,9	100,2
Горбський (Закарпатська обл.)	6874	51,30	23,38	6,58	1,30	0,56	0,21	0,30	6,50	7,26	2,9	29,7	7,9	40,5
Черкаський (Черкаська обл.)	107951	51,90	17,10	7,92	1,18	1,53	0,21	0,26	8,78	10,26	1,3	61,3	8,2	70,8
Григор'євський (Донецька обл.)	~10000	51,40	15,95	7,92	1,79	1,93	1,10	0,85	10,00	7,28	-	-	-	-
Куршеський (Кримська АР)	63	48,65	14,66	3,19	4,38	4,22	0,92	0,38	16,24	7,08	3,0	76,0	15,0	94,0

Примітка: обмінний катіон K^+ відсутній.

Табл. 2. Характеристика природних цеолітів [12].

Мінерал	Приблизний хімічний склад	Мольне відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Діаметр пор, нм	Об'єм, зайнятий водою, $\text{см}^3/\text{г}$
Шабазит	$(\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	$3,9\cdot 10^{-1}$	0,214
Фожазит	$(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5	$9\cdot 10^{-1}$	0,28
Морденіт	$(\text{CaO}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$	10	$4\cdot 10^{-1}$	0,135
Клиноптилоліт	$(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10,8\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,8	$4\cdot 10^{-1}$	0,15

ці катіони, досить слабо зв'язані з алюмо-кремнієво-кисневим остовом, мають значну рухливість і здатні приймати участь в іонообмінних реакціях. Характеристика деяких цеолітів наведена в Таблиці 2.

Із родовищ цеолітів, що знаходяться на території України, слід відмітити родовища клиноптилоліту (Сокирниця, Берестянське, Водиця; всі – Закарпаття) та модерніту (Липча, Водиця, обидва – Закарпаття; Кара-Даг, Кримська АР).

Морденіт є одним із широко розповсюджених цеолітових мінералів в природі. Крупні родовища морденіту знаходяться у вигляді осадових порід як в морях, так і в солоних лужних озерах. Хімічний склад морденіту коливається в вузьких межах. Відношення Si/Al постійне і складає $4,5\div 5,5$. Серед обмінних катіонів присутні в різних співвідношеннях кальцій та натрій, в менших кількостях – калій та магній. Структура морденіту пронизана двомірною системою каналів: 8- і 12-членні канали паралельно до осі c і 8-членні вздовж осі a (Рис. 1). Катіони практично блокують вузькі 8-членні канали, і для дифузії молекул відкриті лише великі канали діаметром 0,67 нм. Ще до розшифровки структури морденіту було показано, що мінерал сорбує молекули діаметром $\leq 0,42$ нм.

Дуже високе відношення Si/Al зумовлює високу термостійкість морденіту. Дегідратація проходить в інтервалі $80\text{-}400^\circ\text{C}$. Каркас змінюється несуттєво, і структура зберігається до 900°C .

В сильнолужних розчинах морденіт нестабільний. Цю властивість можна використовувати для покращення якості мінералу. При обробці розчинами NaOH волокнисті кристали розпадаються на більш короткі відрізки і, таким чином, полегшується доступність каналів та підвищуються сорбційні властивості.

Клиноптилоліт відноситься до найпоширеніших в природі цеолітів. Переважно він термічно стійкий до $750\text{-}800^\circ\text{C}$, проте Ca -обмінна

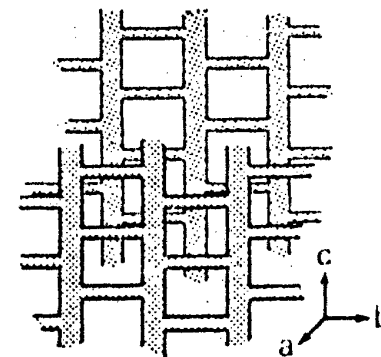


Рис. 1. Схематичне зображення структури морденіту.

форма руйнується вже при $600\text{-}650^\circ\text{C}$. В кислому середовищі, як і у випадку морденіту, спочатку проходить декатіонування (більш легко виділяються із структури іони натрію), а потім деалюмінівання. В сильнолужному середовищі мінерал нестійкий навіть при низьких температурах.

Специфічні іонообмінні властивості клиноптилоліту стосовно радіонуклідів цезію та стронцію були виявлені ще в 1959 році. Метод дезактивації був апробований на деяких ядерних установках США, і була показана принципова можливість його застосування в промисловому масштабі.

В роботі [10] показано, що одним об'ємом клиноптилоліту можна вилучити 99% ^{137}Cs із 50000 об'ємів води, котра містить 24 мг/л Ca^{2+} і Mg^{2+} , що свідчить про відсутність впливу цих іонів на селективність сорбції. Навпаки, іони Ba^{2+} і K^+ , котрі мають порівняно великий іонний радіус та невелику енергію гідратації, створюють велику конкуренцію іонам Cs^+ і Sr^{2+} .

Катіонне модифікування природного клиноптилоліту змінює сорбційні властивості цього мінералу. Так літєві, натрієві та кальцієві форми клиноптилоліту характеризуються більш високими значеннями обмінної ємності та коефіцієнтів розподілу щодо цезію та стронцію, ніж вихідні природні клиноптилоліти. Введення в клиноптилоліт катіонів K^+ і H^+ (декатіонування) погіршує ці показники.

Найбільш ефективно сорбція ^{90}Sr та ^{137}Cs проходить в слабкислому середовищі ($\text{pH} = 5\text{-}6$). В сильнокислому середовищі, в результаті конкурентної взаємодії іонів H^+ та деалюмінівання, спостерігається зниження адсорбції цезію та стронцію.

Термічна обробка також погіршує обмінну ємність клиноптило-

літу, що, ймовірно, пов'язано з порушенням структури цеоліту.

Клиноптилоліт має суттєву перевагу над монтморилонітом – механічну стабільність навіть дрібних його зерен до розчинів електролітів. Це дозволяє успішно використовувати його в сорбційних колонах. Обмінна ємність клиноптилоліту в динамічних умовах становить $1,61 \pm 0,01$ мг-екв/г. До недоліків клиноптилоліту при його використанні як в статичних, так і в динамічних умовах, слід віднести сповільнену, в порівнянні з монтморилонітом, швидкість обміну іонів на цьому мінералі. Для підвищення швидкості обміну слід попередньо значно подрібнити цей мінерал.

Структурні характеристики морденіту та клиноптилоліту наведені в Таблиці 3.

2.2. Синтетичні неорганічні сорбційні матеріали

Розвиток ядерної техніки зумовив необхідність пошуку та проведення широких досліджень неорганічних іонітів з високими селективними властивостями, стійкістю до дії температур та радіації. Поряд з відомими раніше синтетичними неорганічними іонообмінниками (оксиди і гідроксиди, алюмосилікати, силікагель) як сорбційні матеріали досліджені та застосовуються важкорозчинні солі багатовалентних металів: фосфати, фероціаніди, карбонати.

До адсорбентів, що використовуються для процесів розділення трансплутонієвих елементів і очищення від них радіоактивних стічних вод та котрі задовільняють вимогам механічної міцності, стійкості до великих доз радіації, високих температур, хімічної стійкості в сильноокислих середовищах можна віднести неорганічні синтетичні сорбенти – нерозчинні полімерні гідроксиди і аморфні солі металів IV-VI груп періодичної системи елементів. Великою перевагою цих сорбентів є простота їх одержання у порівнянні з складним синтезом органічних полімерних іонообмінних смол.

Різними дослідниками [14-16] були синтезовані фосфати цирконію, торію і титану, арсенати, вольфрамати і молібдати цирконію і торію, змішані цирконієво-торієві фосфати. Численні дослідження присвячено класу гетерополікислот та їх солей, зокрема, фосфоро-молібдату амонію, який виявився ефективним іонообмінником для розділення продуктів поділу і лужних металів [1,18].

В роботі [19] розділення пар актиноїдів U-Pu, U-Am і Np-Pu, Np-Am проводили методом осадження їх з гідроксидом заліза із розчину $1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ і $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ при $\text{pH} > 12,5$ і $\text{pH} > 13$ відповідно. Показано, що чотиривалентний плутоній, три- і п'ятивалентний америцій повністю осаджуються з гідроксидом заліза в широкому інтервалі

Табл. 3. Структура цеолітів [13]

МОРДЕНІТ			
СТРУКТУРНА ГРУПА: 6			
Інші назви: птілоліт, ардуніт, флокіт, дескіт.			
Хімічний склад:			
Типова оксидна формула:		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Ідеалізований склад елементарної комірки:		$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
Межі зміни складу:		$\text{Si}/\text{Al}=4,17-5,0; \text{Na}, \text{Ca} > \text{K}$	
Кристалографічні дані:			
Симетрія:	Ромбічна	Густина:	$2,13 \text{ г/см}^3$
Просторова група:	<i>Cmcm</i>	Об'єм елементарної комірки:	2794 \AA^3
Параметри елементарної комірки:	$a = 18,13 \text{ \AA}$ $b = 20,49 \text{ \AA}$ $c = 7,52 \text{ \AA}$		
Структурні властивості:			
Каркас:	Складні ланцюги із 5-членних кілець, з'єднаних 4-членними кільцями. Ланцюги складаються із кілець по 5 тетраєдрів SiO_4 і окремих тетраєдрів AlO_4 .		
Вільний об'єм:	$0,28 \text{ см}^3/\text{см}^3$		
Густина каркасу:	$1,70 \text{ г/см}^3$		
Система каналів:	Великі канали \parallel осі <i>c</i> , канали з мінімальним діаметром $2,8 \text{ \AA} \parallel$ осі <i>b</i> .		
Найбільші адсорбовані молекули	C_2H_4		
Кінетичний діаметр σ :	$3,9 \text{ \AA}$		
КЛИНОПТИЛОЛІТ			
СТРУКТУРНА ГРУПА: 7			
Хімічний склад:			
Типова оксидна формула:		$(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Ідеалізований склад елементарної комірки:		$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
Межі зміни складу:		Присутні також Ca, K, Mg; $\text{Na}, \text{K} \gg \text{Ca}$; $\text{Si}/\text{Al} = 4,25-5,25$	
Кристалографічні дані:			
Симетрія:	Моноклінна	Густина:	$2,16 \text{ г/см}^3$
Просторова група:	<i>Ir/m</i>	Об'єм елементарної комірки:	2100 \AA^3
Параметри елементарної комірки:	$a = 7,41 \text{ \AA}$ $b = 17,89 \text{ \AA}$ $c = 15,85 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 29'$		
СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ			
Каркас:	Не вивчений; можливо, аналогічний до гейландиту.		
Вільний об'єм:	$0,34 \text{ см}^3/\text{см}^3$		
Густина каркасу:	$1,71 \text{ г/см}^3$		
Вплив дегідратації:	Дуже стабільний, на повітрі до 700°C		
Найбільші адсорбовані молекули:	O_2		
Кінетичний діаметр σ :	$3,5 \text{ \AA}$		

pH. Шестивалентний уран в лужних розчинах в присутності пероксиду водню утворює ряд пероксидних комплексів, найбільш стійким із яких є координаційно насичений іон $UO_2(OO)_3^{4-}$.

Сорбція нептунію (VI), (V) і плутонію (VI) на неорганічних сорбентах із нейтральних і лужних розчинів вивчалась у [20]. Як інертні носії були використані пінокорунд, морденіт, металічний титан у вигляді губки, перліт, гранульований MgO, обвуглений катіоніт КУ-2 і $LaCrO_3$, розділені на три фракції (0.31-0.63, 0.63-1.0, 1.0-1.6 мм), а також графітове полотно. На інертний носій наносили гідроксиди лантаноїдів, Th і U. Було показано, що в широкому інтервалі pH іони нептунію (VI), (V) і плутонію (VI) сорбуються гідроксидами лантаноїдів, торію, урану незворотно. Особливо відзначено властивості сорбенту $La(OH)_3$ /перліт. Після сорбції іонів нептунію і плутонію отримані матеріали висушували і вивчали деякі фізико-хімічні властивості. Зокрема показано, що ці сорбенти міцно утримують як Np, так і Pu при тривалому зберіганні їх на повітрі та під шаром води. В роботі [21] досліджувалась сорбція ^{239}Pu в системі ґрунтова вода – природний ґрунт. Показано, що співвідношення різних форм плутонію в рідкій фазі сильно залежить від концентрації Pu, HSO_3^- , CO_3^{2-} і H^+ . В огляді [22] наукових досліджень процесів сорбції з використанням неорганічних сорбентів зроблений висновок, що фосфатовмісні сорбенти на основі солей цирконію, олова, титану, лантану та інших хімічних елементів можуть бути застосовані для сорбції трансплутонієвих та інших радіоактивних елементів із розчинів змішаного складу.

2.2.1. Гідратовані оксиди та гідроксиди металів [10, 23]

Сорбційна та іонообмінна здатність таких оксидів, як Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 та ін. відома давно і широко використовується в багатьох виробництвах, в тому числі і для дезактивації радіоактивних стічних вод.

Промислове виробництво активного гідроксиду алюмінію базується на переосажденні технічного гідроксиду алюмінію. Процес полягає в розчиненні технічного гідроксиду в кислоті або лузі з подальшим осажденням гідроксиду алюмінію лугом або кислотою відповідно. Одержаний тонкодисперсний порошок гідроксиду алюмінію відмивають від солей, фільтрують і формують у вигляді гранул, котрі піддають висушуванню та термічній обробці.

Гідроксид алюмінію знайшов використання як сорбційний матеріал для сорбції цезію (сорбційна ємність 0,04 мг-екв/г) та стронцію (сорбційна ємність 0,12 мг-екв/г).

Табл. 4. Адсорбційні характеристики алюмогелів [23]

Тривалість дозрівання, діб	Уявна густина, г/см ³	Граничний сорбційний об'єм пор, см ³ /г	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Питома поверхня, м ² /г	Радіус пор, Å
0	0,55	1,26	1,53	46	205
1	0,63	1,11	1,30	44	190
2	0,71	0,95	1,12	46	145
10	1,06	0,43	0,65	37	150
45	1,53	0,19	0,36	20	40

Табл. 5. Структурна характеристика ферогелів, одержаних із суспензій з різним значенням pH [23]

pH суспензії	Уявна густина, г/см ³	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Граничний сорбційний об'єм пор, см ³ /г	Питома поверхня
10,0	1,73	0,33	0,34	106
9,6	2,0	0,25	0,27	75
8,9	2,07	0,24	0,25	78
6,3	2,20	0,21	0,20	32

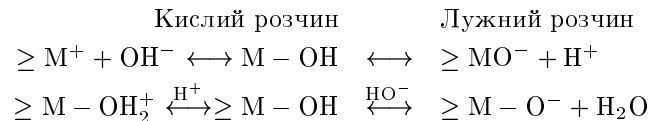
Адсорбційні характеристики алюмогелів в залежності від тривалості їх дозрівання наведені в Таблиці 4.

Гідроксид заліза звичайно одержують осажденням із солей заліза розчинами лугів або аміаком. Свіжоосажденний гідроксид заліза складається з рентгеноаморфних частинок розміром до декількох тисяч ангстрем, які в свою чергу є агрегатами дрібних частинок розміром 30-40 Å. Величина поверхні свіжоосажденного гідроксиду визначається розміром цих частинок і складає 300-400 м²/г. В момент утворення гелю гідроксиду заліза формуються сферичні частинки, котрі в подальшому ущільнюються та кристалізуються. Кристалізація, що проходить при старінні гідроксиду заліза в маточному розчині, призводить до утворення гематиту та гетиту. Дані про сорбційні властивості відпаленого гетиту [10] свідчать про можливість вилучення 99,6 % ^{90}Sr з 0,1 н розчину $NaNO_3$. Сирі, необроблені зразки малоєфективні.

Структурна характеристика ферогелів, одержаних із суспензій з різним значенням pH, наведена в Таблиці 5.

Окрім вище наведених матеріалів застосування знайшли оксиди цирконію, титану, торію, хрому, цинку, олова та інших металів. Особ-

ливий інтерес до цих сполук пояснюється тим, що цей клас сорбентів має іонообмінні властивості, причому в кислих розчинах вони ведуть себе як аніоніти, а в лужних – як катіоніти. В певному інтервалі рН, поблизу ізоелектричної точки, для них характерні обидві функції одночасно. Це пояснюється двома можливими механізмами дисоціації гідроксильних груп оксидів:



Розчинність оксидів в кислому та лужному середовищах обмежує їх застосування як іонообмінників. Найбільш стабільними з них є оксиди цирконію та олова, які разом з оксидами алюмінію, заліза, марганцю та титану найцікавіші з точки зору використання для сорбції радіонуклідів.

Водний діоксид цирконію готують осадженням лугом із кислих розчинів солей цирконію. При висушуванні одержують матеріал, придатний для сорбції в динамічних умовах. Діоксид цирконію стабільний в водних розчинах, якщо концентрація кислоти не перевищує 0,1 н. Сорбційні та іонообмінні властивості залежать від способу одержання та методу гранулювання. Матеріал нагадує слабокислотні органічні іонообмінні смоли в H^+ -формі або слабоосновні смоли в OH^- -формі.

Спостерігається висока сорбційна здатність діоксиду цирконію до аніонів, з якими цирконій утворює в водних розчинах комплексні сполуки (F^-), а також до багатовалентних катіонів (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} тощо).

Діоксид титану також проявляє іонообмінні властивості і використовується для розділення та вилучення радіоактивних ізотопів, зокрема плутонію. Гранульований діоксид титану ефективно поглинає із лужного середовища радіоактивні ізомери цирконію, ніобію, рутенію. Високі фактори дезактивації були одержані при використанні гідроксиду титану для виділення з розчину ^{144}Ce та ^{59}Fe .

Структурна характеристика титаногелів в залежності від тривалості їх дозрівання наведена в Таблиці 6.

2.2.2. Силікагель [10, 23 - 25]

Силікагель займає особливе місце серед мінеральних адсорбентів. За об'ємами виробництва він суттєво переважає активний оксид алюмінію та інші оксидні адсорбенти.

Табл. 6. Структурна характеристика титаногелів [23]

Тривалість дозрівання, діб	Уявна густина, г/см ³	Сумарний сорбційний об'єм пор, см ³ /г	Граничний сорбційний об'єм пор, см ³ /г	Питома поверхня, м ² /г	Радіус пор, Å
0	1,53	0,34	0,34	291	12,5
3	1,68	0,28	0,28	204	22,5
120	1,82	0,24	0,23	285	12,5

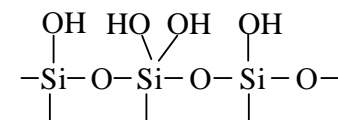
Процес приготування силікагелю складається із таких стадій: а) одержання золю кремнієвої кислоти і його застигання в силікагідрогель;

б) дозрівання та синерезис гідрогелю;

в) відмивання гідрогелю від солей;

г) висушування гідрогелю, в результаті чого він перетворюється в ксерогель.

Силікагель – сорбент з високорозвиненою капілярною структурою, характер якої залежить від способу приготування. При конденсації мономерів кремнієвої кислоти та подальшому рості їх макромолекул внаслідок різних причин не всі гідроксильні групи поверхні міцел одержують можливість конденсуватися, внаслідок чого частина із них залишається вільною на сферичних частинках гелю. Таким чином, сферичні частинки, що утворюють твердий скелет силікагелю, покриті гідроксильними групами, зв'язаними з атомами кремнію. Схематично поверхню силікагелю можна зобразити так:



Поверхневі гідроксильні групи значною мірою визначають адсорбційні властивості силікагелів.

Промисловість колишнього СРСР випускала два сорти силікагелів різної пористої структури – дрібнопористий та крупнопористий. Кожен із сортів в залежності від розмірів зерен має чотири марки. Дрібнопористий – КСМ (*крупнозернистий силікагель мелкопористий*), ШСМ (*шихта силікагель мелокопористий*), МСМ (*мелкозернистий силікагель мелкопористий*), АСМ (*активирований силікагель мелкопористий*). Крупнопористий – КСК (*крупно-*

Табл. 7. Характеристики технічних силікагелів [24]

Показники	КСМ	ШСМ	МСМ	АСМ	КСК	ШСК	МСК	АСК
Величина зерен, мм	2,8-7	1,5-8,5	0,25-2	0,2-0,5	2,8-7	1,5-3,5	0,25-2	0,2-0,5
Граничний вміст зерен, %:								
менших за нижню межу	5	5	3	3	10	5	3,5	3,5
більших за верхню межу	10	5	5	5	3,5	3,5	3,5	2,0
Насипна маса в перерахунку на суху речовину, не менше, г/л	670	670	670	670	400-500	400-500	400-500	400-500
Статична активність за водяною парою при 20°C і відносній волозі, не менше, %:								
20	9	9	8	8	-	-	-	-
40	18	18	18	18	-	-	-	-
60	24	24	24	24	-	-	-	-
100	28	28	28	28	70	70	70	70
Вміст:								
діоксиду кремнію в перерахунку на суху речовину, не менше, %	99,2	99,2	99,2	98	98	98	98	98
соляної кислоти	сліди	сліди	сліди	сліди	-	-	-	-
Втрати при прожарюванні при 600-700°C, не більше, %	18	18	18	18	8	8	8	8

зернистий силікагель крупнопористий), ШСК (шихта силікагель крупнопористий), МСК (мелкозернистий силікагель крупнопористий) и АСК (активированный силікагель крупнопористий). Промислові марки силікагелів наведені в Таблиці 7.

Структурні характеристики промислових силікагелів наведені в Таблиці 8.

Окрім промислових марок розроблені та випускаються в напівпромислому масштабі сім марок силікагелів різної пористої структури, а саме:

- дрібнопористі силікагелі МСМ-6П, МСМ-6С;
- середньопористі силікагелі КСС-3, КСС-4;
- крупнопористі силікагелі КСК-2, КСК-2,5.

В Таблиці 9 наведена структурна характеристика напівпромислових марок силікагелів.

Силікагель є слабкокислотним іонообмінником. Його обмінні властивості зумовлені наявністю поверхневих ОН-груп, що дисоціюють

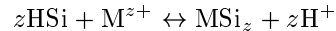
Табл. 8. Структурні характеристики промислових силікагелів [23]

Марка силікагелю	Сорбційний об'єм пор V_p , см ³ /г	Питома поверхня S , м ² /г	Радіус пор r , Å
кускові			
КСМ	0,36 – 0,40	765 – 812	11 – 13
ШСМ	0,37 – 0,40	720	10,5 – 11,5
АСМ	0,38 – 0,40	722 – 780	10,5 – 12,6
гранульовані			
КСМ	0,32 – 0,40	520 – 690	12 – 15
ШСМ	0,36 – 0,40	515 – 590	14,5 – 15
КСК	0,76 – 0,932	250 – 270	61 – 75
МСК	0,93 – 1,09	242 – 273	67 – 80
ШСК	0,88 – 1,05	206 – 251	76 – 100
АСК	0,91 – 1,0	216 – 258	74 – 93

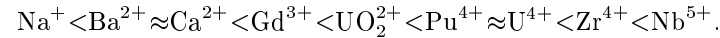
Табл. 9. Технічні характеристики напівпромислових зразків силікагелів [24]

Показники	КСК-2	КСК-2,5	КСС-3	КСС-4	КСМ-5	КСМ-6П	КСМ-6С
Насипна вага з утрясанням, г/см ³	0,89	0,46	0,50	0,58	0,66	0,87	0,87
Уявна питома вага, г/см ³	0,61	0,70	0,73	0,83	0,98	1,35	1,21
Питома поверхня, м ² /г	333	376	522	650	715	527	624
Об'єм пор, см ³ /г	1,19	0,97	0,92	0,76	0,57	0,29	0,36
Середній радіус пор, Å	70	51,6	35,4	23,4	16,1	11,2	11,6
Пористість, %	72,6	67,4	67,4	62,8	56,4	40,0	44,1
Вологосмність при відносній волозі повітря, мас. %:							
20	2,5	2,2	2,6	2,4	4,4	5,7	11,3
40	4,6	4,6	5,7	7,4	15,5	15,2	20,5
60	7,8	8,7	13,5	20,1	34,9	24,7	33,1
100	119	97,7	87,1	70,4	56,8	26,9	34,8

лише за кислотним типом. На основі дослідження будови та іонообмінних властивостей силікагелю зроблено висновок, що положення рівноваги



залежить не лише від основності гелю, але й від спорідненості іонів до сорбенту, яка зростає в такій послідовності:



Силікагель застосовується в різних областях радіохімічних досліджень [25]. Зокрема, показана можливість вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr із різних відходів за допомогою основного силікагелю, приготованого методом осадження кремнезему в лужних розчинах. Вилучення радіонуклідів можна досягти в статичних умовах при осадженні силікагелю, а також при суспендуванні основного силікагелю з подальшою седиментацією та декантацією розчину. Кращі результати були одержані при фільтрації лужних розчинів через шар сорбенту. При цьому за допомогою 1 г силікагелю можна виділити 99,5% цезію із 600 мл 10^{-4} М розчину.

В радіаційному відношенні силікагель є менш стійким сорбентом, ніж інші неорганічні матеріали. Так, сорбційна ємність при опроміненні тепловими нейтронами та γ -випромінюванням закономірно спадає із збільшенням тривалості опромінення. Такі факти можна пояснити частково необоротною дегідратацією силікагелю під впливом опромінення нейтронами. Детальні дані про сорбцію Pu, U, Pa, Th, Np наведені в монографії [25]. Відмічено, що перевагою використання силікагелю в процесах очищення технологічних скидів від радіонуклідів Th, Pa, U, Pu та інших актиноідів, а також Sr, Cs, Zr, Nb, Ru і Se є можливість високого концентрування сорбованих радіонуклідів (в десятки і сотні разів) при використанні достатньо простої десорбції розведеними розчинами мінеральних кислот.

Широке використання силікагелю, однак, значно обмежується рядом недоліків цього матеріалу, до яких відносяться [10]:

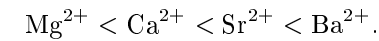
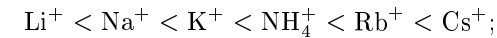
- розчинність в лужному середовищі;
- низька іонообмінна здатність щодо ряду елементів;
- зміна іонообмінної ємності під дією випромінювання.

2.2.3. Важкорозчинні солі багатовалентних металів

Фосфати. При розгляді сорбентів цього класу особливу увагу в першу чергу слід звернути на цирконієві сорбенти. Найбільше поширення серед сорбентів на цирконієвій основі знайшов цирконілфос-

фат (ZrP). ZrP готують шляхом осадження фосфорною кислотою або розчинами розчинних фосфатів із кислих розчинів солей цирконію. Інший спосіб – обробка водного діоксиду цирконію фосфорною кислотою. Гранульований продукт є досить стійким матеріалом. Однак при довготривалому промиванні сорбенту водою, а також в лужних розчинах спостерігається гідроліз, що призводить до заміщення фосфатних груп гідроксильними.

Іонообмінні властивості значною мірою залежать від умов одержання і відношення P:Zr. Загалом для процесу поглинання іонів сорбентами ZrP зберігаються основні закономірності теорії іонного обміну. Для цирконілфосфату в водневій формі встановлені такі ряди селективності:



Відмічено високу вибірковість ZrP до цезію, цирконію, плутонію, торію, а також до іонів лужноземельних елементів. Так, при pH = 3,7 на ZrP в динамічних умовах поглинається 99,9% стронцію при проходженні 5700 об'ємів води, кратних об'єму колонки.

Цирконілфосфат здатний вилучати з водних розчинів деякі елементи не тільки шляхом іонного обміну, але і в результаті різних хемосорбційних процесів. Окрім того, він має іон-ситові властивості, що робить його дещо схожим на цеоліти.

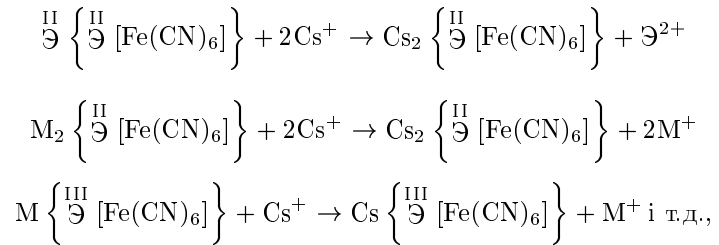
При використанні сорбентів на цирконієвій основі в різних системах з високим вмістом радіонуклідів спостерігається висока стійкість цих матеріалів до радіоактивного випромінювання.

Окрім сорбентів на основі цирконію можна використовувати і інші важкорозчинні фосфати багатовалентних металів, в першу чергу іоніти на основі фосфату титану, котрий за своїми властивостями дуже схожий з цирконієвими сорбентами.

Досить ефективними сорбентами є тверді скловидні матеріали, одержані на основі солей сурми і фосфорної кислоти [10, 26]. Такі сорбенти мають фізичну і хімічну стійкість до води, розчинів солей, сильних мінеральних кислот і здатні обмінювати іони амонію, лужних та лужноземельних металів.

Фероціаніди важких металів. В прикладній радіохімії набули поширення іоніти на основі фероціанідів важких металів [27]. Їх використовують для розділення, вилучення і концентрування ряду радіоактивних ізотопів, в першу чергу мікрокількостей цезію. Процес

проводять як в статичних умовах, так і в динамічних (в колонці). Методи виділення ґрунтуються на вибірковій здатності фероціанідів дво- і тривалентних металів захоплювати з розчину лужні метали. Із всіх лужних металів цезій має максимальну схильність до проникнення в фероціанідну ґратку і тому легко витісняє частину важкого металу із простого фероціаніду, а також натрій і калій із їх змішаних солей. іонообмінний характер сорбції цезію осадами фероціанідів може бути виражений такими рівняннями:



де II – важкий метал; M – лужний метал.

Фероціанідний метод виділення цезію достатньо ефективний. Осад фероціаніду нікелю вагою 0,5 г сорбує з 1 л розчину, що містить $5 \cdot 10^{-7}$ г/мл Cs^+ , 99,2 – 99,6% всього наявного в розчині цезію. Трикратною обробкою фероціанідом міді розчину, що містить цезій, можна виділити його на 99,98% .

Вагомі результати одержані вченими інституту фізичної хімії Російської Академії Наук при виконанні проекту “Фероціанід міді” [28] в рамках програми американсько-російського співробітництва між Департаментом енергетики США та Російською Федерацією (1995 – 1998 рр.). Суть даного проекту полягає у використанні сорбенту на основі фероціаніду міді (II) для виділення цезію ^{137}Cs з високоактивних відходів Айдахо. Успішні випробування розробленого сорбенту в США, проведені в липні 1996 та червні 1998 р.р., підтвердили перспективність використання даного виду матеріалів для виділення та концентрування радіонуклідів.

Відомо, що осад фероціанідів легко пептизуються, а колонки, наповнені ними, мають великий гідравлічний опір. Однак при використанні носія можна досягти великої механічної міцності матеріалу при невеликому гідравлічному опорі колонки, зберігаючи високий коефіцієнт розподілу. Коефіцієнт розподілу цезію для фероціаніду нікелю, нанесеного на цемент, складає 4000 – 8000. Використання такого матеріалу перспективне у випадку необхідності переробки великих об'ємів розчину з низьким вмістом цезію.

Фероціаніди сорбують, хоч і значно гірше ніж цезій, такі продукти ядерного поділу, як Sr, Ru, Ce і т.д.

Процес приготування іонітів на основі фероціанідів нескладний: зливають розчини солі важкого металу і фероціаніду лужного металу (або фероціановодневої кислоти), осад фільтрують, промивають, висушують, подрібнюють і відсіюють потрібну фракцію. В гранульованій формі, зручній для наповнення колонок, фероціанідні сорбенти можна одержати за допомогою заморожування з подальшим відтаненням, а також шляхом осадження на тверду крупнозернисту основу, наприклад силікагель.

Заслужують на увагу дешеві фероціанідні сорбційні матеріали на глинистій матриці, що поєднують сорбційні властивості природного глинистого мінералу (монтморилоніту) та синтетичного сорбенту (фероціаніди заліза, міді) [29 - 31]. Їх синтез, структура та властивості розглянуто в Розділі 3.

3. Дослідження адсорбційних властивостей фероціанідних сорбентів на глинистій основі

3.1. Сировина для одержання сорбційних матеріалів

Україна володіє найбільшими в Європі покладами природної сірки, що інтенсивно експлуатуються, починаючи з середини 50-х років. Експлуатація цих родовищ, зокрема Язівського рудника (Львівська область, Яворівський район), наносить значну шкоду оточуючому середовищу внаслідок забруднення навколишніх родючих земель глинистими відвалами. Загальні запаси глинистої сировини в районі видобутку сірки відкритим способом складають понад 1 млрд тон. Її використання для традиційних технологій виробництва будівельної кераміки неможливе через наявність високого вмісту (до 20% мас.) карбонатів кальцію (магнію).

Хімічний склад карбонатновмісних бентонітових глин Язівського родовища сірки наведено в Таблиці 10.

Особливістю глинистої сировини є наявність відносно високого вмісту монтморилоніту (до 50% мас.). Окрім монтморилоніту серед мінералів глинистих фракцій присутні каолінит, гідрослюда, кварц, польовий шпат, кальцит, доломіт. На дифрактограмі сірої язівської глини (Рис. 2а) чітко фіксуються рефлекси гідрослуди і монтморилоніту (19,9; 9,93; 5,46 нм), каолініту (7,07; 3,52 нм), кварцу (5,00; 3,34; 2,45; 2,12; 1,98 нм), кальциту (2,27 нм), польового шпату (3,19; 2,98 нм), доломіту (2,83 нм).

Табл. 10. Хімічний склад карбонатномісних сірих бентонітових глин Язівського родовища сірки

Складові	Вміст	Складові	Вміст
SiO ₂ (в тому числі вільний)	4,91 – 53,9	K ₂ O	2,38 – 2,76
Fe ₂ O ₃	2,24 – 5,58	Сульфатна сірка (SO ₃)	2,38 – 2,76
CaO	6,0 – 8,0	Сульфідна сірка (S)	0,49 – 2,09
Na ₂ O	0,73 – 1,0	Волога гігроскопічна	1,95 – 3,77
Al ₂ O ₃	13,5 – 15,4	Втрати після прожарювання	10,31 – 12,66
FeO	1,62 – 2,66		
TiO ₂	0,50 – 0,60		
MgO	2,4 – 3,0		

Табл. 11. Характеристики розчину хлориду заліза (III) – відходів травлення тіньових масок кінескопів (ТУ11-76)

Найменування показників	Характеристика і норми
Зовнішній вигляд, колір	Однорідна рідина червоно-коричневого кольору
Питома вага при 20°C, г/см ³	1,46 – 1,50 (1,48)
Вміст хлориду заліза (III), % мас.	37 – 48 (42)
Вміст хлориду заліза (II), % мас.	1,5 – 4,0 (3,0)
Вміст соляної кислоти, % мас., не більше	3,0 (1,0)

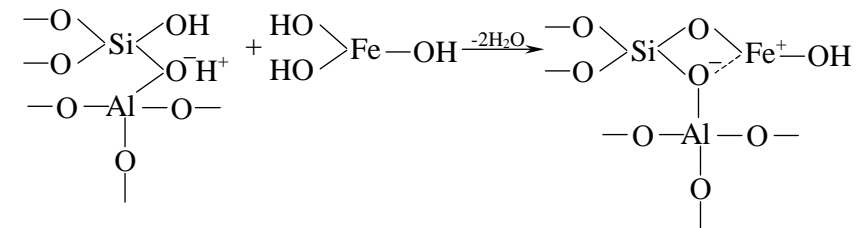
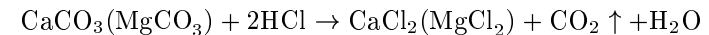
Відомо [8, 10], що природні глинисті мінерали класу бентонітів можуть бути використані як ефективні сорбенти для сорбції радіонуклідів, а їх сорбційна здатність суттєво покращується за допомогою хімічного модифікування поверхні. У випадку карбонатномісних бентонітових глин такі процеси можуть бути здійснені шляхом нейтралізації надлишкового вмісту карбонатів кислотними залізо-мідєвмісними розчинами – відходами травлення друкованих плат електрорадіоапаратури, тіньових масок кінескопів, хлорування феросиліцію. Характеристики деяких залізовмісних відходів наведені в Таблицях 11 і 12.

Табл. 12. Хімічний склад твердих відходів хлорування феросиліцію

Складові	Вміст, % мас.
Хлорид заліза (III)	73,1
Хлорид алюмінію	26,9

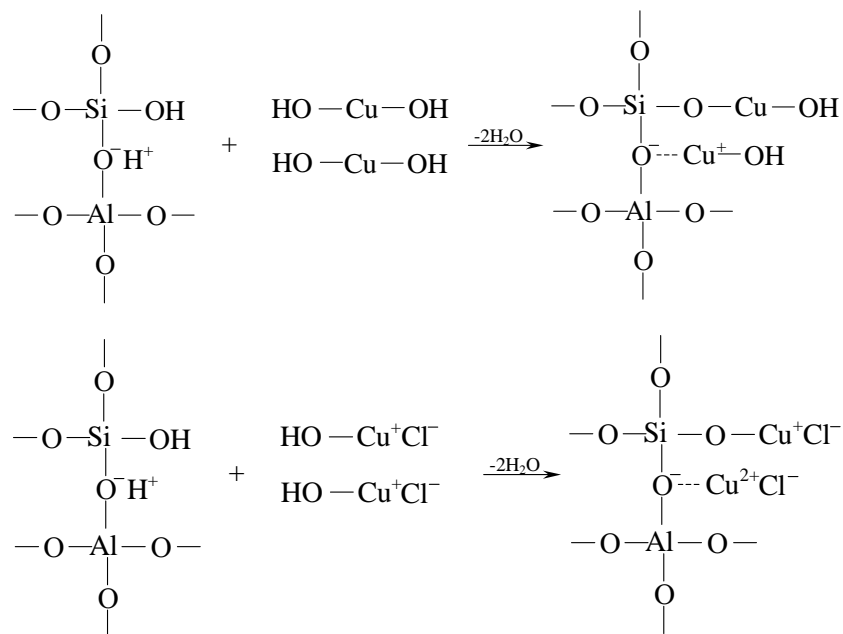
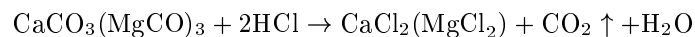
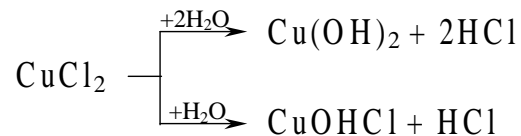
3.2. Синтез і структура фероціанідних сорбентів на глинистій матриці

Процес взаємодії карбонатномісної глини з розчином хлориду заліза (III) протікає з достатньою інтенсивністю при кімнатній температурі. При цьому проходить руйнування карбонатної складової з виділенням CO₂ і осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм хлориду заліза (III). Механізм взаємодії можна зобразити схемою



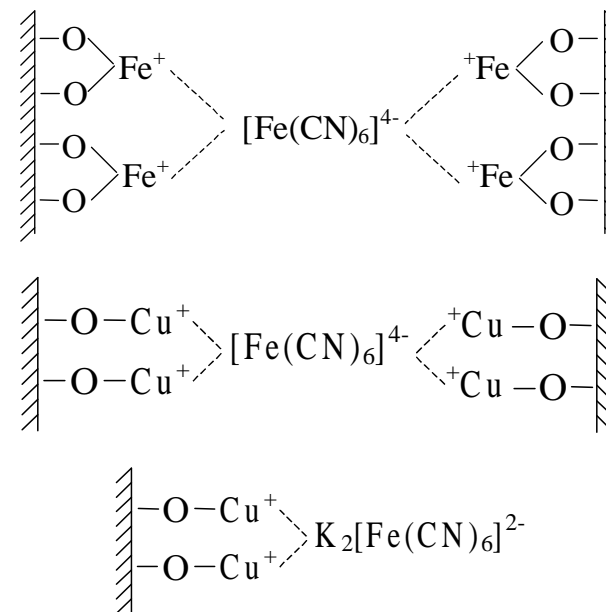
В дифрактограмах модифікованих зразків (Рис. 2б) відсутні характерні для карбонатів рефлекси при 2,98; 2,85; 2,28 нм, проте рефлекси, характерні для гідроксиду заліза (III), не спостерігаються. Це пов'язано, ймовірно, з високою дисперсністю та рентгеноаморфністю осаджених форм Fe(OH)₃.

Взаємодія карбонатномісної глини з розчином хлориду міді (II) при кімнатній температурі протікає досить повільно. Експериментально знайдено, що оптимальною температурою є 75°C. При цьому гідроліз CuCl₂ протікає з утворенням як повністю гідролізованої форми Cu(OH)₂, так і частково гідролізованого основного хлориду CuOHCl. Механізм процесу модифікування можна зобразити схемою:



На дифрактограмах зразків Cu-вмісної глини (Рис. 2в) відсутні рефлекси карбонатних сполук і з'являються нові піки (2,71; 2,88 нм), що характерні для CuOHCl.

Наявність в структурі залізо-мідевмісних глин реакційноздатної групи -ОН, зв'язаної з металом, робить можливим проведення синтезу відповідних фероціанідних сполук при взаємодії модифікованої глини з фероціанід-іонами в кислому середовищі [29]. На підставі експериментально встановлених стехіометричних співвідношень при взаємодії осаджених на глинисту матрицю сполук Fe (III) і Cu (II) з фероціанід-іоном структуру одержаних сорбентів можна зобразити схемами:



На дифрактограмах модифікованих фероціанідами заліза (III) (Рис. 3а) та міді (II) (Рис. 3б) глини спостерігається серія рефлексів при 5,07; 2,56; 2,27; 1,85; 1,54 нм, характерних для $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ та при 4,97; 3,52; 2,49; 2,23 нм, характерних для $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Нижче наведені методики приготування залізо- та мідевмісних фероціанідних сорбентів на глинистій матриці.

Методика 1. Синтез залізовмісного фероціанідного сорбенту на глинистій матриці.

До 500 мл водної суспензії карбонатвмісної бентонітової глини, яка містить 100 г сухого мінералу (сіра глина Язівського родовища сірки), повільно при перемішуванні додають 500 мл 5% -го водного розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Суміш залишають до припинення газовиділення. Осад двічі промивають декантацією і центрифугують.

До одержаного після центрифугування осаду додають 200 мл води, добре перемішують і додають 130 - 155 мл 5% -го розчину фероціаніду калію. Після цього до суспензії при інтенсивному перемішуванні повільно приливають 600 - 720 мл 0,1 М (0,35% -го) розчину соляної кислоти. Одержаний осад сорбційного фероціанідного матеріалу двічі промивають декантацією, центрифугують, сушать до ступеня формувальної вологості і формують гранульований сорбційний продукт.

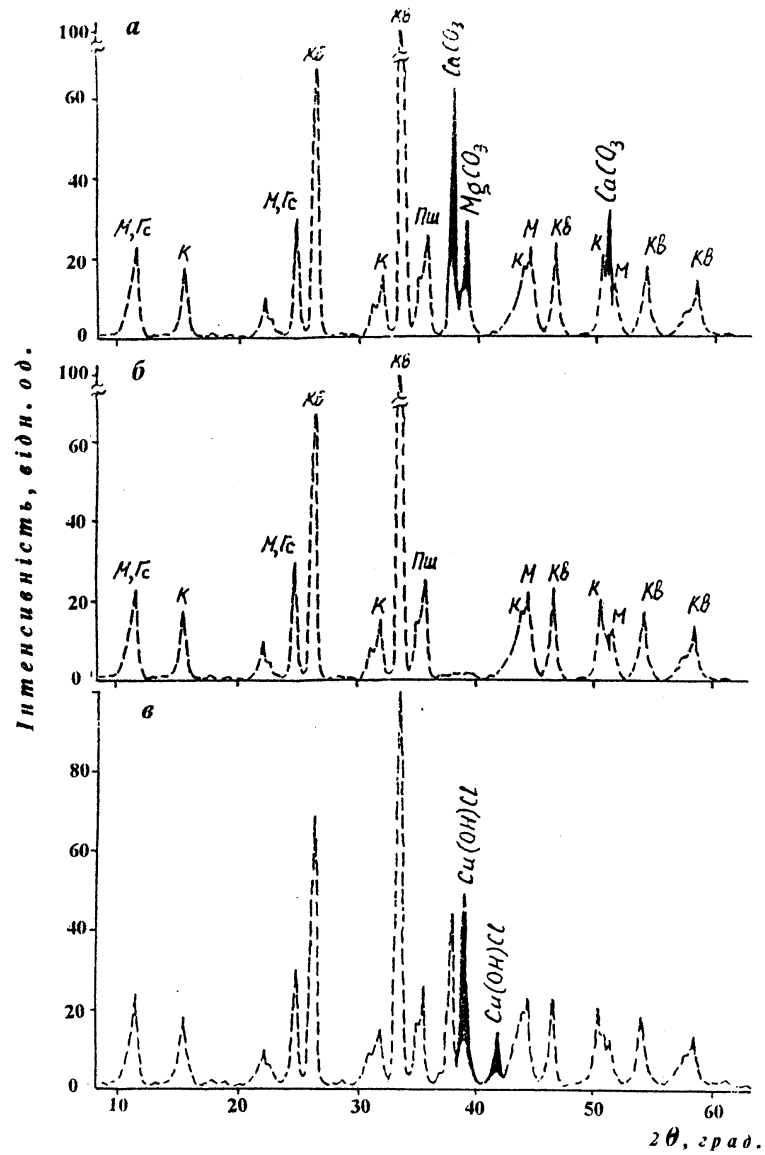


Рис. 2. Дифрактограми природної сирови Язівської глини (а), модифікованої хлоридом заліза (б) та хлоридом міді (в).

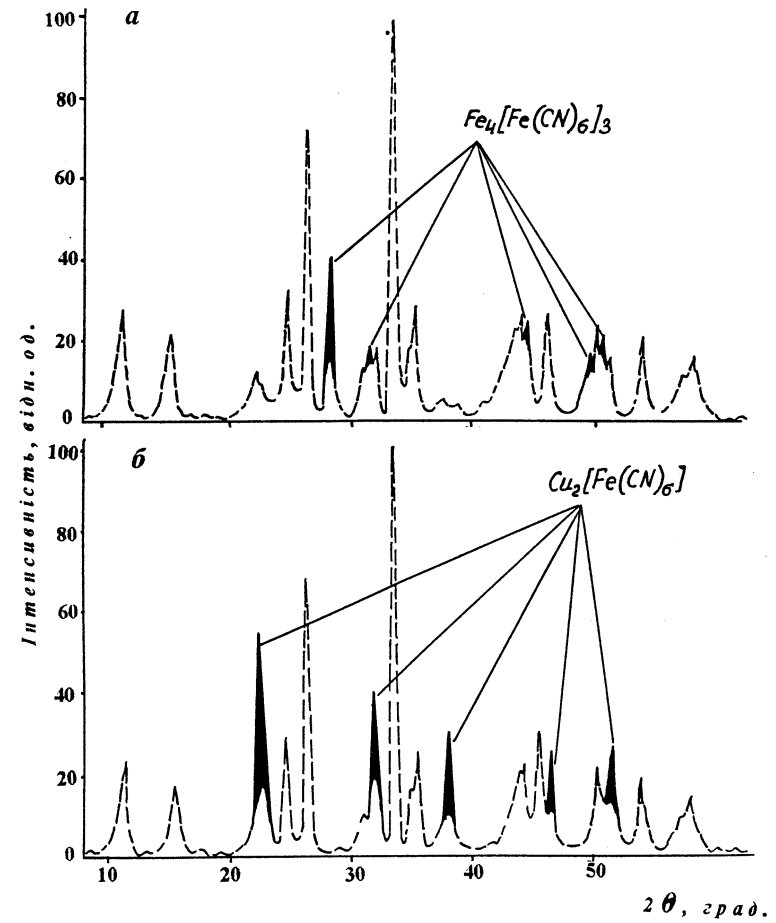


Рис. 3. Дифрактограми фероціанідних сорбентів на глинистій матриці на основі глини, модифікованої хлоридом заліза (а) та хлоридом міді (б).

Методика 2. Синтез мідєвмісного фероціанідного сорбенту на глинистїй матриці.

До 500 мл водної суспензії карбонатновмісної бентонітової глини, яка містить 100 г сухого мінералу (сіра глина Язівського родовища сірки), повільно при перемішуванні додають 500 мл 4% -го водного розчину $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Суміш нагрівають до 70 – 75 ° С і витримують при цій температурі до припинення газовиділення. Осад двічі промивають декантацією і центрифугують.

До одержаного після центрифугування осаду додають 200 мл води, добре перемішують і додають 100 - 150 мл 5% -го розчину фероціаніду калію. Після цього до суспензії при інтенсивному перемішуванні повільно приливають 550 - 750 мл 0,1 М (0,35% -го) розчину соляної кислоти. Одержаний осад сорбційного фероціанідного матеріалу двічі промивають декантацією, центрифугують, сушать до ступеня формувальної вологості і формують гранульований сорбційний продукт.

Необхідні для крупнотонажного синтезу сорбентів кількості фероціаніду калію, соляної кислоти та об'єму залізо- мідєвмісного розчину (наприклад, відходів виробництва друкованих плат радіоапаратури) можна розрахувати за наведеними нижче формулами:

$$V = \frac{0,1P}{[\text{Fe}^{3+}] + 0,8[\text{Cu}^{2+}]} (\text{м})^3,$$

де V – об'єм залізо- мідєвмісного розчину; $[\text{Fe}^{3+}]$ – молярна концентрація заліза в розчині, моль/л; $[\text{Cu}^{2+}]$ – молярна концентрація міді в розчині, моль/л; P – вміст карбонатів в глині, % мас (в перерахунку на CaCO_3).

$$\Phi = 10,55 \frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + 0,8[\text{Cu}^{2+}]} (\text{кг}),$$

де Φ – необхідна кількість фероціаніду калію.

$$K = 2,5 \frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + 0,8[\text{Cu}^{2+}]} (\text{кг}),$$

де K – необхідна кількість концентрованої соляної кислоти (35-36 % мас).

3.3. Сорбційні властивості фероціанідних сорбційних матеріалів на глинистїй матриці

Згідно з теоретичними даними, розрахованими за добутками розчинності малорозчинних неорганічних сполук, немодифікований ви-

Табл. 13. Порівняльні характеристики сорбційної селективності фероціанідних сорбентів при сорбції ^{137}Cs в статичних умовах (порівняння – клиноптилоліт).

Сорбенти	Коефіцієнт розподілу	
	0,1 М NaNO_3	1,0 М NaNO_3
Клиноптилоліт	$4 \cdot 10^3$	120 – 240
ФС-1 (фероціанід заліза на силікагелі)	$5 \cdot 10^5$	(3-4) $\cdot 10^3$
МЖА (фероціанід міді - заліза на алюмосилікатній матриці)	(7-8) $\cdot 10^5$	(6-7) $\cdot 10^3$
ФЖЦ (фероціанід заліза на целюлозній матриці)	10^6	(6-8) $\cdot 10^3$
Фероціанід заліза - міді на глинистїй матриці	(7-8) $\cdot 10^5$	(4-5) $\cdot 10^3$

хідний глинистий мінерал повинен поглинати такі катіони: Al^{3+} , AlOH^{2+} , Be^{2+} , BeOH^+ , Cr^{3+} , CrOH^{2+} , Cu^{2+} , CuOH^+ , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , PbOH^+ , Pd^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{2+} , Sn^{2+} , SnOH^+ , Sn^{4+} , TiO^{2+} , VO^{2+} , Zn^{2+} , ZnOH^+ , ZrO^{2+} , Zr^{4+} , $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$. Особливо цікаво, що згідно з тими ж теоретичними даними вихідна глина повинна поглинати америцій (у вигляді іонів Am^{3+} , Am^{4+}), плутоній (у вигляді іонів Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} , але не PuO_2^+), уран (у вигляді іонів U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+}), що може мати важливе значення в процесах дезактивації рідких радіоактивних відходів та створення бар'єрних конструкцій в Чорнобильській зоні.

Окрім того, наявність карбонатної складової надає практично необмежені можливості для модифікування поверхні глинистого мінералу, прикладом чого можуть бути синтезовані фероціанідні сорбційні матеріали.

Відомо [10, 27], що фероціаніди заліза (III) та міді (II) є ефективними сорбентами для сорбції радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr . За останніми даними [32] наявність фероціанідної модифікуючої складової в структурі сорбційних матеріалів для сорбції трансуранових елементів значно підвищує їх ефективність та сорбційну ємність.

Попередні випробування синтезованих сорбційних матеріалів проводили в статичних умовах (співвідношення “тверда фаза : рідина” = 1 : 100, час контакту 48 годин) в процесі дезактивації води (активність розчину $10^{-7}\text{C}/\text{дм}^3$). Одержані дані щодо селективності виділення радіонуклідів цезію (коефіцієнти розподілу) наведені в таблиці 13.

Основною перевагою синтезованих матеріалів є їх дешевизна, оскільки замість синтетичної целюлозної чи силікагелевої матриці ви-

користані широко розповсюджені природні карбонатновмісні глинисті відвали, а замість дорогих реактивів – екологічно шкідливі відходи виробництва.

Унікальною особливістю синтезованих матеріалів є збереження специфічних властивостей глин Язівського родовища до набухання в воді, що створює передумови їх використання як водозапірних бар'єрних матеріалів. В залежності від умов та потреб сорбційні матеріали можуть бути виготовлені у вигляді консистентних паст, порошків або гранул, що дозволяє використовувати їх не лише для створення радіоекологічних бар'єрів, але і в технологіях дезактивації рідких радіоактивних відходів в статичних умовах та на іонообмінних фільтрах.

Дані випробувань свідчать про ефективність сорбційних властивостей та можливість високого ступеня дезактивації рідких радіоактивних відходів.

4. Висновки

1. В технологіях очищення води від радіоактивних забруднень спостерігається процес витіснення іонообмінних смол неорганічними сорбційними матеріалами.
2. Особливе місце серед неорганічних іонообмінників займають природні неорганічні сорбенти: вермикуліт, монтморилоніт, природні цеоліти. Це пов'язано, по-перше, з їх дешевизною та наявністю значних покладів на території України. По-друге, природні іонообмінники мають вибірковість до таких іонів, як Cs^+ , Sr^{2+} і забезпечують найповніше видалення з води найбільш довгоживучих та токсичних ізотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr . По-третє, вони стійкі до іонізуючого випромінювання. По-четверте, поглинені природними сорбентами радіоактивні ізотопи можна жорстко фіксувати шляхом обпалу мінералів при високих температурах.
3. Особливу увагу слід звернути на пошуки нових сорбційних матеріалів, що здатні задовільняти комплекс властивостей, зокрема поєднувати сорбційні властивості природних мінералів (бентоніти, цеоліти) і синтетичних сорбентів (фероціаніди, фосфати). Такі матеріали можуть знайти широке використання в найрізноманітніших технологіях, пов'язаних із знешкодженням радіоактивного забруднення.

4. Проведено пошук та аналіз сировини для синтезу дешевих фероціанідних сорбційних матеріалів. Встановлено, що сировиною для одержання сорбентів можуть бути відходи промислових виробництв. Розроблено методики синтезу, синтезовано зразки та запропоновано структуру залізо-мідевмісних фероціанідних сорбентів, нанесених на глинисту матрицю. Визначено сорбційні параметри (коефіцієнти розподілу) синтезованих матеріалів, що засвідчують високу ефективність сорбентів у процесах сорбції радіонуклідів.

Література

1. Криницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л. Исследование взаимодействия воды с конструкционными и топливосодержащими материалами в помещениях объекта "Укрытие" // Радиохимия, т. 40, № 3.
2. Markowitz J.M. Granular fill material for nuclear waste containing modules. Патент США 4950426, 1990.
3. Пензин Р.А. и др. Способ и установка для системной переработки жидких радиоактивных отходов. Патент России № 2101235 С1, 1998.
4. Пензин Р.А. и др. Полная переработка жидких радиоактивных отходов. Патент России № 2118945 С1, 1998.
5. Пензин Р.А. и др. Способ и установка для выделения радионуклидов из водных морских низкосолевых растворов. Патент России № 2101234 С1, 1998.
6. Кріп І.М., Шимчук Т.В. Високоєфективні фероціанідні сорбенти на глинистій матриці для сорбції радіонуклідів та створення радіоекологічних бар'єрів. Міжнародна конференція "15 років Чорнобильської катастрофи. Досвід подолання". Збірник тез, с. 2-184. Київ, 2001.
7. Зб. "Природные минеральные сорбенты". – Киев. – Изд-во АН УССР, 1960.
8. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев.: Наукова думка, 1981. – 207 с.
9. Тарасевич Ю.И. Высокодисперсные минеральные адсорбенты. – Журнал Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. XXIV. – №2. – С. 205-212.
10. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусев А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат, 1974. – 232 с.

11. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
12. Неймарк Н.Е. Адсорбенты и катализаторы. – Киев: Наукова думка, 1978. – 145 с.
13. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – м.: Мир, 1976. – 781 с.
14. Amphlett C.B., McDonald L.A., Redman M.J. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, vol. 6, No. 3, p. 236.
15. Крылов В.Н., Питалев В.Г., Поспелов А.А. и др. // ЖПХ, 1973, т. 66, № 10, с. 2147.
16. Чернобруков Н.Г., Коршунов И.А., Шуклина Н.П. Иониты и ионный обмен. – Л.: Наука, 1975.
17. Van der Stricht E. // Radiochim. Acta, 1964, vol. 3, No. 4, p. 193.
18. Smit J., Van R. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, vol. 27, No. 1, p. 227.
19. Гончарова Л.К., Мясоедов Б.Ф., Новиков А.И. Разделение актиноидов соосаждением с гидроксидами железа и циркония. // Радиохимия, 1978, № 2, с. 166 – 168.
20. Милютин В.В., Тананаев И.В. Сорбция нептуния (VI), (V) и плутония (VI) на неорганических сорбентах из нейтральных и щелочных сред. // Радиохимия, 1993, № 3, с. 70 – 75.
21. Кайлин Е.П., Константинова Л.А. Исследование сорбции Pu (IV), (V), (VI) грунтами из природных вод. // Радиохимия, 1993, № 3, с. 133 – 138.
22. Барсукова К.В., Мясоедов Б.Ф. Использование неорганических сорбентов для выделения, разделения и очистки трансплутониевых элементов. // Радиохимия, 1981, № 4, с. 489 – 497.
23. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.
24. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
25. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.
26. Бондаренко Л.И., Сафро Г. П., Чуйко А. А. Структурообразование неорганических ионитов на основе гидратированных оксидов сурьмы (V) и элементов IV и V групп. Химия, физика и технология поверхности. – 1993. – Вып. 1. – С. 93 – 98.
27. Тананаев И. В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
28. United States – Russia: Environmental Management Activities. A U.S. Department of Energy Cooperative Program with the Russian

- Federation. Summer 1998. Copper ferrocyanide. – P. 21-22.
29. Чуйко А.А., Черныш И.Г., Огенко В.М., Черняк Б.И., Лойко А.В., Кунтый О.И., Крип И.М., Шимчук Т.В., Чубатюк Н.В. Способ получения пигментов-наполнителей. – Авт. св-во СССР № 1502588. – Бюл. изобр. – 1989. - № 31.
30. I.M. Krip, T.V. Shymchuk, T.M. Petrenkova. Synthesis and properties of deposited on clay matrix ferrocyanide sorbents for water purification from ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr radionuclides and radioecological barriers creation. – 35th IUPAC Congress. 14-19 August 1995, Istanbul. Abstracts – I. Sections 1-3. – P. 238.
31. Igor M. Krip, Tamara V. Shymchuk, Tatiana M. Petrenkova. Chemical modifying of carbonate-containing bentonite clays. – International ecological congress. September 22 – 28, 1996, Voronezh, Russia. Proceedings and abstracts. Section: Science and the Environment. – P. 42 – 43.
32. Стрелко В.В., Марданенко В.К., Каниболоцкий В.А., Пенделюк О.И., Закутевский О.И., Псарева Т.С. Новые неорганические иониты для очистки жидких радиоактивных отходов. Міжнародна конференція “15 років Чорнобильської катастрофи. Досвід подолання”. Збірник тез, с. 2-210. Київ, 2001.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Михайлович Кріп
Тамара Віталіївна Шимчук
Михайло Васильович Токарчук

СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ В ПРОЦЕСАХ
ПЕРЕРОБКИ ПАЛИВОВІСНИХ МАС ОБ'ЄКТУ "УКРИТТЯ"

Роботу отримано 30 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені