

УДК 550.4

МІНЕРАЛЬНИЙ АДСОРБЕНТ ТРИТІЮ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА ЦЕОЛІТУ**Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Кошелєв М. В., Скрипкін В. В., Долін В. В. (мол),
Приймаченко В. М.****Пушкарьов О. В.** к. г.-мін.н, пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, pushkarevigns@rambler.ru**Руденко І. М.** м. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, Irina_mihalovna@ukr.net**Кошелєв М. В.** н. с. Інститут проблем матеріалознавства НАН України, silica-lum@ukr.net**Скрипкін В. В.** н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, PSRTL@rambler.ru**Долін В. В. (мол.)** інж., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, vdolin@ukr.net**Приймаченко В. М.** м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, aleksandr_priima@mail.ru

У статті викладено результати експериментальних досліджень потенційної можливості використання сапоніт-цеолітових композитів в якості мінеральних мембран для адсорбції тритію з тритійованої води. Встановлено, що швидкість фільтрації водного розчину крізь сапоніт-цеолітну мембрану децю зменшується за перші 13 діб. Потім, цей процес стабілізується на рівні 0,5 – 0,4 см·доба⁻¹. В процесі фільтрації тритійованої води крізь сапоніт-цеолітну мембрану товщиною 80 мм спостерігалось зменшення питомої активності тритію в фільтраті. Спочатку зменшення питомої активності тритійованої води обумовлено надходженням в фільтрат поверхнево адсорбованої Н₂О. Надалі включаються механізми молекулярного НТО → Н₂О заміщення в міжшаровому просторі і ізотопно-водного обміну в структурних позиціях ОН-груп глинистого мінералу. Вилучення тритію композитом з розчину є адитивним процесом. У композиті за 41 добу фільтрації тритійованої води межі збільшення вмісту тритію не встановлено. Досліджений композит може бути використаний для зменшення питомої активності тритієвого розчину при його фільтрації крізь сапоніт-цеолітну мембрану.

Ключові слова: сапоніт-цеолітовий композит, тритійована вода, мембрана, фільтрація, адсорбція.

Вступ

Серед задач мінімізації екологічних наслідків використання радіоактивних матеріалів та захисту від забруднення навколишнього середовища важливе значення має і потребує вирішення, проблема очищення від тритію різних водних викидів. Як відомо, головними джерелами утворення техногенного тритію є атомна промисловість та ядерна енергетика, зокрема ядерні реактори та підприємства з переробки відпрацьованого ядерного палива тощо. При цьому більша частина утвореного таким чином техногенного тритію знаходиться у вигляді тритійованої води (НТО, де Н₂О>>>НТО) і лише біля 10% представлена газом (НТ), що розвіюється у повітрі до безпечних концентрацій.

Певний вклад в забруднення навколишнього середовища тритієм вносять пункти збереження радіоактивних відходів (ПЗРВ). За час тривалого функціонування в сховищах накопичується волога частково внаслідок порушення герметичності інженерних бар'єрів у вигляді бетонних ємностей, а частково внаслідок дифузійних процесів. При взаємодії з матеріалами, що вміщують тритій, волога перетворюється у високоактивну тритійовану воду (НТО), і такі об'єкти слід розглядати, як ще одне джерело потенційного забруднення навколишнього середовища тритієм.

На АЕС досить широко застосовується очищення невеликих об'ємів високоактивних технологічних вод шляхом ізотопного обміну в системі «водень – вода» (патенти RU 2380144, РФ № 2060801, РФ № 2525423, RU 2148426). При цьому досягається значний ізотопний ефект, але дані технології потребують значних енергетичних затрат для переведення забрудненої тритієм води в паро-газовий стан (РФ № 2295493).

Існують також методи ізотопного фракціонування НТО шляхом низькотемпературної ректифікації (патенти: RU 2201283, RU 2274607, RU 2400433, патент США 4799945, РФ 2142914),), використання яких або потребує значних енергетичних витрат, або призводить до дуже незначного ізотопного ефекту на рівні 1,1 (патенти UA 57558, RU 2010772, RU 2091336).

Виконані нами раніше дослідження показали, що мінерали шаруватої структури і, особливо, глинисті мінерали здатні при контакті з тритійованою водою вилучати з неї тритій [1, 2, 3]. Було показано, що особливості шаруватих мінералів зі структурним мотивом 2:1 (група монтморилоніту) та із стрічково-канальною структурою (група палигорськіту) дозволяють адсорбувати молекули НТО на поверхні глинистих частинок, але й більш міцно утримувати їх у своєму міжшаровому просторі, а також, що більш суттєво, сприяти ізотопно-водневому тритій-протієвому обміну в структурних ОН-позиціях [4].

Відомо, що глинисті породи, як наприклад бентоніт, складений на 75 – 85% із монтморилоніту. Палигорськітові, сепіолітові та інші глини є чудовими гідроізоляторами з дуже низькими коефіцієнтами гідравлічної проникності від $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ м·доба⁻¹ [5] та коефіцієнтами дифузії $4,4 \cdot 10^{-11}$ – $7,4 \cdot 10^{-11}$ м²·с⁻¹ [6]. Тому для забезпечення доступу молекул НТО до обмінних позицій необхідно створювати умови для підвищення гідравлічної проникності потенційного адсорбенту. З цією метою у світовій практиці пропонуються, наприклад, бентоніто – піщані суміші із різними пропорціями складових частин [7, 8, 9].

Більш раціональною, на наш погляд, є пропозиція використовувати в таких мінеральних сумішах цеоліт замість піску [10]. Нашими дослідженнями було підтверджено, що бентоніто-цеолітові суміші дійсно є ефективними адсорбентами тритію із водного розчину [11.]. Разом із тим, було показано, що протягом 45 діб швидкість фільтрації крізь такі композити зменшується внаслідок розбухання монтморилоніту – головної складової бентоніту.

Серед шаруватих силікатів групи монтморилоніту, є дві підгрупи. В одній, діоктаедричній підгрупі координація в октаедричному шарі забезпечується атомами алюмінію. В іншій, триоктаедричній, підгрупі така координація відбувається за рахунок присутності в октаедричному шарі атомів магнію (сапоніт) [13].

Для визначення фільтраційних характеристик сапоніту та його здатності вилучати тритій із водних розчинів виконані експериментальні дослідження, результати яких викладені нижче в даній статті.

Матеріали і методи досліджень

Експериментальні модельні системи створені на базі сапоніту Варварівського родовища (Україна) та цеоліту Сокирницького родовища (Україна).

Сапоніт є різновидом глинистих мінералів із групи смектитів, з високим вмістом магнію. Подібність до монтморилоніту та шарувата структура з елементарним пакетом типу 2:1 свідчить про можливість його використання в якості поглинача важких ізотопів водню. Сапонітові глини у природному зляганні представлені аргілітоподібною строкатою корою вивітрювання туфів, основного складу Берестовецької свити венду. Їх запаси у Варварівському родовищі, відкритому в Україні в Хмельницькій області, становлять понад 34 млн. тонн, в т.ч. балансових запасів на Варварівській і Ташківській ділянках згідно протоколу № 916 від 13.12.2004 р Державної комісії України по запасах корисних копалин затверджено у кількості 22664 тис. тонн. Це родовище є найбільшим, найбільш розвіданим, вивченим і перспективним для промислової розробки сапоніту в світі [12].

Сапоніт є природним сорбентом з високими адсорбційними, іонообмінними, каталітичними та фільтраційними властивостями. Мінерал відноситься до групи триоктаедричних магнієвих смектитів з відносно великими кристалічними ґратками, в якому Al^{3+} в октаедричному шарі майже повністю заміщений на Mg^{2+} , а Si^{4+} у кремній-кисневих тетраедрах частково заміщений на Al^{3+} .

Кристалічна структура сапоніту є типовою для шарових силікатів зі структурним мотивом 2:1 (рис. 1). В макромолекулярних пакетах таких мінералів між двома гексагональними сітками алюміній - кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична магній - киснево-гідроксильна сітка [13]. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів сапоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок пакетів слабкий, де діють Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили. Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту [15]. Вода в них легко адсорбується між пакетами та легко видаляється з поміж пакетів.

Важливою особливістю кристалічної решітки сапоніту є заміщення в тетраедричній сітці деякої частини атомів кремнію на алюміній [15], внаслідок чого в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном [16] чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ або Mg^{2+}). Плоскі грані, тобто базальні поверхні кристалічної решітки, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу. Загальний хімічний склад варварівського сапоніту та його кристалографічні властивості наведено в таблицях 1 і 2.

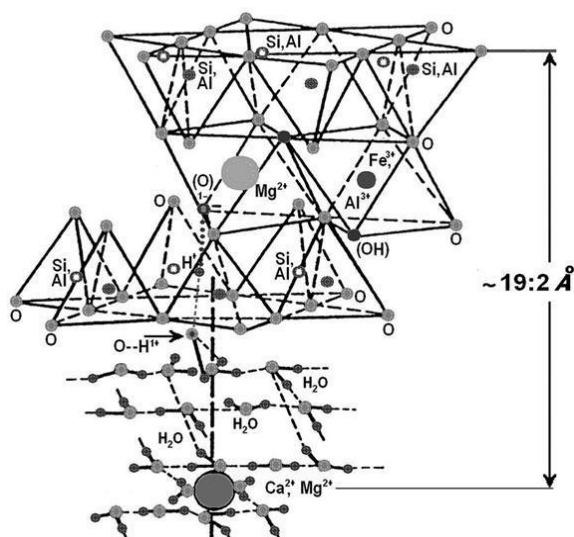


Рис. 1. Ідеалізована структура сапоніту [14]

Таблиця 1. Загальний хімічний склад варварівського сапоніту [12]

Оксиди та їх вміст, % (середній)										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Mn ₂ O ₇	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Волога
44,5	1,3	12,9	10,15	2,9	9,7	0,21	2,4	1,45	1,31	8,46

Структурна формула сапоніту має вигляд $(\text{Ca}_5, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 2. Кристалографічні властивості варварівського сапоніту [12]

Сингонія	Моноклінна
Параметри комірки	$a = 5.3 \text{ \AA}$, $b = 9.14 \text{ \AA}$, $c = 16.9 \text{ \AA}$ $\beta = 97^\circ$
Співвідношення	$a:b:c = 0.58 : 1 : 1.849$
Об'єм елементарної комірки	$V 812.57 \text{ \AA}^3$ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Щодо інших характеристик мінералу слід відзначити ступінь колоїдності 11,7-12,2%, та розбухання 5,6%, показник пластичності 28,4%, швидкість капілярного просочування $0,08 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\text{pH} = 7,6$, наявність зв'язаної води (25,9%), питома вага $2,70\text{-}3,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ та насипна вага $0,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [12].

Розподіл вологи по структурних позиціях сапоніту визначено за допомогою термогравіметричного (ТГ) та диференційно-термогравіметричного (ДТГ) аналізів, виконаних на приладі Derivatograph Q 1500-D (МОМ Угорщина).

Термограми знімали при лінійній швидкості нагрівання $\text{K} \times \text{хв}^{-1}$ в діапазоні температур $20 - 1000^\circ\text{C}$ у повітряному середовищі з використанням наважки масою 400 мг . В якості еталону застосовували прожарений оксид алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Зразок і еталон розміщували у відкритих корундових тиглях із стандартного набору до приладу. Попереднє градування приладу виконували за температурою та питомою теплою фазових перетворень у зразках еталонних стандартів: KNO_3 , Zn , $\alpha\text{-SiO}_2$, Al , BaCO_3 і SrCO_3 , що характеризують увесь досліджуваний діапазон температур [17]. Для перевірки вагової частини приладу використовувалися стандарти: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CaCO_3 . Усі виміри при градуванні приладу, а також у процесі експерименту виконувалися в ідентичних умовах. Результати термогравіметричного та диференційного термогравіметричного аналізів сапоніту наведено на рис. 2.

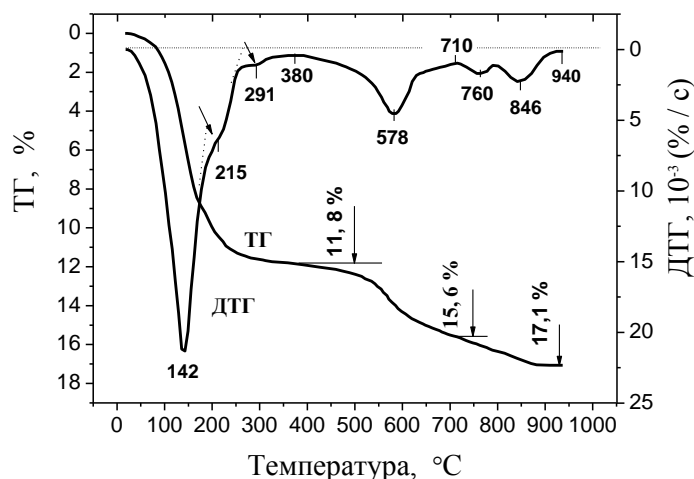


Рис. 2. Результати термогравіметричного та диференційного термогравіметричного аналізів сапоніту

Згідно отриманих даних чітко простежується група ендотермічних піків на кривій ДТГ, що відповідають видаленню вологи із різних структурних позицій мінералу. Найбільш інтенсивною є втрата вологи на початковій стадії дегідратації сапоніту. Випаровування з мінералу порової та поверхнево адсорбованої води в інтервалі температур $70 - 100^\circ\text{C}$ практично без перерви доповнюється видаленням міжшарової води. Цей процес характеризується ендотермічним екстремумом при 142°C , завершується з деякими змінами при температурі 380°C і супроводжується втратою майже 12% загальної маси мінералу.

Менш значуща втрата вологи в інтервалі температур $400\text{-}710^\circ\text{C}$ (3,8%) з ендотермічним піком при 578°C відповідає остаточній втраті сапонітом залишків міжшарової води. При цьому відбувається зменшення базальної міжшарової відстані до $9,7 - 9,5 \text{ \AA}$ [15].

Остаточне руйнування структури сапоніту з видаленням з неї гідроксильних груп відбувається при температурах від 710 до 940°C з двома незначними ендотермічними мінімумами (за даними ДТА) при температурах 760 і 846°C, що призводить до зменшення ваги мінералу на 1,5%.

Другою складовою мінерального композитного адсорбенту є цеоліт (кліноптилоліт) Сокирницького родовища. Цей мікропористий каркасний натрієво-калієвий алюмосилікат із структурною формулою $(\text{Mn}_{0,01-0,03}\text{Mg}_{0,03-0,44}\text{Ca}_{0,52-1,73}\text{Na}_{2,19-3,98}\text{K}_{1,07-1,78})[(\text{Si}_{28,52-28,97}\text{Al}_{6,67-6,95}\text{Ti}_{0,03-0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,27-0,47})\text{O}_{72}]*22\text{H}_2\text{O}$, іонообмінною ємністю 1,5 мг.екв. $\times\text{г}^{-1}$, параметрами елементарної комірки по осях: $a = 1,765 - 1,769$ нм, $b = 1,795 - 1,798$ нм, $c = 0,741 - 0,742$ нм та розміром вхідних вікон каналів кристалічної ґратки біля 0,4 нм, як молекулярне сито, здатен до вилучення із розчинів супутніх забруднювачів у вигляді деяких катіонів: Cs^+ , Pb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} тощо та газів, а саме: CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , N_2 , HCHO , Ar , O_2 , He , Kr , Xe , CH_3OH , фреону, формальдегіду тощо [18]. Мінерал проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання. Такі властивості кліноптилоліту забезпечують додаткові корисні властивості композиту в разі застосування його в якості мінеральних фільтрів при очищенні тритійованої води, що несе комплексне забруднення.

Для створення модельної експериментальної системи вихідні мінеральні складові композиту були подрібнені до порошку із сухою щільністю сапоніту $1,0406$ г $\cdot\text{см}^{-3}$ та цеоліту $0,8692$ г $\cdot\text{см}^{-3}$. Наважки сапоніту (48,62 г) та цеоліту (34,12 г) у співвідношенні 50 : 50 об'ємних % були ретельно перемішані у міксері. Отримана суміш була завантажена у фільтрувальну колонку діаметром 35 мм, нижній отвір якої перекритий металевою сіткою з розміром елементарної чарунки 0,1 мм, для створення мінеральної мембрани потужністю 80 мм.

Крізь мінеральну мембрану профільтровували тритійовану воду з використанням дозатора, який дозволяв підтримувати над мінеральною мембраною шар води постійної потужності (10 мм). Схема експериментальної системи наведена на рисунку 3.

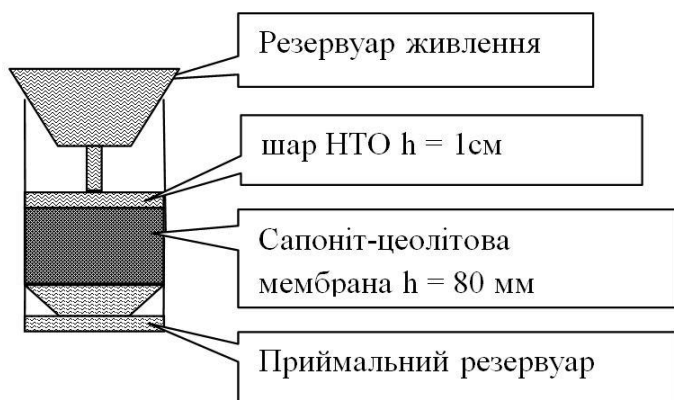


Рис. 3. Схема експерименту з фільтрації НТО крізь композитну мембрану.

Швидкість фільтрації оцінювалась згідно закону Дарсі [19]:

$$V_k = Q/S = K I; \quad |I = 1, V_k = K|, \quad (1)$$

де V_k - швидкість фільтрації, Q - витрата води ($\text{см}^3 \cdot \text{доба}^{-1}$), S - площа поперечного перерізу фільтрувальної колонки, де розміщувалась мембрана (см^2), I - напірний градієнт. В умовах наших експериментів $I = 1$, відповідно V_k обчислювалось як частка від ділення витрати води Q ($\text{см}^3 \cdot \text{доба}^{-1}$) на площу поперечного перерізу фільтрувальної колонки S (см^2), де розміщувалась мембрана.

Для визначення динаміки процесу адсорбції тритію з водного розчину регулярно відбирались проби фільтрату, які після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину $K_2Cr_2O_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію у підготовлених таким чином емульсіях визначався на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac) з похибкою не більше 5%.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення

Можливість використання сапоніт-цеолітового композиту в якості адсорбенту для вилучення тритію з розчину НТО визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з розчину. В ході експерименту, що тривав 41 добу, швидкість фільтрації V зменшується у перші 13 діб внаслідок розбухання глинистого мінералу. Надалі процес фільтрації стабілізувався на рівні $0,5 - 0,4$ см·доба⁻¹ (рис. 4).

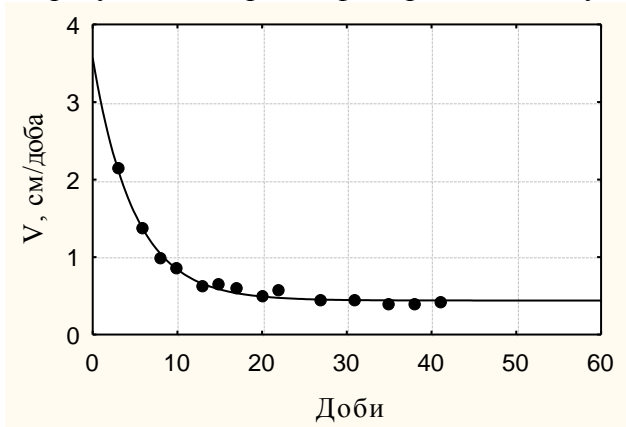


Рис. 4. Швидкість фільтрації НТО крізь сапоніт-цеолітовий композит.

Кінетика процесу може бути описана простим експоненціальним рівнянням типу (2) з рівнем достовірності апроксимації $R = 0,99$.

$$V = a + be^{-kt}, \quad (2)$$

де: V – швидкість фільтрації (см·доба⁻¹); a, b – параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу фільтрації (см·доба⁻¹), k – константа зміни швидкості цих процесів, доба⁻¹, t – час (доба).

Кінетичні параметри, що характеризують зміну швидкості фільтрації НТО крізь сапоніт-цеолітовий композит (СЦК) наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри зміни швидкості фільтрації НТО крізь мембрану СЦК.

Система	a , см·доба ⁻¹	b , см·доба ⁻¹	k , доба ⁻¹	R^2
СЦК	0,44	3,128	0,206	0,99

При фільтрації тритійованої води крізь композитні сапоніт-цеолітові мембрани спостерігається зменшення її питомої активності. Для оцінки ступеня очистки НТО від тритію використано показник P_i , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті до його питомої активності у вихідній тритійованій воді (3):

$$P_i = (A_i / A_0) * 100, \quad (3)$$

де: P_i – частка питомої активності тритію, що залишається у фільтраті (%), A_i – питома активність тритію у фільтраті, Бк·дм⁻³, A_0 – питома активність тритію у вихідній НТО, Бк·дм⁻³.

За перші 3 – 5 діб цей процес обумовлюється частковим розбавленням концентрації тритію у фільтраті НТО (рис. 5.) за рахунок протієвої води (H₂O), що міститься у мінеральній

субстанції навіть у повітряно-сухій вихідній мінеральній масі. Як показали результати диференційного термогравіметричного аналізу, потенціал для такого розбавлення в сапоніті досить вагомий і складає до 12% маси мінералу (рис. 2.).

В подальшому, внаслідок особливостей структури сапоніту, головної поглинаючої складової сапоніт-цеолітового композиту, збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, починається з 15 доби фільтрації. Це може бути пов'язано з тим, що попереднє просушування мінеральних складових композиту при 110°C, можливо, призвело до деякого зменшення міжшарового простору у структурі сапоніту, що не очікувалось.

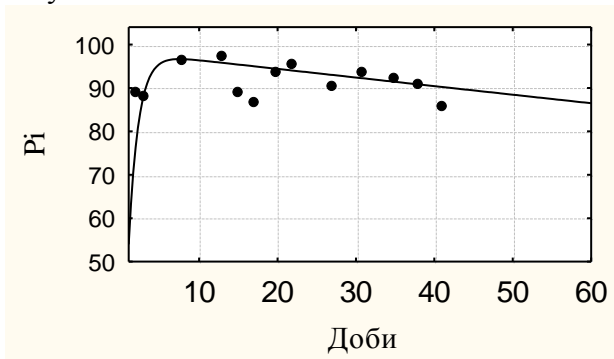


Рис. 5. Ступінь очищення тритійованої води від тритію за час її фільтрації крізь мембрану СЦК:
Pi – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті.

Це, відповідно, призвело до часткового запечатування гексагональних кілець мінералу катіонами, присутніми у його міжшаровому просторі. За 15 діб, вірогідно, відбулась регідратация цих катіонів при розсуванні структурних пакетів і збільшенні міжшарового простору і, як наслідок, звільненням лунок гексагональних кілець в мінеральній структурі. Після цього утворився більш вільний доступ молекул НТО до реакційних позицій в сапоніті і розпочався більш ефективний процес ізотопно-водневого обміну між фільтратом і глинистим мінералом.

Далі розпочинається процес молекулярного обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули H₂O в міжшаровому просторі сапоніту (рис. 1). Можливість для такого обміну обумовлена наявністю міжшарової води, що складає до 4% маси мінералу. Сила зв'язку між елементарними тришаровими пакетами у сапоніті більш потужна, ніж в монтморилоніті, що підтверджується даними термогравіметричного аналізу. Так, якщо у монтморилоніті видалення міжшарової води відбувається після 250°C, то в сапоніті для цього потрібне прогрівання мінералу до 400 - 710°C. Тому цей процес в сапоніті є більш пролонгованим і в деякій мірі комплексується із початком ізотопно-водневого заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи.

Процес ізотопно-водневого обміну в структурі сапоніту відбувається також повільніше ніж у монтморилоніті внаслідок більшої енергії зв'язку в структурних ОН-групах, про що свідчать дані термогравіметричного аналізу (рис. 2). При цьому ступінь очищення НТО від тритію з часом стабільно збільшується (рис. 5).

В цілому, взаємодія тритійованої води з мінеральною субстанцією при її фільтрації крізь мембрану СЦК може бути апроксимована кінетичними рівняннями першого порядку виду (4):

$$P_i = a(1 - e^{-k_1 t}) - b(1 - e^{-k_2 t}), \quad (4)$$

де: P_i – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті НТО; a , b – параметри, що характеризують молекулярний та ізотопно-водневий (в структурних ОН-групах) обмін між рідкою і мінеральною фазами, k_1 , k_2 – константи швидкості цих процесів, доба^{-1} , t – час (доба).

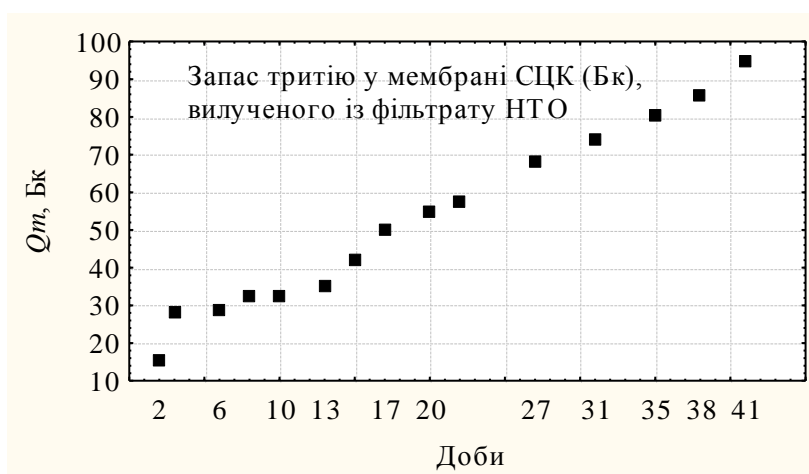
Таблиця 4. Кінетичні параметри процесу очищення тритійованої води (НТО) від тритію при її фільтрації крізь сапоніт-цеолітову мембрану.

Система	a	$k_1, \text{доба}^{-1}$	b	$k_2, \text{доба}^{-1}$	R^2
СЦК	99	0,8	596	4,05E-4	0,75

Фільтрація НТО крізь мембрану СЦК супроводжується адитивним накопиченням тритію, вилученого із НТО у мінеральному адсорбенті. Так, протягом 41 доби спостерігалось безперервне збільшення запасу тритію в композиті (рис.6). При цьому запас тритію в композиті визначався як різниця запасу тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь сапоніт-цеолітову мембрану (5):

$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (5)$$

де: Q_m – запас тритію в масі мінерального середовища, Бк; Q_w – запас тритію у використаному об'ємі вихідної НТО, Бк; Q_f запас тритію у об'ємі фільтрату, Бк

**Рис. 6.** Зміна запасу тритію в мембрані СЦК при фільтрації крізь неї НТО, ■ - запас тритію в композиті, Бк.

Ємнісний потенціал СЦК до накопичення тритію, вилученого із НТО, що фільтрується крізь мінеральну мембрану, доцільно представляти, як відносну величину у вигляді відношення запасу тритію у Бк до певної маси адсорбенту. У виконаному досліді показано, що сапоніт у сапоніт-цеолітовому композиті (у перерахунку на 1000 г) здатен за 41 добу накопичити 7700 Бк тритію з НТО питомою активністю дещо більшою за $5000 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$ і, як свідчить адитивний графік на рисунку 6, це не є межею для такого адсорбенту.

Висновки

Сапоніт-цеолітовий композит за своїми фільтраційними характеристиками є придатним для створення адсорбційних мінеральних мембран. Швидкість фільтрації крізь мембрану такого складу потужністю 80 мм дещо зменшується в перші 13 діб, але потім стабілізується на рівні $0,5 - 0,4 \text{ см} \cdot \text{доба}^{-1}$.

Внаслідок особливостей структури сапоніту, збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, відбувається з 15 доби фільтрації. Це може бути пов'язано із тим, що попереднє просушування мінеральних складових композиту при 110°C можливо призвело до деякого зменшення міжшарового простору в структурі сапоніту і, відповідно, до часткового запечаткування гексагональних кілець мінералу катіонами, присутніми у його міжшаровому просторі. За 15 діб вірогідно відбулись регідратація цих катіонів при розсуванні структурних пакетів та збільшення міжшарового простору із

звільненням лунок гексагональних кілець у мінеральній структурі. Після цього утворився більш вільний доступ молекул НТО до реакційних позицій в сапоніті і розпочався більш ефективний процес ізотопно-водневого обміну між фільтратом і мінеральним композитом.

Накопичення тритію в сапоніт-цеолітовому композиті є адитивним процесом, що свідчить про його достатньо високу адсорбційну ємність. Так, менш ніж за 1,5 місяця 1000 г композиту здатні вилучити з НТО питомою активністю, трохи більшою за 5000 Бк·дм⁻³, близько 8000 Бк тритію. Як свідчать результати експерименту, цей термін не є межею для подальшого вилучення тритію композитом з фільтрату НТО.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пушкаръов О.В., Литовченко А.С, Пушкаръова Р.О., Яковлев Е.О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі //Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С 42-45
2. Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. //Mineralogical Journal. – 2005. N 2. – P. 59-65.,
3. Lopez-Galindo A., Fenoll Hach-Ali P., Pushkarev A.V., et al. Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, 2008, v.39, p. 151–159.
4. Пушкаръов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип..18. С.–149-156.
5. Строительные грунты и фундаменты. Справочное пособие. Электронный ресурс, режим доступа <http://www.groont.ru/electro/projecting/12.html>
6. Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S. , et al. Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species //Applied Clay Science , 2004, -26, - P. 99– 107.
7. Ebina Takeo, Rwaichi J.A. Minja1, et al. Correlation of hydraulic conductivity of clay–sand compacted specimens with clay properties // Applied Clay Science Vol.26, 2004, P.3– 12.
8. Tien Y.M., Wu P.L, Chuang W.S., Wu L.H. Micromechanical model for compaction characteristics of bentonite–sand mixtures //Applied Clay Science 26 (2004) 489– 498.
9. Пушкаръев А.В., Долин В.В., Приймаченко В.М. и др. Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонито-песчаной смеси. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2007. – вип.15. –С. 27-36.
10. Kaya A. and Durukan S. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. //Applied Clay Science -2004.- 25. Issues 1-2 . P. 83-91.
11. Пушкаръов О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2012. – вип. 20. С.–98 -108.
12. Янов В.П. Сапонитовые глины. Фонд «Новотех» Электронный ресурс, режим доступа http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65
13. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
14. Кричарі Г. А. Литогенез и минералогия нефтеносных осадочных пород. Часть I. Казань: Казанский университет, 2010 – 64с.
15. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж. Пороодообразующие минералы. – М. : Мир, 1966. т.3. – 317 с.
16. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9.
17. Foldvari Maria. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest, 2011, -179 p.
18. Гречановська О.Е. Мінералогія та умови утворення родовищ пороодоутворюючих цеолітів Закарпаття. Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
19. Денисов Н.Я. Инженерная геология и гидрогеология. М.: Госстройтехиздат, 1957. -366 с.

REFERENCES

1. A. Pushkarev, A. Lytovchenko, R. Pushkareva, Ye. Yakovlev Dynamica nakopychennja trytijju v mineralnomu sere dovyyshchi //Mineralni resursy Ukrainy, 2003, № 3, S.42-45 [Dynamics of tritium accumulation in mineral medium] / A.Pushkarev, A.Lytovchenko, R.Pushkareva, Ye. Yakovlev // Mineral Resource of Ukraine. -2003. -№ 3. –p.42-45. [in Ukrainian].

2. A. Lytovchenko, A. Pushkarev, V. PSamodurov et al. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. //Mineralogical Journal. – 2005. N 2. – p. 59-65., [in English].
3. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A. Pushkarev et al. Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, 2008, v.39, p. 151–159. [in English].
4. O. Pushkarev, V. Prymachenko Vзаємодія тритієвої води з глинстими мінералами.[Interaction between tritium water and clay minerals] / O. Pushkarev, V. Prymachenko //Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2010. – Issue..18. p.–149-156. [in Ukrainian].
5. Stroitelnyje grunty i fundamenti. Spravochnoe posobie. [Constructional soils and foundation] available at:<http://www.groont.ru/electro/projecting/12.html> [in Russian]
6. T. Melkior, D. Mourzagah, S. Yahiaoui, Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species //Applied Clay Science , 2004, -26, - P. 99– 107. [in English].
7. Ebina Takeo, J. Rwaichi Minjal et al. Correlation of hydraulic conductivity of clay–sand compacted specimens with clay properties // Applied Clay Science Vol.26, 2004, P.3– 12. [in English].
8. Y. Tien, P. Wu, W. Chuang., L. Wu Micromechanical model for compaction characteristics of bentonite–sand mixtures //Applied Clay Science, 2004, v.26, p. 489– 498. [in English].
9. A. Pushkarev., V. Dolin, V. Prijmachenko et al. Kinetika izotopno-vodorodnogo obmena v bentonito-peschanoj smesi. [Kinetics of hydrogen isotope exchange in bentonite-sand mixture] / O. Pushkarev, V. Dolin, V. Prijmachenko, V. Bobkov., R. Pushkareva // Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2007. – Issue.15. S.–27-36. [in Ukrainian].
10. A. Kaya and S. Durukan Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. //Applied Clay Science -2004.- 25. Issues 1-2 . P. 83-91. [in English].
11. O. Pushkarev, V. Prijmachenko, I. Zolkin Vlastyvoli bentonito-zeolitovyh kompozitov shchodo vyluchennja trytijy z trytijevoji vody [Bentonite-zeolite composites' properties with respect to tritium extraction from tritium water] / O. Pushkarev., V. Prijmachenko, I. Zolkin // Collected papers/ Institute of Environmental Geochemistry – Kyjiv, 2012. – Issue.20. p.–98-108. [in Ukrainian].
12. V. Janov Saponitovye gliny. Fond “Novotech” . [Saponite clays] Janov V.P. available at: http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65 [in Russian]
13. Ju. Tarasevich Stroenije i himija poverhnosti sloistyh silikatov. [Construction and surface chemistry of laminated silicates] / Ju. Tarasevich Kiev. Naukova Dumka, 1988. – 248 p. [in Russian]
14. G. Krinari Litogenez i minereologija neftenosnyh osadochnyh porod [Lithogenesis and mineralogy of oil sediment] / G. Krinari Part I. Kazan. University of Kazan, 2010 – 64 p. [in Russian]
15. W. Deer, R. Howie, J. Zussman Rock-forming minerals. – M. : “Mir”, 1966. V. 3. – 317 c. [in Russian]
16. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9. [in English].
17. M. Földvári Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice / Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 2011, vol. 213, 179 pp. / Mária Földvári / BUDAPEST, 2011. ISBN 978-963-671-288-4 [in English].
18. O. Grechanovska Mineralogija ta umovy utvorennja rodovyshch porodoutvorujuchyh zeolitiv Zakarpattja. [Mineralogy and formation deposits of rock-forming zeolites of Zakarpattja] Dissertation. Kiev. – 2011. – 227 p. [in Ukrainian].
19. N. Denisov Inzhenernaja geologija i gidrogeologaja [Engineering Geology and Hydrogeology] M.: Gosstrojitehizdat, 1957. -366 c. [in Russian].

МИНЕРАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ ТРИТИЯ НА ОСНОВЕ САПОНИТА И ЦЕОЛИТА.

Пушкарев А. В., Руденко И. М., Кошелев М. В., Скрипкин В. В., Долин В. В. (млад.),
Приймаченко В. М.

Пушкарев А. В. к. г-мин.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», pushkarevigns@rambler.ru
 Руденко И. М. аспирант, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Irina_mihalovna@ukr.net
 Кошелев М. В. н.с., Институт проблем материаловедения НАН Украины, silica-lum@ukr.net
 Скрипкин В. В. н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, PSRTL@rambler.ru
 Долин В. В. (мл.) инж., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, vdolin@ukr.net
Приймаченко В. М. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, aleksandr_priima@mail.ru

В статье изложены результаты экспериментальных исследований потенциальной возможности использования сапонит-цеолитовых композитов в качестве минеральных мембран для адсорбции трития из тритированной воды. Установлено, что скорость фильтрации водного раствора сквозь

©Пушкарьов О. В., Руденко І. М., Кошелєв М. В., Скрипкін В. В., Долін В. В. (мол.), **Приймаченко В. М.** МІНЕРАЛЬНИЙ АДСОРБЕНТ ТРИТІЮ НА ОСНОВІ САПОНІТУ ТА ЦЕОЛІТУ

сапонит-цеолитовую мембрану несколько уменьшается в первые 13 суток. Затем, этот процесс стабилизируется на уровне $0,5 - 0,4 \text{ см} \cdot \text{сутки}^{-1}$. В процессе фильтрации тритированной воды сквозь сапонит-цеолитовую мембрану толщиной 80 мм удельная активность трития в фильтрате за 41 сутки уменьшилась на 17%. Вначале снижение удельной активности тритированной воды обусловлено поступлением в фильтрат поверхностно адсорбированной H_2O . В дальнейшем включаются механизмы молекулярного $\text{HTO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ замещения в межслоевом пространстве и изотопно-водородного обмена в структурных позициях OH-групп глинистого минерала. Извлечение трития композитом из раствора является аддитивным процессом. В композите за 41 сутки фильтрации тритированной воды предела увеличения содержания трития не установлено. Исследованный композит может быть использован для уменьшения удельной активности тритиевого раствора при его фильтрации сквозь сапонит-цеолитовую мембрану.

Ключевые слова: сапонит-цеолитовый композит, тритированная вода, мембрана, фильтрация, адсорбция.

MINERAL ADSORBENT OF TRITIUM BASED ON SAPONITE AND ZEOLITE

A. Pushkarev, I. Rudenko, M. Koshelev, V. Skripkin, V. Dolin (Jr.), **V. Prymachenko**

A. Pushkarev Ph.D. (Geol.-Min.), Principal Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», pushkarevigns@rambler.ru

I. Rudenko Doctoral Student SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», Irina_mihalovna@ukr.net

N. Koshelev Researcher, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS Ukraine, silica-lum@ukr.net

V. Skripkin Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», PSRTL@rambler.ru

V. Dolin (Jr.) Engineer SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», vdolin@ukr.net

V. Prymachenko Junior Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS Ukraine», aleksandr_priima@mail.ru

The paper is a result of the experimental research which was performed on the potential usage of saponite-zeolite composites as mineral membranes for adsorption of tritium out of tritiated water. It was found that the rate of filtration of the aqueous solution through a saponite-zeolite membrane decreased slightly during the first thirteen days. Afterwards the filtration process stabilized at a rate of 0.5-0.4 cm per day. A decrease of specific radioactivity of tritium in the filtration product by 17% after 41 days of filtration through an 80 mm saponite-zeolite membrane was observed. The filtration process happened in stages. Initially superficially adsorbed H_2O moved into the aqueous solution from the membrane and was replaced by HTO , thus reducing specific radioactivity of the solution. Then the molecular exchange between HTO and H_2O in the inter-layer space and isotope-hydrogen exchange in the structural position of OH-groups of the clay material came into effect. After 41 days of filtration the saturation of tritium in the composite was not observed. The researched composite can be used to decrease of specific radioactivity of tritium aqueous solutions by filtering it through a saponite-zeolite membrane.

Keywords: saponite-zeolite composite, tritiated water, membrane, filtration, adsorption.