

ВЛАСТИВОСТІ БЕНТОНІТО-ЦЕОЛІТОВИХ КОМПОЗИТІВ ЩОДО ВИЛУЧЕННЯ ТРИТІЮ З ТРИТІЄВОЇ ВОДИ

На основі експериментальних досліджень визначено кінетичні параметри адсорбційних та ізотопнообмінних процесів між бентоніто-цеолітовими композитами та тритієвою водою (НТО). Показано, що вилучення тритію при фільтрації НТО крізь такі мембрани має майже лінійний характер, а потужність цього процесу залежить від вмісту монтморилоніту в композиті. Десорбція тритію з бентоніто-цеолітових мембран відбувається у двофазному режимі з більш прискореним вилученням тритію з композиту на першій стадії і дуже повільною пролонгованою десорбцією на другій стадії.

Вступ

Для запобігання забрудненню навколишнього середовища в місцях розміщення сховищ різних техногенних відходів часто використовуються глинисті породи з низькою гідравлічною проникністю і високою адсорбційною здатністю. Особлива перевага надається бентонітовим глинам внаслідок їх тонкодисперсності і, відповідно, мікропористості, високій поверхневій енергії частинок, низькій гідравлічній проникності і високій адсорбційній здатності. Разом з тим, використання для захисних бар'єрів таких компактних глин може мати негативні наслідки, пов'язані зі змінами їх фізико-хімічних властивостей у процесах усушки-розбухання і/або циклічних замерзань-відтаювань.

Суттєве збільшення гідравлічної проникності глинистих порід може бути обумовлено флокуляцією (злипанням) глинистих частинок під впливом розчинів електролітів. Глинисті бар'єрні матеріали можуть також бути чутливими до хімічного впливу концентрованих органічних і кислотно-лужних розчинів, що просочуються, внаслідок усадних деформацій, що виникають при цьому [1, 2].

Щоб уникнути подібних проблем, пропонуються технології змішування бентоніту з більш грубозернистими частинками [3]. Лабораторними дослідженнями було показано, що розтріскування бар'єрних матеріалів при циклах «усушка – розбухання» і «замерзання- відтаювання» може бути усунуто шляхом використання бентоніто-піщаних сумішей (БПС) [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Разом з тим, підвищення вмісту піску в якості інертного наповнювача в сумішах веде до зниження їх адсорбційної ємності, що звичайно стримує використання БПС в якості захисних шарів на сховищах техногенних, і, в тім числі, радіоактивних відходів.

Іншим альтернативним матеріалом для створення ізолюючого шару на сховищах є геосинтетичні глинисті бар'єри (ГГБ), що складаються з тонких шарів сухого бентоніту, розміщених між двома геотекстилями чи склеєних в геомембрану. Під впливом води бентоніт в ГГБ гідратується і розбухає з утворенням тонких шарів з низькою гідравлічною проникністю [11]. Однак внаслідок температурних або вологісних флуктуацій такі бар'єрні матеріали при пролонгованій експлуатації не завжди можуть забезпечити достатнього скорочення гідрогеоміграції забруднюючих компонентів [12, 13, 14, 15].

Труднощі, що виникають при підборі матеріалів, які мають оптимальні фізико-хімічні та економічні характеристики для використання в якості захисних бар'єрів у приповерхневих сховищах, можуть бути вирішені при використанні цеоліто-бентонітових сумішей [16]. Застосування цеолітів з обмінною катіонною ємністю, близькою до такої у бентоніту, в якості альтернативи піску дозволяє отримати бар'єрні матеріали з покращеними і регульованими гідрогеологічними та фізико-хімічними властивостями при аналогічній з БПС товарній вартості.

З цією метою виконано серію експериментів для визначення фільтраційних характеристик бентоніто-цеолітових композитів (БЦК), кінетики адсорбції та десорбції тритію композиційними матеріалами з водних розчинів і констант швидкості цих процесів.

Матеріали і методи

Експериментальні модельні системи створені на базі монтморилонітових (далі монтморилоніт) глин Черкаського родовища (табл. 1) та цеоліту (кліноптилоліту) Сокирницького родовища.

Таблиця 1. Властивості монтморилоніту [17, 18]

Структурна формула	$(\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,03})(\text{Al}_{1,39}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}^{3+}0,44)[(\text{Si}_{3,88}\text{Al}_{0,12})\text{O}_{10}]\text{OH}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Елементарна комірка: a, b, c, Å	5,17; 8,97; 9,6
Форма частинок	пластинчата
Розмір частинок, нм	275x25x1,2
Питома поверхня, м ² хг ⁻¹	830
Радіус пор, Å	5–8

Використаний кліноптилоліт відноситься до класу мікропористих каркасних алюмосилікатів натрієво-калієвого типу цеолітів. Згідно Гречановській [19], кількість обмінних катіонів в кліноптилоліті Сокирницького родовища приблизно дорівнює кількості атомів алюмінію, що знаходяться в тетраедрах кристалічної ґратки, величина залишкового заряду каркасу дорівнює $(-0,03) \div (-0,38)$. За значенням відношення Si/Al (3,84 ÷ 4,13) кліноптилоліт цього родовища відноситься до низькокремнієвого типу. Величини параметрів елементарної комірки ($a = 1,765 - 1,769$ нм, $b = 1,795 - 1,798$ нм, $c = 0,741 - 0,742$ нм) при заміщенні атомів кремнію на атоми алюмінію в тетраедрах структурної ґратки мінералу дещо змінюються – відбувається розтягування кристалітів в напрямку осі a та стискування по осі b. Внаслідок цього відповідно змінюється конфігурація каналів структури, які приймають форму еліпсоїдів. Складний вигляд кристалохімічної формули мінералу $(\text{Mn}_{0,01-0,03}\text{Mg}_{0,03-0,44}\text{Ca}_{0,52-1,73}\text{Na}_{2,19-3,98}\text{K}_{1,07-1,78})[(\text{Si}_{28,52-28,97}\text{Al}_{6,67-6,95}\text{Ti}_{0,03-0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,27-0,47})\text{O}_{72}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$, вочевидь відображає мінливість умов екзогенного мінералоутворення.

Відповідно до технічного паспорту, використаний кліноптилоліт Сокирницького родовища (ділянка «Саргич») характеризується іонообмінною ємністю 1,5 мг.екв.хг⁻¹, розміром вхідних вікон каналів у кристалічній ґратці біля 0,4 нм (рис. 1). Як молекулярне сито сокирницький кліноптилоліт здатен до поглинання катіонів Cs⁺, Pb⁺, K⁺, NH⁴⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Co³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ та деяких газів, а саме CO, CO₂, SO₂, NH₃, N₂, HCHO, Ar, O₂, He, Kr, Xe, CH₃OH, фреон, формальдегід, меркаптанін тощо. Мінерал проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання. Такі властивості кліноптилоліту забезпечують додаткові корисні властивості БЦК в разі застосування їх в якості мінеральних фільтрів при очищенні тритієвої води, що несе комплексне забруднення.

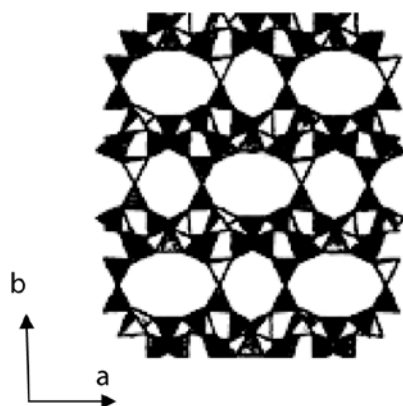


Рис. 1. Проекція структури кліноптилоліту в площині (001) вздовж осей „a” – „b”: більші канали утворені 10-членними кільцями кремній-кисневих тетраедрів (3,1-7,5 Å), а менші канали утворені 8-членними кільцями тетраедрів (2,8-4,7 Å) [20].

Вивчення впливу кількісного мінерального складу БЦК на їх фільтраційні та інші характеристики виконано на модельних експериментальних системах, створених з монтморилоніту і цеоліту, подрібнених до порошку з сухою щільністю відповідно $1,08 \text{ г/см}^3$ і $0,914 \text{ г/см}^3$, із співвідношенням «монтморилоніт/цеоліт» 30/70 (система **К-1**) та 50/50 (система **К-2**) загальною масою кожної системи 300 г.

Мінеральну речовину ретельно перемішували в міксері з поступовим додаванням тритієвої води (далі НТО) з питомою активністю 5900 Бк/дм^3 і поміщали у фільтраційну колонку з отвором 44 см^2 . Крізь утворену мембрану товщиною 3,2 см на першій стадії експерименту профільтровували НТО з тією ж питомою активністю (5900 Бк/дм^3), а на другій стадії – профільтровували крізь цю ж монтморилоніто-цеолітову мембрану дистильовану воду. Схема експерименту та фільтраційної колонки наведена на рис. 2.

Для визначення впливу потужності мембрани на фільтраційні та адсорбційно-десорбційні властивості монтморилоніт-цеолітового композиту виконана інша серія експериментів в аналогічному режимі та з використанням фільтраційної колонки з діаметром отвору 40 мм і суміші із 50% монтморилоніту та 50% цеоліту. З цієї мінеральної маси були створені експериментальні системи з потужністю мембрани 40 мм (система **К-3**), 80 мм (система **К-4**) та 120 мм (система **К-5**).

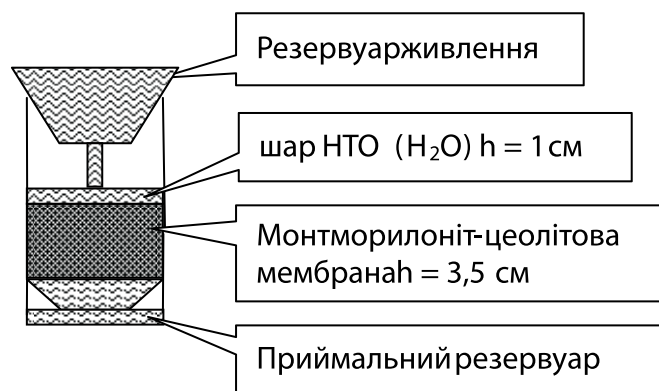


Рис. 2. Схема експерименту з фільтрації НТО (H_2O) крізь композитну мембрану.

Швидкість фільтрації оцінена згідно закону Дарсі [21]

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

де V_k — швидкість фільтрації, Q — витрата води ($\text{см}^3 \times \text{добу}^{-1}$), S — площа поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана (см^2), I — напірний градієнт.

Оскільки в умовах наших експериментів $I = 1$, то відповідно V_k обчислювалось як частка від ділення витрати води Q ($\text{см}^3 \times \text{добу}^{-1}$) на площу поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана S (см^2).

Проби фільтрату після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину KMnO_4) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином коктейлях визначався за допомогою лабораторного зразку рідинного сцинтиляційного β -спектрометра Triumf, розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища НАН України, з вибірковими контрольними вимірами вмісту тритію на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac). Схема вимірювального пристрою, в якому використовується принцип антиспівпадінь, наведена на рис. 3, а основні характеристики комплексу — в табл. 2.

Точнісні характеристики комплексу оцінені шляхом порівняння вимірів питомої активності тритію в 445 пробах на β -спектрометрі Triumf та на низькофоновому β -спектрометрі виробництва компанії Wallac – Quantulus 1220. В якості критеріїв для порівняння обрано параметри, що відображають міру розбіжності отриманих результатів в різних інтервалах значень питомої активності тритію (табл. 3).

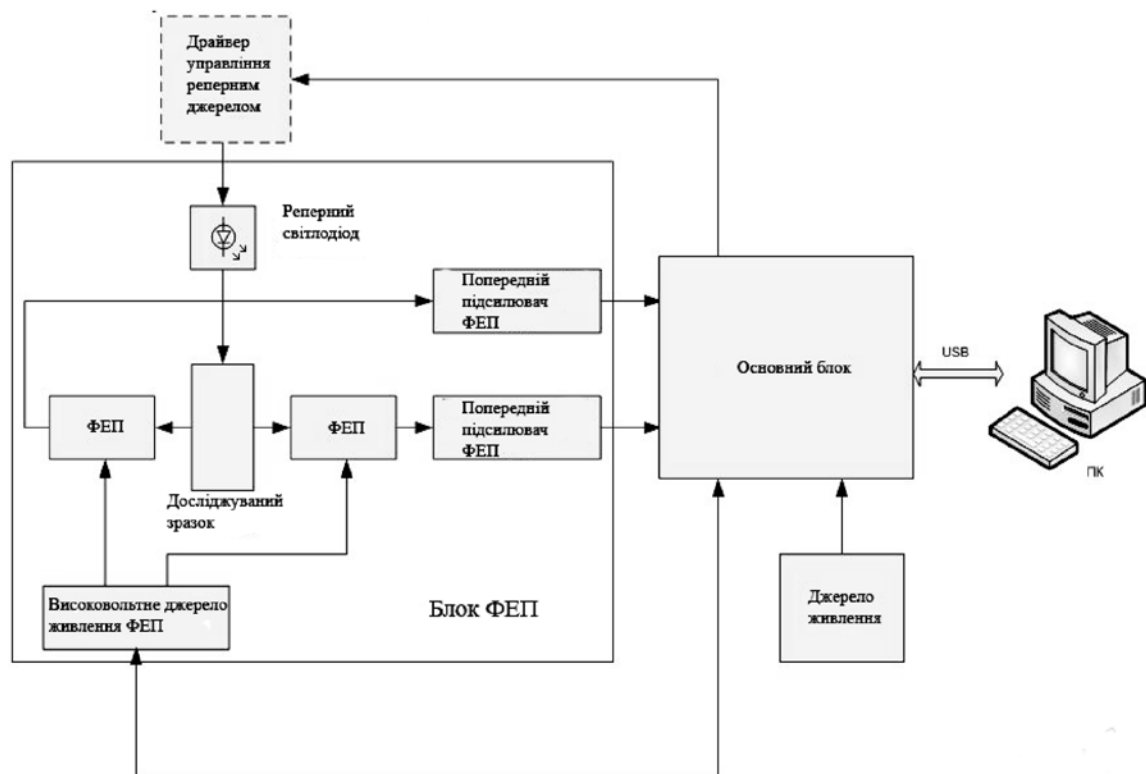


Рис. 3. Принципова схема рідкісного сцинтиляційного β -спектрометра Triumf.

Таблиця 2 . Технічні характеристики β -спектрометра Triumf

Параметр	Значення
Чутливість	~ 1 Бк/л
Нестабільність градувальної характеристики перетворювання за час безперервної роботи	Не більш 2 %
Відносна похибка виміру об'ємної активності	Не більш $\pm 25\%$
Діапазон енергій, що реєструються	5-1500 кеВ
Енергетична залежність в діапазоні 0.06-1.5 МеВ	$\pm 25\%$
Максимальне вхідне статистичне завантаження	Не більш 10000 імп/с
Робоча температура експлуатації	Від -35°C до $+50^{\circ}\text{C}$

З цією метою усі виміри питомої активності тритію контрольної вибірки проб, здійснених в одних і тих же пробах на приладах Triumf (A_1) і Quantulus 1220 (A_2), було розбито на « i » інтервалів за значеннями цих вимірів у порядку їх зростання ($i = 1, 2, 3 \dots k$). Для кожного i -го інтервалу обчислено середні модулі відхилень між A_{1j} і A_{2j} , тобто між одиничними значеннями A_1 і A_2 для j -го виміру i -го інтервалу (2):

$$\overline{\Delta}_i = \sum_{j=1}^{n_i} |A_{1j} - A_{2j}| \cdot n_i^{-1}, \quad (2)$$

де $i = 1, 2 \dots n_i$; n_i — кількість вимірів в i -му інтервалі.

Для співставності отриманих оцінок відхилень між вимірами питомої активності тритію на різних приладах величини пронормовані згідно виразу:

$$\overline{P}_i = \left(\sum_{j=1}^{n_i} \frac{|A_{1j} - A_{2j}|}{A_{1j}} \cdot n_i^{-1} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

де \overline{P}_i — середнє нормоване відхилення між A_{1j} і A_{2j} , %.

З отриманих оцінок випливає, що виміри питомої активності тритію на рідкісних сцинтиляційних β -спектрометрах Triumph та Quantulus-1220 мають незначні розбіжності практично в межах існуючої похибки вимірів на цих приладах, що дозволяє використання розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища β -спектрометру Triumph для цілей виконаного експериментального дослідження без втрати необхідної аналітичної точності.

Таблиця 3. Точнісні характеристики β -спектрометра Triumph

Інтервал активності, Бк	Кількість вимірів, n_i	Середнє відхилення вимірів питомої активності тритію, Δ_i , Бк/л	Нормоване середнє відхилення, P_i , %
5 - 50	108	1,67	4,52
51 - 100	34	1,73	2,36
101 - 500	133	2,19	1,32
501 - 1000	33	14,65	2,05
1001 - 1550	26	23,01	1,85
1600 - 2000	10	38,98	2,16
2001 - 2500	17	53,90	2,35
2501 - 2900	9	51,44	1,95
3100 - 3900	6	198,98	5,64
4001 - 4900	20	106,87	2,38
5001 – 10000	20	185,35	2,56

Результати і обговорення

Можливість використання бентоніто-цеолітових мембран для зниження концентрації тритію в НТО, що фільтрується, визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату.

Згідно результатів виконаних досліджень, фільтраційні характеристики мембран прямо залежать від їх товщини і мінерального складу використаного в експерименті композиту (табл.4). Збільшення кількості монтморилоніту в суміші від 30 до 50% суттєво, більш ніж у 3 рази, знижує швидкість фільтрації. При збільшенні товщини мембрани проявляється та ж тенденція, хоча і з меншим трендом. Аналогічні показники отримані і при фільтрації через ті ж мембрани дистильованої води (табл. 4).

Таблиця 4. Швидкість фільтрації НТО та H_2O крізь композитіві мембрани

Середня швидкість фільтрації, $cm^3 \cdot doбу^{-1}$	Моделльні системи				
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5
НТО	0,148	0,042	1,017	0,291	0,083
H_2O	0,118	0,049	1,008	0,250	0,089

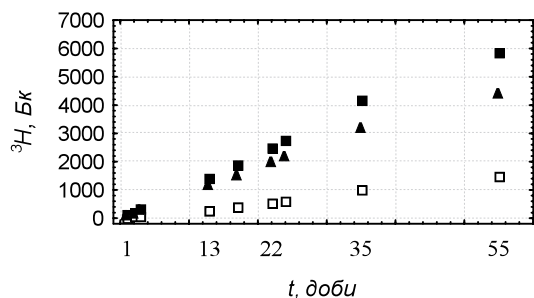
Раніше нами було встановлено [22], що в бентоніто-піщаних сумішах із співвідношенням бентоніт/пісок $\geq 20/80$ фільтрація НТО та H_2O практично не спостерігається. Разом з тим, використання цеоліту дозволяє довести вміст монтморилоніту, як реагуючого компонента в складі композиту до 50%, тобто збільшити кількість реакційних позицій для адсорбції молекул НТО та ізотопного обміну в структурних гідроксилах. При цьому, деяке зниження швидкості фільтрації збільшує час та ступінь доступу носія тритію (НТО), або ж його вилуговуючого реагенту (H_2O) до реакційних центрів частинок глинистих мінералів в середовищі фільтрації. Це, в свою чергу, визначає можливість та інтенсивність реалізації механізмів вилучення тритію з його водного розчину [23], тобто адсорбції молекул НТО на глинистих частинках, молекулярного H_2O – НТО обміну в міжшаровому просторі

глинистого мінералу та ізотопно-водневого обміну в позиціях структурних гідроксилів. Як наслідок, в композиті накопичується певний запас тритію (рис. 4 А, 4 Б), який визначено як різницю запасу тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь цеоліто-глинисту мембрану (4):

$$Q_m = Q_w - Q_f \quad (4)$$

де: Q_m – запас тритію в мінеральному середовищі, Бк; Q_w – запас тритію у вихідній НТО, Бк; Q_f запас тритію у фільтраті, Бк.

А



Б

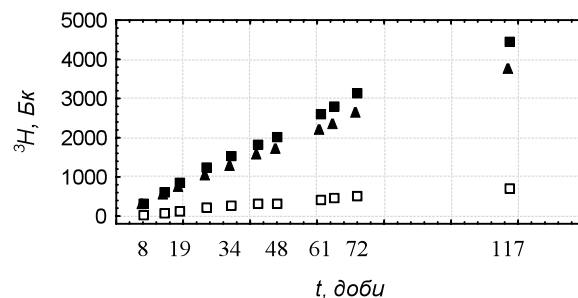
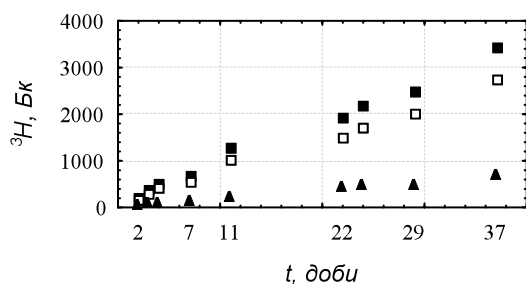


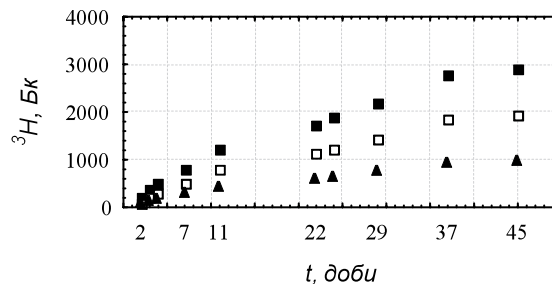
Рис. 4. Перерозподіл запасу тритію в системах К-1 (А) та К-2 (Б), при фільтрації НТО
 ■ запас тритію у вихідній НТО; □ запас тритію у фільтраті; ▲ запас тритію в композиті

Аналогічний режим адсорбційних і ізотопнообмінних процесів спостерігається в системах К-3, К-4 та К-5, складених з рівних частин монтморилоніту і цеоліту, але утворюючих мембрани різної товщини, відповідно 40, 80 і 120 мм (рис. 5 А, 5 Б, 5 В).

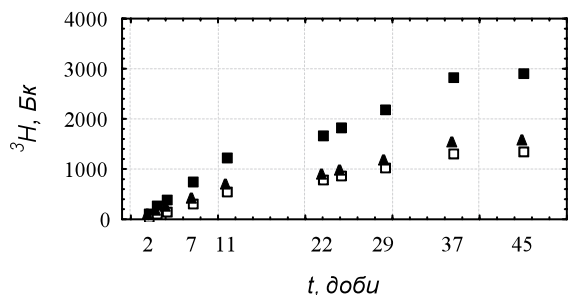
А



Б



В



Динаміка процесів, що відбуваються при взаємодії композитів з НТО, відображена на рис. 4 та 5; з високою достовірністю ($R^2 = 0,99$) апроксимується рівнянням кінетики I порядку (5):

$$Q_m = a(1 - e^{-k_1 t}); \quad (5)$$

де: Q_m – запас тритію, що залишається в композиті після пропускання крізь нього вихідної НТО (Бк); a – параметр молекулярного НТО ↔ H₂O та ізотопного OH ↔ OT обмінних процесів (Бк), k_1 – швидкість цих процесів (доба⁻¹), t – час (доба).

Отримані кінетичні параметри (таблиця 5) свідчать, що розвиток адсорбційних та ізоотнообмінних процесів в монтморилоніто-цеолітових композитах в дослідженому часовому інтервалі (від 37 до 117 діб) має майже лінійний характер, і тому за такий час можна очікувати близький до аддитивного режим вилучення тритію з НТО та накопичення його в композиті при фільтрації тритієвої води крізь БЦК мембрани.

Таблиця 5. Кінетичні параметри реакцій ізоотно-водневого обміну між цеоліто-монтморилонітовими композитами та вихідною НТО

Система	a , Бк	K_f , доба ⁻¹	R^2
К 1	12935	0,00762	0,999
К 2	10651	0,00374	0,999
К 3	1997	0,0109	0,99
К 4	2474	0,0111	0,99
К 5	5939	0,0068	0,998

На другій стадії експериментів після закінчення фільтрації НТО ці ж модельні системи промивали дистильованою водою. При цьому процес вилучення тритію з цеоліто-монтморилонітових композитів відбувався більш плавно і повільно зі слабо вираженою двофазністю. Перша фаза — дещо прискореного вилучення тритію за перші 50 діб — змінюється фазою дуже повільного його вилучення на протязі подальшого ходу експерименту (рис. 6).

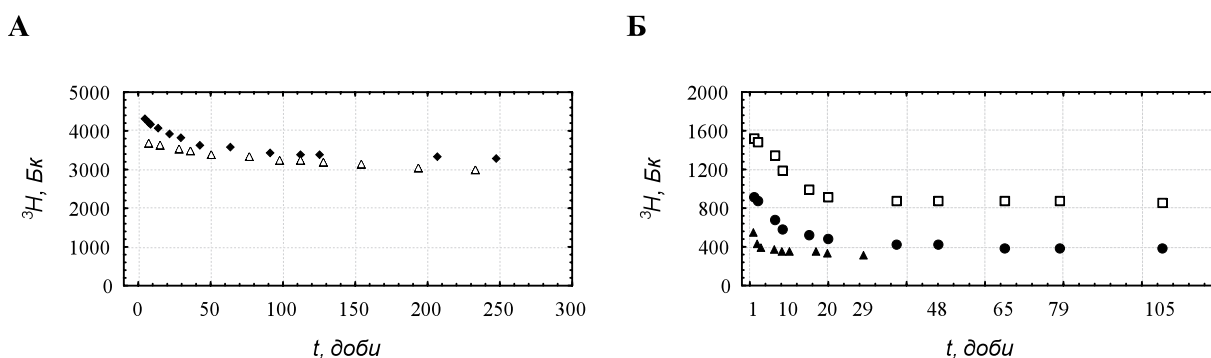


Рис. 6. Зміна запасу тритію в композиті в системах: К-1, К-2 (А) та К-3, К-4, К-5 (Б) при фільтрації Н₂О. Системи: ◆ К-1, Δ К-2, ▲ К-3, ● К-4, □ К-5.

Ефективність композитів в адсорбційному та ізоотнообмінному процесах може бути оцінена декількома опосередкованими показниками — коефіцієнтами накопичення K_n та утримання K_u (вирази 6 та 8) та показником ефективної бар'єрності мінерального середовища K_{br} (вираз 10):

$$K_n = \frac{Q_m \times Q_w - 1}{Q_m} \times 100\%, \quad (6)$$

$$Q_m = Q_w - Q_f \quad (7)$$

де: Q_w — запас тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, Бк; Q_m — запас тритію в мінеральному середовищі, який обчислюється як різниця запасів тритію в НТО на вході в мінеральне середовище та його запасу у фільтраті Q_f після пропускання крізь піщано-глинисту суміш, Бк.

$$K_u = Q_M \times (Q_m)^{-1} \times 100\%, \quad (8)$$

$$Q_M = Q_m - Q_F, \quad (9)$$

де: Q_M — запас тритію (Бк) в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації Н₂О, який обчислюється як різниця запасів тритію, що залишився в ньому після профільтрування НТО, та запасу тритію у фільтраті Н₂О після проходження середовища міграції Q_F

$$K_{br} = K_n \times 0,01 K_u \quad (10)$$

де: K_n — коефіцієнт накопичення тритію; K_u — коефіцієнт утримання тритію.

Таблиця 6. Показники адсорбційно — десорбційних процесів в цеоліто-бентонітових композитах

Система	K_n %	K_u %	K_{br} %	Бк/г
К-1	72,7	71,1	52	13,1
К-2	80,4	74,5	60	9,8
К-3	34	92	26	16,5
К-4	61,6	87	42	7,6
К-5	87,4	67	58	3,34

Збільшення вмісту монтморилоніту в композиті підвищує ефективність процесу вилучення тритію з тритієвої води і його накопичення в мінеральній структурі. Так, якщо за 30% монтморилоніту в системі **К-1** коефіцієнт накопичення тритію в мінеральній мембрані K_n дорівнює 72,7%, в системі **К-2** з 50% цього мінералу K_n дорівнює 80,4% (таблиця 6).

Зі збільшенням товщини мембрани відбувається зменшення швидкості фільтрації (табл. 2), що супроводжується збільшенням ефективності вилучення тритію композитом із водної фази при закономірному зростанні значень коефіцієнта накопичення K_n від 34% для системи **К-3** до 87,4% для системи **К-5** (табл. 6).

Разом з тим, інтенсивність накопичення тритію в композиті з НТО, що фільтрується крізь мінеральну мембрану, залежить від швидкості фільтрації, яка в свою чергу визначається складом композиту та потужністю мембрани. Ця залежність відображається показником питомого накопичення тритію в елементарній масі композиту — Бк/г (таблиця 6).

Так, збільшення вмісту монтморилоніту в суміші з 30% до 50% (відповідно системи **К-1** і **К-2**) призводить до уповільнення фільтрації тритієвого розчину крізь мембрану і, відповідно, до зменшення величини питомого показника з 13,1 Бк/г до 9,8 Бк/г. Аналогічна залежність відстежується при збільшенні потужності мембрани з 40 мм до 80 і 120 мм (системи **К-3**, **К-4**, **К-5**), що супроводжується зменшенням величини питомого показника з 16,5 до 7,6 та 3,34 Бк/г. Тим не менше, в цілому зберігається порядок величин цього показника, що відображає близькість адсорбційних властивостей бентоніто-цеолітових композитів відносно вилучення тритію з його водного розчину.

Слід відзначити, що за час взаємодії НТО з мінеральною масою частина накопиченого в мембрані тритію знаходиться в молекулярно адсорбованому стані на поверхні глинистих частинок і його кількість суто визначається вмістом глинистого мінералу. Таке поглинання забезпечується розбуханням глинистих частинок, під час якого відбувається захоплення молекул НТО [23].

За цей же час в позиціях, де тритій за рахунок обмінних процесів більш міцно зв'язаний в структурі мінеральних складових композиту, може накопичуватися від 14 (системи **К-1**, **К-2**) до 78% (система **К-3**) поглинутого в мембрані запасу тритію, і ця кількість залежить від об'єму профільтрованої НТО та швидкістю фільтрації і, відповідно, вмістом глинистого мінералу.

Ступінь утримання запасу тритію в композиті також залежить від вмісту в ньому глинистого мінералу, та, відповідно, від кількості слабо зв'язаної адсорбованої молекулярної форми знаходження тритію. Так, в системі **К-3** при відносно великій швидкості фільтрації і невеликій кількості адсорбованої води вона досить швидко вилучається і коефіцієнт утримання залишкового тритію K_u дорівнює 92%. В системах, де швидкість фільтрації менша, а кількість адсорбованої НТО є більшою, цей процес відбувається повільніше і, відповідно, дещо зменшуються значення K_u до 87 і 67% (системи **К-4** і **К-5**). В системах з більшою масою мембрани і більшою тривалістю експериментів (системи **К-1** і **К-2**) кількість адсорбованої НТО більш стабілізована і дорівнює 86%. В даних умовах

більш значущим фактором утримання тритію в мембрані є кількість глинистого мінералу в композиті і величини K_u , відповідно, дорівнюють 71,1 та 74,5%.

Показник K_{br} , який відображає здатність композиту до тривалого утримання тритію в можливих умовах фільтрації крізь них атмосферних чи ґрунтових вод, є результуючою величиною, яка прямо залежить від значень коефіцієнтів накопичення K_n та утримання тритію K_u в композиті (10). Так, мембрани, утворені з БЦК, в залежності від співвідношення складаючих їх мінералів та потужності мембрани здатні тривалий час утримувати від 26 до 60% запасу тритію, вилученого з профільтрованої крізь них тритієвої води.

Отримані результати експериментів свідчать, що властивості досліджених модельних систем дозволяють варіювати їх використання в залежності від вимог конкретних технологічних завдань. Композити, створені на базі використаних мінеральних субстанцій з різним співвідношенням складових частин, характеризуються різною гідравлічною проникністю, різною адсорбційною та ізотопнообмінною здатністю, що дозволяє обирати поміж них найбільш придатні для конкретних технічних вимог.

Таким чином, можна констатувати, що за ідентичних умов досить перспективними для пролонгованої фіксації тритію з водних розчинів є мінеральні композити, створені з таких природних мінералів, як монтморилоніт і кліноптилоліт. Ці мінерали є продуктами крупнотонажного видобування на родовищах України, і їх застосування не потребує складних переробних технологій.

Висновки

На основі експериментальних досліджень визначено кінетичні параметри адсорбційних та ізотопнообмінних процесів між бентоніто-цеолітовими композитами та тритієвою водою (НТО), які в дослідженому часовому інтервалі (від 37 до 117 діб) свідчать про майже лінійний характер цих процесів. Тому можна очікувати близький до аддитивного режим вилучення тритію з НТО та накопичення його в композитах при фільтрації тритієвої води крізь такі мембрани.

Вилучення тритію з бентоніто-цеолітових композитів відбувається зі слабо вираженою двофазністю. Перша фаза більш прискореного вилучення тритію після перших 50 діб змінюється фазою дуже повільного його вилучення на протязі подальшої фільтрації атмосферної вологи.

Збільшення вмісту бентоніту в композиті підвищує ефективність процесу вилучення тритію з тритієвої води і його накопичення в мінеральній структурі глинистого мінералу (монтморилоніту). Так, якщо за 30% монтморилоніту в експериментальній системі коефіцієнт накопичення тритію в мінеральній мембрані K_n дорівнює 72,7%, то в системі з 50% цього мінералу K_n дорівнює 80,4%.

За час взаємодії НТО з мінеральною масою частина накопиченого в мембрані тритію знаходиться в молекулярно адсорбованому стані на поверхні глинистих частинок та в міжшаровому просторі, і його кількість визначається суто вмістом глинистого мінералу. За цей же час в позиціях структурних ОН-груп за рахунок більш уповільнених ізотопнообмінних процесів може накопичуватися від 14 до 78% загального, поглинутого мембраною запасу тритію, і ця кількість залежить від об'єму профільтрованої НТО, яка в свою чергу визначається швидкістю фільтрації і, відповідно, вмістом глинистого мінералу.

Збільшення потужності мінеральної мембрани з 40 мм до 80 і 120 мм призводить до більш ефективного вилучення тритію з розчину, що фільтрується (відповідно K_n — 34, 61,6 і 87,4 %) але, одночасно, до зменшення швидкості фільтрації і кількості профільтрованої НТО, що, в свою чергу, веде до зменшення питомого накопичення тритію в композиті з 16,5 Бк/г до 7,6 і 3,34 Бк/г мінеральної маси.

Ступінь утримання запасу тритію в композиті залежить від вмісту в ньому глинистого мінералу та від кількості слабо зв'язаної адсорбованої молекулярної форми знаходження тритію. При відносно великій швидкості фільтрації і невеликій кількості адсорбованої води вона досить швидко вилучається, і коефіцієнт утримання залишкового тритію K_u може досягати 92%. В системах, де швидкість фільтрації менша, а кількість адсорбова-

ної НТО є більшою, цей процес відбувається повільніше і, відповідно, дещо зменшуються значення K_u до 87 і 67%.

Мембрани, утворені з БЦК, в залежності від потужності та співвідношення складаючих їх мінералів здатні тривалий час утримувати від 26 до 60% запасу тритію, вилученого з профільтрованої крізь них тритієвої води.

1. Olson, R.E., Daniel, D.E., 1981. Measurement of the hydraulic conductivity of fine grained soils. // Permeability and Groundwater Contaminant Transport. – 1981. – 746. P. 18–64.
2. Kaya, A., Fang, H.-Y., 2000. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils. // Canadian Geotechnical Journal. – 2000. – 37. pp. 943–950.
3. Kleppe, J.H. Olson, R.E. Desiccation cracking of soil barriers in soil and rock. // American society for Testing and Materials . Philadelphia. – 1985. vol.874. P. 263–275.
4. Wong, L., Haug, M. Cyclical closed system freeze thaw permeability testing of soil liner and cover materials. // Canadian Geotechnical Journal. – 1991. – 28. (6), P. 784 – 793.;
5. Shan, H.-Y., Daniel, D.E.. Results of laboratory tests on a geotextile–bentonite liner material. //Proceedings of Geosynthetics '91 Industrial Fabrics Association International, St. Paul, MN, 1991. P. 517 – 535.;
6. Villar, M.V., Rivas, P. Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and saponite-quartz mixtures. // Applied Clay Science. – 1994. – 9. , P. 1–9;
7. Kraus, J.F., Benson, C.F., Erickson, A.E., Chamberlain, E.J. Freeze thaw cycling and hydraulic conductivity of bentonitic barriers. // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. –1997. –123. (3). P. 229 – 238.
8. Stewart, D.I., Cousens, T.W., Studds, P.G., Tay, Y.Y., 1999. Design parameter for bentonite enhanced sand as a landfill liner. // Proceedings of the Institution of Civil Engineers, – 1999. –137. P. 189 – 195.;
9. Sivapulliah, P.V., Sridharan, A., Stalin, V.K. Hydraulic conductivity of bentonite sand mixtures. // Canadian Geotechnical Journal. – 2000. – 37. P. 406 – 413.
10. Tay, Y.Y., Stewart, D.I., Cousens, T.W. Shrinkage and desiccation cracking in bentonite-sand landfill liners. // Engineering Geology. -2000. – 20. P. 263 – 274.
11. Kraus, J.F., Benson, C.F., Erickson, A.E. Chamberlain, E.J. Freeze thaw cycling and hydraulic conductivity of bentonitic barriers. // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. – 1997. – 123. (3), P. 229–238.
12. Petrov, R.J., Rowe, R.K. and Quigley, R.M. Selected factors influencing GCL hydraulic conductivity. // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. – 1997. – 123. P. 683–695.
13. James, A.N., Fullerton, D. and Drake, R. Field performance of GCL under ion exchange conditions. // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE . -1997. – 123. P. 897–901.
14. Ruhl, J. and Daniel, D.E. Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates. // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. – 1997. – 123. P. 369–381.
15. Shan, H.-Y. and Lai, Y.-J. Effect of hydrating liquid on the hydraulic properties of geosynthetic clay liners. // Geotextiles and Geomembranes. -2002. – 20. P. 19–38.
16. Kaya A. and Durukan S. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. //Applied Clay Science -2004.- 25. Issues 1-2 . P. 83-91.
17. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
18. Kalinichenko, E.A., Pushkarova, R.A., Fenoll Hach Ali, P. & Lopez-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // Clay Minerals. -2002. -37. -P.497-508.
19. Гречановська О.Е. Мінералогія та умови утворення родовищ породотворюючих цеолітів Закарпаття. Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
20. Armbruster T., Gunter M. Crystal structures of natural zeolites. //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. -
21. Денисов Н.Я. Инженерная геология и гидрогеология. М.: Госстройтехиздат, 1957. -366 с.
22. Пушкарев А.В., Долин В.В., Приймаченко В.М., Бобков В.Н., Пушкарева Р.А. Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонито-песчаной смеси. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2007. – Вип.15. С.27-36.
23. Пушкръов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2010. – Вип.18. С.149 -158.

Пушкарев А.В., Приймаченко В.М., Золкин И.О. СВОЙСТВА БЕНТОНИТО-ЦЕОЛИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРИТИЯ ИЗ ТРИТИЕВОЙ ВОДЫ

На основе экспериментальных исследований определены кинетические параметры адсорбционных и изотопнообменных процессов между бентонито-цеолитовыми композитами и тритиевой водой (НТО). Показано, что извлечение трития при фильтрации НТО через такие мембраны имеет почти линейный характер, а мощность этого процесса зависит от содержания монтмориллонита в композите. Десорбция трития из бентонито-цеолитовых мембран протекает в двухфазном режиме с более ускоренным извлечением трития из композита на первой стадии и очень медленной пролонгированной десорбцией на второй стадии.

Pushkariov O.V., Pryimachenko V.M., Zolkin I.O. BENTONITE-CEOLITE COMPOSITES' PROPERTIES WITH RESPECT TO TRITIUM EXTRACTION FROM TRITIUM WATER

Kinetic parameters of adsorption and isotope-exchange processes between bentonite-ceolite composites and tritium water (HTO) have been experimentally found. Tritium extraction by filtering of HTO through such membranes is shown to have almost linear character while its capacity depends on montmorillonite content in the composite. Tritium desorption from bentonite-ceolite membranes is a two-phase process with more accelerated tritium extraction from the composite at the first stage and very slow prolonged desorption at the second stage.