

**Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища
Національної академії наук України»
Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління
Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України**

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЯРОШЕНКО КОСТЯНТИН КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 621.039.73

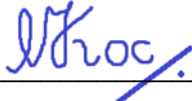
ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ
З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ
ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека
Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Ярошенко К. К.

Науковий керівник Бондаренко Герман Миколайович,
доктор геолого-мінералогічних наук, професор

Київ – 2021

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	6
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕНОСТІ ПРОБЛЕМИ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ З РРВ ...	17
1.1. Стан екологічної безпеки процесів переробки та зберігання РРВ АЕС за діючою схемою	17
1.2. Походження і характеристика РРВ АЕС	19
1.3. Екологічна безпека операцій поводження з РРВ АЕС	25
1.3.1. Попередня обробка РРВ	25
1.3.2. Збір РРВ і їх сортування	25
1.3.3. Дезактивація РРВ	26
1.3.4. Переробка РРВ	26
1.3.5. Кондиціонування РРВ	26
1.3.6. Глибоке упарювання РРВ	27
1.3.7. Цементування РРВ	27
1.3.8. Бітумування РРВ	28
1.3.9. Оскловування РРВ	29
1.4. Проблема органічних компонентів РРВ. Екологічна безпека процесу озонування з метою їх деструкції	29
1.5. Екологічна безпека процесів сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ	32
1.5.1. Сорбція як спосіб екологічно безпечної дезактивації РРВ..	33
1.5.2. Органічні сорбенти	34
1.5.3. Неорганічні сорбенти	36

1.5.4. Біосорбенти	39
1.5.5. Місце сорбційних методів у схемах екологічно безпечної дезактивації РРВ	40
1.6. Моделювання кінетики процесів сорбції радіонуклідів	41
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1. Об'єкти досліджень	43
2.1.1. Радіонуклідний та речовинний склад РРВ, що утворюються в процесі експлуатації АЕС	46
2.1.2. Хімічний та мінералогічний склад бентонітів, їх застосування	48
2.1.3. Хімічний та мінералогічний склад цеолітів, їх застосування	50
2.1.4. Хімічний та мінералогічний склад палигорськіту, його застосування	51
2.2. Методи досліджень	53
2.2.1. Метод β -спектрометрії	53
2.2.2. Метод атомно-адсорбційної спектроскопії	55
2.2.3. Метод біхроматного визначення хімічного споживання кисню	57
2.2.4. Метод послідовного вилуговування радіонуклідів	59
2.2.5. Потенціометричний метод	60
2.2.6. Метод скануючої електронної мікроскопії	61
2.2.7. Рентген-дифрактометричний метод	64
2.2.8. Дериватографічний метод	66
2.2.9. Метод інфрачервоної спектроскопії	66
Висновки до розділу 2	70

РОЗДІЛ 3 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ ДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ РРВ ОЗОНОМ	72
3.1. Методика експериментальних досліджень	74
3.2. Деструкція ЕДТА, щавлевої кислоти та органічних компонентів РРВ озоном	77
Висновки до розділу 3	82
РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З РРВ	83
4.1. Постановка експерименту	84
4.2. Визначення характеристик бентонітів та цеолітів	88
4.3. Сорбція ^{90}Sr та ^{137}Cs природними та модифікованими сорбентами	96
4.4. Сорбція Co^{2+} та Mn^{2+} природними та модифікованими сорбентами	105
4.5. Сорбція радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами в залежності від початкових значень рН розчину	114
4.6. Дослідження динаміки сорбції радіонуклідів цеолітами з РРВ ...	116
4.7. Дослідження впливу ефективності деструкції органічних компонентів РРВ на сорбцію радіонуклідів	118
Висновки до розділу 4	119
РОЗДІЛ 5 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ТА РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ БЛОК-СХЕМИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ РРВ АЕС	121
5.1. Математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів найбільш ефективними сорбентами	121
5.2. Концептуальна блок-схема очищення РРВ АЕС	128

5.2.1. Розрахунок зменшення об'ємів РРВ з використанням запропонованої концептуальної схеми	129
Висновки до розділу 5	129
ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	134
ДОДАТОК А	150
ДОДАТОК Б	152
ДОДАТОК В	155
ДОДАТОК Г	157
ДОДАТОК Д	160
ДОДАТОК Є	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

РРВ – рідкі радіоактивні відходи

РАВ – радіоактивні відходи

^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{54}Mn – техногенні радіонукліди, ізотопи стронцій-90, цезій-137, кобальт-60 та марганець-54

Co^{2+} , Mn^{2+} – іони двовалентного кобальту та двовалентного марганцю

Fe^{3+} , Fe^{2+} – іони тривалентного та двовалентного заліза

АЕС – атомна електростанція

Бк – Беккерель

Гр – Грей

См – Сіменс

K_d – коефіцієнт розподілу, кількісна характеристика сорбційної здатності матеріалу

pH – водневий показник – величина, що характеризує активності іонів водню у розчинах; чисельно дорівнює від'ємному десятковому логарифму активності іонів водню, вираженій у молях на дм^3 . Вказує на ступінь кислотності або лужності розчину

$T_{1/2}$ – період напіврозпаду радіонукліда

ПБА-20 – модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища

Rokle – модифікований натрієм бентоніт (Чеська республіка)

Black Hill – кальцієвий природний бентоніт (Чеська республіка)

м. – місто

р. – річка

ЕДТА – етилендіамінтетраацетат (Трилон-Б)

ЕДЗА – етилендіамінтриацетат

ЕДДА – етилендіаміндіацетат

АДА – аміндіацетат

НТА – нітрилацетат

СПАР – синтетичні поверхнево-активні речовини

ХСК – хімічне споживання кисню

ВВЕР – водо-водяний енергетичний реактор

РВПК – реактор великої потужності каналний

ЯПЦ – ядерно-паливний цикл

СІБ – система інженерних бар'єрів

ВСТУП

Актуальність роботи.

Нині в Україні накопичено близько 20000 м³ рідких радіоактивних відходів (РРВ) та існує тенденція до зростання їх обсягів, які зберігаються в сховищах тимчасового типу та є значною проблемою екологічної безпеки. Атомні електростанції (АЕС) є найбільшими виробниками РРВ – до 95% їх поточного утворення. Існуючі об'єми сховищ РРВ не розраховані на продовження строку експлуатації енергоблоків атомних електростанцій. Середнє питоме утворення РРВ – 35,1 м³ на 1 млрд. кВт·г виробленої електроенергії, а ступінь заповнення сховищ складає до 76%. Гострою проблемою екологічної безпеки є зберігання сольового плаву в сховищах АЕС. Принципових рішень про подальше поводження із зазначеними відходами не прийнято та не створено відповідної інфраструктури. Безпечне поводження з такими відходами є важливою складовою загальної системи безпеки під час використання ядерної енергії [1].

Таким чином, РРВ потребують забезпечення безпечного поводження з ними, включаючи захоронення. Найбільш важливі складові проблеми: недосконалість системи поводження з РРВ; незавершеність процесу здійснення заходів щодо поводження з РРВ; недосконалість механізму фінансування. Нехтування зазначеними проблемами є джерелом: існування невиправданих ризиків шкідливого впливу іонізуючого випромінювання на людину і довкілля; потенційного підвищення радіаційних ризиків у майбутньому; ризиків для стійкого розвитку суспільства, пов'язаних з перекладенням економічного тягаря поводження з РРВ на майбутні покоління [1].

Для розв'язання цієї проблеми немає готових рішень. Існуюча на сьогодні схема переробки РРВ на українських АЕС має ряд суттєвих недоліків. Зокрема, їх переробка шляхом випаровування водних розчинів і подальша кристалізація радіонуклідів у вигляді розчинних солей є недосконалою, оскільки кінцеві

продукти переробки займають великі об'єми та не відповідають критеріям екологічної безпеки їх приймання на довгострокове зберігання та захоронення.

Схема з використанням сорбційного вилучення радіонуклідів для переробки РРВ АЕС вважається перспективною. На основних етапах дезактивації РРВ доцільно використовувати дешеві та доступні природні та модифіковані сорбенти – алюмосилікати: бентоніти та цеоліти. Проте основною проблемою використання селективних сорбентів є неможливість забезпечити глибоке очищення РРВ, зокрема, вилучення ^{60}Co і ^{54}Mn . Ці радіонукліди перебувають у формі органічних комплексів з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА) і щавлевою кислотою, що використовуються для дезактивації устаткування, приміщень АЕС, спецодягу тощо. Для усунення чинників, які знижують ефективність сорбційного вилучення цих радіонуклідів, необхідно провести деструкцію їхніх органічних комплексів. Для цього доцільно використовувати метод озонування розчинів, оскільки озон має достатню здатність до руйнування комплексів та не несе вторинного забруднення РРВ.

У зв'язку з цим, важливим науково-практичним завданням є розробка наукових засад екологічно безпечних та ефективних сорбційних методів поводження з РРВ, що утворюються в результаті діяльності АЕС.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до статутних завдань Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» за бюджетними темами: № ДР 0106U000133 «Геохімія техногенних радіонуклідів та мікроелементів природно-антропогенних екосистем» (2005 - 2010 рр.); № ДР 0111U000206 «Геохімія радіонуклідів у природно-техногенних екосистемах» (2011 - 2015 рр.); № ДР 0116U000161 «Розробка наукових та технологічних засад створення бар'єрних матеріалів для захисту навколишнього природного середовища від впливу сховищ зберігання і захоронення РАВ» (2016 - 2020 рр.) та договором № К-10-60 «Розробка оптимальної методики іон-селективного вилучення радіонуклідів з РРВ» (2010 р.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є визначення оптимальних умов екологічно безпечного сорбційного вилучення радіонуклідів (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{54}Mn) з модельних розчинів трапних вод АЕС. Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

1. Проаналізувати сучасні підходи до вирішення проблеми екологічної безпеки процесів дезактивації РРВ.

2. Визначити умови екологічно безпечної деструкції органічних компонентів РРВ: ЕДТА, щавлевої кислоти і синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР).

3. Дослідити кінетику сорбції радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs , Co^{2+} та Mn^{2+} природними та модифікованими сорбентами: бентонітами, цеолітами та палигорськітом з модельних розчинів РРВ АЕС.

4. Визначити методом послідовного вилуговування фізико-хімічні форми знаходження радіонуклідів, характер та міцність їх фіксації природними та модифікованими сорбентами.

5. Встановити найбільш ефективні та екологічно безпечні сорбенти для вилучення радіонуклідів з розчинів трапних вод АЕС.

6. Провести математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів встановленими найбільш ефективними сорбентами та визначити найбільш адекватні моделі.

7. Запропонувати концептуальну блок-схему екологічно безпечних процесів дезактивації трапних вод АЕС.

Об'єкт дослідження. Екологічна безпека процесів; дезактивація рідких радіоактивних відходів АЕС; природні та модифіковані сорбенти (бентоніти, цеоліти, тощо); органічні компоненти РРВ (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР).

Предмет дослідження. Динаміка деструкції органічних компонентів трапних вод АЕС; кінетика сорбції ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co і ^{54}Mn природними та модифікованими сорбентами; фізико-хімічні форми знаходження сорбованих ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co і ^{54}Mn на природних та модифікованих сорбентах.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використовували такі методи: β -спектрометрія; атомно-абсорбційна спектроскопія; біхроматний метод визначення хімічного споживання кисню (ХСК); метод послідовного вилуговування радіонуклідів; потенціометрія; скануюча електронна мікроскопія; порошкова рентгенівська дифрактометрія; дериватографія; інфрачервона спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів.

Уперше досліджено динаміку деструкції ЕДТА, щавлевої кислоти, СПАР озоном за умов багатоконпонентних модельних розчинів трапних вод АЕС, оцінено ефективність сорбції основних дозоутворюючих радіонуклідів з модельних розчинів природними та модифікованими сорбентами, визначено характер та міцність їх зв'язку з сорбентами.

Наукова новизна результатів визначена наступними науковими положеннями:

1. Вперше встановлено, що для найбільш ефективної деструкції органічних компонентів РРВ (ЕДТА, щавлева кислота та СПАР) озоном необхідне постійне підтримування значень рН у сильно лужному діапазоні (11 - 12 од.) шляхом безперервного підлугування, а сам процес деструкції відбувається в два етапи: швидкий та повільний.

2. Вперше визначено, що за всіма дослідженими параметрами (ступінь сорбції, швидкість встановлення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції – кислоторозчинної та залишкової) найефективнішим серед досліджених сорбентів щодо ^{90}Sr , Co^{2+} та Mn^{2+} є Na-модифікований бентоніт Черкаського родовища ПБА-20 при сорбції з модельних розчинів. Встановлено, що найбільш ефективним сорбентом щодо ^{137}Cs є лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища.

3. Вперше показано, що в умовах модельних розчинів із збільшенням ступеню сорбції досліджуваних радіонуклідів зростає відносна частка міцно фіксованих форм сорбції (кислоторозчинної та залишкової) і зменшується частка іонообмінної форми сорбції. Тобто найефективніші сорбенти міцніше фіксують

радіонукліди. Визначено, що частка водорозчинної форми сорбції радіонуклідів усіма досліджуваними сорбентами є мінімальною.

4. Вперше оцінено адекватність математичних моделей кінетики сорбції ^{137}Cs , ^{90}Sr , Co^{2+} , Mn^{2+} найефективнішими сорбентами (бентоніт ПБА-20 та лужно-модифікований цеоліт) за сукупністю параметрів адекватності (МАРЕ, МРЕ, R^2 , R^2_{adj} , χ^2 , F, ВІС, АІС) та визначено, що найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених є модель кінетики складних хімічних процесів.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів.

Підтверджується застосуванням класичних аналітичних методів та методик: β -спектрометричний метод визначення активності радіонуклідів; метод оптичної спектроскопії; метод атомно-адсорбційної спектроскопії; метод порошкової рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії та ін.

Наукове значення роботи. Наукові положення, сформульовані в процесі виконання роботи можуть бути використані для розробки нової, екологічно безпечної схеми переробки не упарених рідких радіоактивних відходів.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані дані можуть бути використані для розробки стратегії екологічної безпеки поводження з РРВ АЕС, зменшення об'єму відходів, переведення їх в екологічно безпечний стан, придатний до безпечного довгострокового зберігання та захоронення.

В процесі роботи було впроваджено результати НДР у народному господарстві, що підтверджено відповідними актами впровадження:

1. Метод визначення активності радіонуклідів за результатами бета-спектрометрії, що застосовувався в роботі, розроблено та включено до комплексу робіт, які виконує ДП «Бар'єр», що підтверджено відповідним актом впровадження результатів НДР «Основні результати визначення вмісту природних радіонуклідів та мікроелементів у ґрунтах дніпродзержинського промислового вузла» від 12 вересня 2014 року.

2. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Розробка та випробування нових технічних засобів та методик

комплексного радіогеохімічного моніторингу типових об'єктів видобування та переробки уранової сировини». Заключний звіт за договором від 02.03.2015 р. № К-8-70/2015, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с.м.т. Смоліне, Смолінська шахта ДП «Східний ГЗК», 01.09.2017 р., 216 с.

3. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Комплексна оцінка та геолого-економічне обґрунтування перспектив освоєння екзогенних родовищ урану осадового чохла Українського щита. Етап 1. Історія формування осадового чохла Українського щита та епохи уранонакопичення в екзогенних умовах». Звіт про роботи Етапу 1. Заключний звіт за договором від 01.04.2016 р. № К-2-5/2016, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с.м.т. Смоліне, Смолінська шахта ДП «Східний ГЗК», 01.09.2017 р., 133 с.

4. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Комплексна оцінка та геолого-економічне обґрунтування перспектив освоєння екзогенних родовищ урану осадового чохла Українського щита. Етап 1. Історія формування осадового чохла Українського щита та епохи уранонакопичення в екзогенних умовах». Заключний звіт за договором від 01.04.2016 р. № К-2-5/2016, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с. Олексіївка, Новокостянтинівська шахта ДП «Східний ГЗК», 21.09.2017 р., 133 с.

5. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Розробка науково-методичних основ вдосконалення системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу». Частина 1. Заключний звіт, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с.м.т. Смоліне, Смолінська шахта ДП «Східний ГЗК», 01.09.2017 р., 205 с.

6. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Розробка науково-методичних основ вдосконалення системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу». Частина 1.

Заключний звіт, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с. Олексіївка, Новокостянтинівська шахта ДП «Східний ГЗК», 21.09.2017 р., 205 с.

7. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Рекомендації щодо використання досліджуваних у 2016-2017 роках радіаційних параметрів щодо визначення загроз виникнення надзвичайних ситуацій при плановій розробці Сафонівського уранового родовища методом підземного свердловинного вилуговування». Заключний звіт за договором від 02.03.2015 р. № К-8-70/2015, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Миколаївська обл., Казанківський р-н, с. Миколаївка, ТОВ «Атомні енергетичні системи України», 14.02.2018 р., 31 с.

8. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Рекомендації щодо використання досліджуваних у 2016-2017 роках радіаційних параметрів щодо визначення загроз виникнення надзвичайних ситуацій при плановій розробці Сафонівського уранового родовища методом підземного свердловинного вилуговування». Заключний звіт за договором від 02.03.2015 р. № К-8-70/2015, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Дніпропетровська обл., м. Жовті Води, ДП «УкрНДПРІ промтехнології», 05.03.2018 р., 31 с.

9. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Рекомендації щодо використання радіаційних параметрів при визначенні загроз виникнення надзвичайних ситуацій на уранових родовищах, що розробляються, і плануються до розробки в найближчі роки». Заключний звіт за договором від 02.03.2015 р. № К-8-70/2015, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с. Олексіївка, Новокостянтинівська шахта ДП «Східний ГЗК», 16.07.2018 р., 40 с.

10. Акт впровадження (використання) результатів НДР у народному господарстві «Рекомендації щодо використання радіаційних параметрів при визначенні загроз виникнення надзвичайних ситуацій на уранових родовищах, що розробляються, і плануються до розробки в найближчі роки». Заключний звіт

за договором від 02.03.2015 р. № К-8-70/2015, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Кіровоградська область, Маловисківський район, с.м.т. Смоліне, Смолінська шахта ДП «Східний ГЗК», 16.07.2018 р., 40 с.

11. Рекомендація щодо використання радіаційних параметрів, отриманих при дослідженнях у 2018 році та результатів їх співставлення з даними попередніх (2015-2017) років при визначенні загроз виникнення надзвичайних ситуацій при планованій розробці Сафонівського уранового родовища методом підземного свердловинного вилуговування. Заключний звіт, м. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», Миколаївська обл., Казанківський р-н, с. Миколаївка, ТОВ «Атомні енергетичні системи України», 14.02.2019 р., 31 с.

Особистий внесок здобувача. Безпосередня участь у постановці завдань дослідження у відповідності до визначеної мети; розробка плану виконання усіх експериментальних досліджень; приготування модельних розчинів РРВ; проведення підготовки та виконання експериментів з дослідження деструкції органічних компонентів РРВ; проведення лабораторної модифікації цеоліту Сокирницького родовища; проведення підготовки та виконання експериментів з дослідження сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами; адаптація радіохімічної методики та виконання послідовного виділення мобільних форм радіонуклідів, сорбованих на природних та модифікованих сорбентах; обробка результатів рентгенографічного фазового аналізу зразків природних сорбентів; підготовка лічильних форм ^{137}Cs та ^{90}Sr для вимірювання радіоактивності; проведення вимірювань радіоактивності ^{137}Cs та ^{90}Sr в усіх розчинах після сорбції; статистична обробка експериментальних результатів; аналіз, інтерпретація та узагальнення усіх одержаних даних; розробка методики визначення активності радіонуклідів за результатами бета-спектрометрії (акт впровадження ДП «Бар'єр» від 12.09.2014 р.).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідалися на наступних конференціях: Всеукраїнська молодіжна конф.-школа «Сучасні проблеми геологічних наук» (м. Київ, Україна, 2010 р.); XIII міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених

«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2010 р.); XIV міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2011 р.); II міжнар. наук. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології 2011» (м. Львів, Україна, 2011 р.); VII Всеукраїнська наук.-практ. конф. «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України» (м. Запоріжжя, Україна, 2011 р.); III міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення», (м. Київ, Україна, 2015 р.); IV міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (м. Київ, Україна, 2019 р.); XV міжнар. наук.-практ. конф. «ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА: проблеми і шляхи вирішення» (м. Харків, Україна, 2019 р.); XIV Intern. Sc. Conf. “Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment” (м. Київ, Україна, 2020 р.).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковані у 17 наукових роботах, серед яких дев'ять статей у наукових фахових виданнях (всі статті опубліковані у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз «РИНЦ» та Google Scholar), одна стаття опублікована у виданні України, яке включено до міжнародної наукометричної бази «SCOPUS», три – в матеріалах науково-практичних конференцій, чотири – тези доповідей.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Основна частина роботи викладена на 149 сторінках машинописного тексту, ілюстрована 18 таблицями і 33 рисунками. Список використаних джерел містить 151 найменування.

Автор висловлює глибоку *подяку* за наукові та практичні консультації та цінні зауваження науковому керівнику роботи д-ру геол.-мін. наук, проф. Г.М. Бондаренку, директору ДУ «ІГНС НАН України», чл.-кор. НАН України, д-ру техн. наук Забулонову Ю.Л., д-ру геол. наук Шабаліну Б.Г., канд. геол. наук Колябіній І.Л., канд. геол. наук Кононенко Л.В., канд. геол. наук Марініч О.В., за аналітичні дані (атомно-абсорбційна спектрометрія), отримані під час виконання досліджень – наук. співроб. Кузенко С.В.

РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕНОСТІ ПРОБЛЕМИ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ ДЕЗАКТИВАЦІЇ РРВ

Друга половина ХХ ст. характеризувалася розвитком використання нового виду енергії – енергії атомного ядра [2].

Атомній енергетиці належить лєвова частка (~ 50%) у виробництві електроенергії в Україні. За обсягом виробництва електроенергії на АЕС Україна займає дев'яте місце в світі та п'яте в Європі. В Україні нині діють чотири АЕС – Рівненська, Південноукраїнська, Запорізька та Хмельницька, де експлуатується 15-ть енергоблоків загальною потужністю 13,8 МВт. [3] Чорнобильська АЕС (Київська обл.) – зупинена 15 грудня 2000 року. [4]

1.1. Стан екологічної безпеки процесів переробки та зберігання РРВ АЕС за діючою схемою

Спочатку ядерна енергія вважалася близькою до ідеальної. Її вважали ефективною та недорогою (і вона була такою, оскільки ядерна енергія була лише побічним продуктом виробництва атомної зброї). У добу, коли прийшло розуміння що нафтові запаси обмежені, погляди впали на атомну енергетику як на вирішення проблеми. Проте це не зовсім так, що і доводить розвиток подій останніх десятиліть.

Хоча використання атомної енергії загалом вважається найбільш екологічно безпечним, однак утворення значних обсягів радіоактивних відходів зумовлює необхідність розробки заходів по забезпеченню екологічної безпеки їх зберігання, переробки, дезактивації, транспортування і захоронення. Зокрема, при експлуатації одного ядерного реактора на АЕС утворюються сотні кубічних метрів рідких радіоактивних відходів (РРВ) на рік.

Атомна енергетика і її паливний цикл представляють собою складний багатостадійний комплекс атомних електростанцій і різноманітних виробництв. Під час роботи реакторів в паливних стрижнях накопичуються високоактивні відходи. Розпадаючись, радіонукліди, що містяться в цих відходах, виділяють тепло, тому їх треба охолоджувати довгий час після закінчення керованого процесу розщеплення ядра атома [5].

На підприємствах ядерно-паливного циклу утворюються рідкі, тверді і газоподібні відходи, які містять велику кількість радіонуклідів. Високоактивні відходи ізолюють від навколишнього середовища [6].

Проблема поводження з небезпечними відходами постала на початку застосування ядерної енергетики. Загальновизнаним вирішенням стало захоронення цих відходів у глибоких геологічних формаціях континентальної кори. Більшість відходів ядерного палива тимчасово зберігають в облицьованих сталевими плитами басейнах біля атомних електростанцій, але такий спосіб зберігання несе небезпеку забруднення навколишнього середовища.

Всі відходи ядерного виробництва необхідно переробляти, тимчасово або довгостроково зберігати та захоронювати. Це створює додаткову радіаційну експозицію у нормальних умовах. РРВ зберігають у екологічно небезпечному рідкому вигляді (сольовий плав) тривалий час, тому існує ризик техногенних аварій та викидів радіонуклідів у навколишнє середовище.

Важливою проблемою екологічної безпеки ядерної енергетики залишається захоронення радіоактивних відходів, тому що впродовж роботи ядерного реактора в ньому накопичується велика кількість радіоактивних ізотопів із значним періодом напіврозпаду, які становлять небезпеку.

Враховуючі темпи розвитку ядерної енергетики можна припустити, що за поточне десятиліття активність радіоактивних відходів, накопичених в результаті роботи АЕС, складе більше 10^{19} Бк [7].

1.2. Походження та характеристика РРВ АЕС

В процесі експлуатації АЕС неминучим є утворення рідких відходів, що містять радіоактивні елементи в кількості, яка не допускається для скиду в навколишнє середовище та становлять загрозу з точки зору екологічної безпеки.

Однією з причин попадання радіонуклідів у рідкі відходи – нейтронна активація охолоджуючого агента і домішок, які в ньому містяться. Основними продуктами активації води є ^{42}K і ^{24}Na з періодом напіврозпаду 12 і 15 годин відповідно. В результаті корозії активованих частин реактора в теплоносії накопичуються ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ роки), ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312$ діб), ^{59}Fe ($T_{1/2} = 45$ діб) і більш мало живучих ^{51}Cr , ^{58}Co , ^{124}Sb . Продукти поділу потрапляють у теплоносії внаслідок того, що абсолютна герметичність твелів практично недосяжна. При завантаженні реактора вважається допустимим наявність до 0,1% негерметичності твелів. Основні продукти поділу, що попадають в теплоносії – ^{90}Sr ($T_{1/2} \approx 29$ років) і ^{137}Cs ($T_{1/2} \approx 30$ років) [2].

При нормальній роботі реактора активність теплоносія може досягати $3,7 \cdot 10^6$ Бк, а при появі дефектів в оболонці твела – $3,7 \cdot 10^8$ Бк [8].

Для запобігання накопичення в реакторі і парогенераторі продуктів корозії частину теплоносія систематично виводять із апаратів, направляють на очищення від радіонуклідів та домішок і повертають в систему. Для забезпечення мінімального вмісту в контурній воді суспензій продуктів корозії і розчинних солей її фільтрують через механічні наливні фільтри. Одночасно із контурної води при фільтруванні вводяться також радіонукліди.

Таким чином формується перша група гетерогенних відходів – пульпи відпрацьованих фільтроматеріалів, яка характеризується достатньо високим рівнем активності: до 10^{10} Бк/дм³ [9]. З цією групою відходів виводиться більше 90% радіонуклідів. Радіонуклідами, що визначають цю активність, є головним чином короткоживучі продукти активації домішок, в тому числі ^{24}Na . Тому, після витримки протягом невеликого часу активність пульпи значно знижується.

Іншим джерелом потрапляння радіонуклідів у відходи на АЕС з реакторами кип'ячого типу являються іонітові фільтри, які очищують конденсат турбін від солей, що попадають в нього головним чином з підсосами охолодженої води в конденсатори.

Регенерацію фільтрів проводять зазвичай 5%-вим розчином азотної кислоти і натрієвого лугу [10]. Відпрацьовані розчини переходять в категорію гомогенних відходів. Необхідно відмітити високу засоленість відпрацьованих регенераторів: в них міститься майже стільки ж солей, скільки їх у всіх інших видах відходів, разом взятих.

Третє джерело потрапляння радіонуклідів у відходи – промивка контуру для видалення відкладів продуктів корозії з його поверхні.

Промивка контуру АЕС з реактором РВПК (реактор великої потужності каналний) проводять зазвичай щавлевою кислотою при $\text{pH} = 3$ за наявності перекису водню. Значення pH коректують аміаком [11]. Відпрацьовані промивні розчини представляють собою відходи, до складу яких входять кислий оксалат амонію і суспензії продуктів корозії. Перекис водню в ході промивки контуру практично повністю руйнується, окислюючи при цьому частину щавлевої кислоти.

Відпрацьовані розчини від промивки контуру є головним джерелом потрапляння аміаку у відходи АЕС з реактором великої потужності каналів (РВПК). Утворення і надходження на переробку цієї групи відходів – періодичне: контур зазвичай промивають один раз на два роки.

Радіонукліди із контуру можуть потрапити у відходи в результаті протічки контурної води і виходу з контуру теплоносія і радіоактивних газів. Неорганізовані протічки контурної води, потрапляючи в трап, утворюють разом з іншими відходами так звані трапні води.

Радіохімічний склад контурної води залежить від виходу продуктів ділення із твелів, тобто визначається герметичністю їх оболонок, і в кожному конкретному випадку індивідуально [9].

Зазвичай протічки із контуру кип'ячого реактору каналного типу більші, ніж із контуру з водою під тиском і складають помітну частину загального об'єму відходів. Неорганізовані протічки з контуру (разом з радіоактивними газами) обумовлюють забруднення радіонуклідами приміщень, обладнання і т.п.

Забруднення радіонуклідами поверхні потребує періодичної їх дезактивації. Дезактивації підлягає приміщення, обладнання, одяг і персонал. Дезактивацію проводять, як правило, водою з різноманітними миючими добавками. Розчини після дезактивації, забруднені радіонуклідами, представляють собою радіоактивні відходи. Дезактивація обладнання проводиться зазвичай двошланневим окисно-відновним способом з використанням тих же реагентів, що і у випадку промивки контуру ВВЕР (луг, перманганат калію, ЕДТА, щавлева кислота та ін.) [12].

По рівню активності всі наведені вище відходи відносяться до категорії середньоактивних відходів. Цей вид відходів складає основу трапних вод, відноситься до категорії малосольових і слугує постачальником детергентів у трапні води.

При дезактивації одягу, взуття і т.д. утворюються води пралень. У цих операціях використовують, як правило, значне число реагентів, які можна розбити на дві групи: детергенти (сульфонол, мило) і солі або солеутворюючі компоненти (щавлева кислота, сода, фосфат натрію).

Засоленість вод пралень невелика, на рівні 1 - 2 г/дм³. Проте кількість їх значна і складає до 30% загального об'єму відходів АЕС. До складу вод пралень входять також солі жорсткості, так як при пранні зазвичай використовують водопровідну воду.

Душові води, що утворюються в санпропускнику, по вмісту радіонуклідів, як правило, задовольняють вимоги на скид у відкриту гідросітку. Через це їх відносять до категорії неактивних відходів і скидають у господарсько-фекальну каналізацію.

На АЕС існують також протічки неактивних вод і розчинів, які, потрапляючи в трап, впливають на кількість і склад трапної води. Ці протічки

викликані негерметичністю обладнання, трубопроводів і т.д. Більшу частину цих протічок складає охолоджуюча вода конденсаторів турбін, з якою у трапні води потрапляють солі жорсткості, а також хлорид-іони при використанні для охолодження морської води. Наявність агресивних хлорид-іонів в трапних водах дуже не бажано через можливість корозії апаратури.

Кількість радіоактивних вод, їх хімічний склад і активність залежать від типу реакторної установки, організації водно-хімічного режиму, надійності роботи основного обладнання першого контуру, культури експлуатації і ряду інших причин.

Класифікацію рідких відходів АЕС доцільно проводити за ознаками, на основі яких в подальшому вибирають технологію їх знешкодження.

За однорідністю: гетерогенні – пульпи фільтроматеріалів (перліт, іоніти, активне вугілля); гомогенні – протічки, розчини від регенерації, дезактивації і промивці контура.

За рівнем активності: середньоактивні протічки контуру, регенераційні розчини, розчини від дезактивації обладнання і промивці контуру; низько активні розчини від дезактивації приміщень і одягу.

Крім того, необхідно виділити відходи, що містять: детергенти (розчини від дезактивації приміщень і одягу); солі жорсткості (розчини від дезактивації одягу, а також протічки охолоджуючої води конденсаторів турбін); аміак (розчини від промивки контура реактора РВПК).

Із врахуванням наведених вище характеристик різноманітних видів відходів АЕС можна уявити собі наступний якісний склад їх суміші.

Розчинені солі: нітрат натрію – добре розчинена сіль, являє собою основний сольовий компонент відходів, утворюється при змішуванні кислих і лужних регенераційних і дезактиваційних розчинів; оксалат натрію – обмежено розчинна сіль, утворюється при нейтралізації щавлевої кислоти, яка використовується при дезактивації приміщень і одягу, а також промивці контура (РВПК); карбонат натрію – сіль зі зворотною розчинністю (розчинність зростає при зниженні температури), використовується при пранні; фосфат натрію –

обмежено розчинна сіль, продукт розпаду гексаметафосфату; тетра(мета)борат натрію – обмежено розчинна сіль, утворена при нейтралізації борної кислоти, що міститься в протічках контурної води (ВВЕР); хлорид натрію – сіль, розчинність якої практично не залежить від температури, міститься в помітних кількостях тільки у відходах АЕС, де конденсатори турбін охолоджуються морською водою, неорганізовані протічки якої і слугують джерелом потрапляння цієї солі у відходи.

Суспензії: солі жорсткості в суміші відходів знаходяться у вигляді суспензій нерозчинних фосфатів, оксалатів і карбонатів. У відходи катіони жорсткості потрапляють з протічками охолоджуючої води і з водами пралень. Частково схильні до відкладення на поверхні, особливо при упарюванні; двоокис марганцю присутній у відходах у вигляді суспензій; утворюється при відновленні перманганату калію в ході дезактивації.

Органічні речовини: ЕДТА, щавлева кислота, детергенти – сульфонол, мило, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) які викликають зниження поверхневого натягу відходів, надаючи їм здатність до спінювання. Потрапляють у відходи разом з розчинами від дезактивації приміщень і одягу; масло (в основному турбінне) потрапляє у відходи з трапними водами машинного залу, міститься у відходах в невеликій кількості (1 - 10 см³/г), але його наявність небажана, так як масло забруднює очищену воду, роблячи її некондиційною для скиду або обороту; аміак – леткий в лужному середовищі компонент. Головні джерела потрапляння у відходи – розчини від дезактивації контуру реактора РВПК і неорганізовані протічки із контуру ВВЕР, де аміак використовують для підтримки водно-хімічного режиму.

Сумарний вміст розглянутих вище компонентів в суміші відходів складає зазвичай для АЕС з реактором РВПК 2 г/дм³, а з реактором ВВЕР – до 5 г/дм³.

За нормами, рідкі відходи поділяються на високоактивні, середньої, низької активності з великим і малим солевмістом (табл. 1.1) [2, 13, 14].

Понад 99% продуктів поділу потрапляє в високоактивні відходи. Це водно-хвостові розчини після екстракційного відділення урану та плутонію. Кількість

високоактивних відходів, які виникають може коливатися в значних межах від 5 [15] до 1 м³ [16] з 1 т перероблюваного палива. Високоактивні відходи містять близько 90 радіонуклідів продуктів поділу ядерного палива та понад 120 радіонуклідів, що утворюються в результаті радіоактивного розпаду продуктів поділу. Активність відходів може досягати 10¹³ Бк/дм³.

Таблиця 1.1

Характеристика рідких радіоактивних відходів АЕС [2]

Група	Характеристика рідких відходів	Джерело формування	Спосіб очистки
I	Слабоактивні (< 3,7·10 ⁶ Бк/дм ³) Малосольові (< 10 мСм·см ⁻¹)	Протічки контуру, води гідротранспорту.	Іонний обмін з подальшим поверненням в пароводяний цикл.
II	Слабоактивні (< 3,7·10 ⁶ Бк/дм ³) Високо- і середньосольові (> 10 мСм·см ⁻¹)	Трапні води (неорганізовані протічки) і відмивні води, скиди після дезактивації обладнання, трубопроводів арматури, регенераційні зливи.	Очистка на багатоступінчатих установках із застосуванням співосадження, дистиляції, іонного обміну.
III	Інші слабоактивні рідкі відходи (< 3,7·10 ⁴ Бк/дм ³)	Води спеціальних пралень, санітарних пропускників, радіохімічних лабораторій, джерелом їх є технічна або водопровідна вода. У таких водах зазвичай присутні СПАР.	Зазвичай не підлягають переробці. Малоактивні води при необхідності проходять очистку по спрощеній схемі і скидаються у водойми. Можливий скид у водойми без очистки при відповідному розбавленні. Повернення у цикл цих вод неможливий.
IV	Високоактивні рідкі відходи (> 3,7·10 ⁶ Бк/дм ³)	Протічки із основного контуру, води із басейнів витримки опроміненого палива внаслідок витоку радіонуклідів палива із пошкоджених твелів, перші порції відмивних вод при дезактивації обладнання.	Підлягають захороненню.

Поряд з високоактивними відходами при регенерації утворюються відходи середнього та низького рівня активності. До них відносяться розчини від відмивання екстрагентів, пульпи і регенерат органічних сорбентів, пульпи неорганічних сорбентів, що використовуються для очищення вод басейнів сховищ твелів та ін. Ці відходи містять менше 1% всіх радіонуклідів, що потрапляють на регенераційні заводи, проте їх обсяг у багато разів перевищує обсяг високоактивних відходів. Походження середньоактивних і низькоактивних відходів визначає велику різноманітність їх хімічного складу. На відміну від високоактивних такі розчини можуть містити різні органічні сполуки, що використовуються для дезактивації, натрієві солі високої концентрації, а також помітні кількості фторидів і сульфатів.

1.3. Екологічна безпека операцій поводження з РРВ АЕС

1.3.1. Попередня обробка РРВ

У попередній обробці відходів виділяють наступні операції: збір, сортування, дезактивація і хімічна обробка. Мета етапу полягає в тому, щоб визначитися з подальшою долею вихідних продуктів: розподілити їх за ступенем активності, періодами напіврозпаду радіонуклідів, фізичними і хімічними властивостями, дезактивувати відходи і повернути регенерат в технологічний цикл, або, якщо продукти остаточно відносяться до РРВ, вибрати метод їх подальшої екологічно безпечної дезактивації [17].

1.3.2. Збір РРВ і їх сортування

Збір РРВ – обов'язковий етап підготовки до їх переробки, який продукується шляхом зосередження РРВ в спеціальному обладнанні. Для збору РРВ передбачається система спецканалізацій, повністю відокремлена від інших

каналізаційних систем. Збір різних РРВ проводиться роздільно, тобто здійснюється сортування РРВ в залежності від їх характеристик.

1.3.3. Дезактивація РРВ

Цьому виду попередньої обробки піддаються теплоносії реакторного контуру, басейну витримки, інших систем на технологічних установках. Звичайно, в цьому випадку мають справу не з відходами, як такими, а з рідкими середовищами, забрудненими радіонуклідами. Але саме дезактивація дає можливість продовжувати використовувати ці середовища в технологічному циклі станції. Тобто, за рахунок дезактивації теплоносій повертається в технологічний цикл, що є метою попередньої обробки.

1.3.4. Переробка РРВ

Переробка включає операції, мета яких полягає в зменшенні обсягу, видаленні радіонуклідів і (або) у зміні складу відходів. Прикладами таких операцій є: випарювання; фільтрація або іонний обмін з метою видалення радіонуклідів або концентрації їх у меншому обсязі; осадження або зміна складу хімічних речовин [18]. Проблема екологічно безпечної переробки РРВ АЕС не вирішена на практичному рівні.

1.3.5. Кондиціонування РРВ

Кондиціонування, полягає в перетворенні радіоактивних відходів у форму, придатну для подальшого безпечного поводження, переміщення, зберігання, захоронення, і може включати в себе іммобілізацію відходів, поміщення їх у контейнери (упаковку), а при необхідності - у вторинну упаковку. На цьому етапі проводиться іммобілізація відходів шляхом їх поміщення в матриці з бетону, бітуму, склоподібних або інших матеріалів. Іммобілізовані радіоактивні відходи

упаковуються в контейнери, конструкція яких визначається активністю і типом відходів.

Оскільки тривале зберігання РРВ є трудомістким і, незважаючи на жорсткі вимоги щодо забезпечення екологічної безпеки, не виключає можливість надходження радіонуклідів у навколишнє середовище, тому більш екологічно безпечним є переведення РРВ в тверду форму, зручну для тривалого зберігання, тобто в таку, яка протягом багатьох років залишалася б стабільною і надійно фіксувала накопичені радіонукліди. Для отвердження РРВ були розроблені і в різні роки використовувалися на АЕС нижче перераховані методи [19].

1.3.6. Глибоке упарювання РРВ

За цим методом рідкі радіоактивні концентрати переводять у тверду форму за рахунок прожарювання (інтенсивної сушки). Однак одержувані тверді відходи пористі, гігроскопічні і легко розчиняються під дією води, тому їх треба зберігати в герметичних контейнерах (сталеві діжки великого об'єму) [19].

1.3.7. Цементування РРВ

Суть методу цементування полягає в тому, що середньо- та низькоактивні РРВ переводять у тверду фазу шляхом виготовлення на їх основі цементних матриць різної форми. Для цього рідкі сольові концентрати перемішуються з цементом в апаратах типу бетономішалок протягом 15 - 30 хв, а потім суміш вивантажують у форми або металеву тару.

Недоліки методу пов'язані з тим, що механічна міцність блоків значною мірою залежить від солевмісту РРВ. Інший недолік - висока здатність радіонуклідів до вилуговування при контакті блоків з водою. У цементних блоках краще закріплюються ніобій і рутеній, гірше – стронцій і цезій. Щоб зменшити вилуговування, для цементування використовуються високомарочні, гідростійкі цементи. З цієї ж причини цементування не застосовується при

питомій активності концентратів вище $3,7 \cdot 10^6$ Бк/дм³. Нарешті, при цьому способі отвердження обсяг радіоактивних відходів за рахунок цементу збільшується в 1,5 - 2 рази, а самі бетонні матриці не відповідають критеріям приймання на екологічно безпечне довгострокове зберігання або захоронення через наявність в РРВ органічних комплексоутворювачів.

Цементні блоки як і тверді відходи зберігати значно зручніше і дешевше, але зберігати їх необхідно в спеціальних могильниках, не допускаючи контакту з водою. Щоб виключити вилуговування, цементування іноді проводиться в металевих бочках, які і підлягають екологічно безпечному захороненню після їх заповнення.

Перераховані недоліки частково усуваються при обробці цементної маси полімерними матеріалами. Цей спосіб є, найбільш надійним і перспективним способом отвердження середньо- і низькоактивних РРВ [19].

1.3.8. Бітумування РРВ

Цей спосіб є одним з найбільш надійних і перспективних способів отвердження середньо- і низькоактивних РРВ. Бітумуванню можна піддати не тільки будь-які концентровані рідкі відходи АЕС з високим вмістом солей (більше 200 г/дм³), але також розчини і пульпи, які містять іонообмінні смоли, сорбенти і різні фільтрувальні матеріали. Суть методу полягає в тому, що рідкі відходи в розігрітому стані (при температурі 120 - 150 °С) рівномірно змішуються з бітумом. В результаті утворюються тверді, вологостійкі блоки, що містять в тому числі солі радіонуклідів [19]. Метод має ті ж недоліки і проблеми з критеріями екологічно безпечного зберігання та захоронення що і метод цементування.

1.3.9. Оскловування РРВ

При цьому способі отверджені відходи поміщаються в матрицю з боросилікатного або іншого скла. Скло витримує нагрівання і випромінювання відходів без погіршення властивостей. У воді вони розчиняються дуже повільно, протягом багатьох тисяч років. Рідкі відходи надходять в установку, де нагріваються, зневоднюються і перетворюються на порошок. Цей порошок на наступному кроці обробки змішується зі склоутворюючими добавками (фосфорною кислотою або боросилікатним флюсом). Потім суміш сплавляється і виливається в контейнер з нержавіючої сталі. Після охолодження й затвердіння осклованих відходів контейнер з цією масою закривається і дезактивується зовні. Після цього він готовий до тривалого зберігання і остаточного захоронення. Оскловування пов'язано з використанням складного обладнання, що працює при високих температурах (до 1300 - 1500 °С), тому воно раціонально тільки для отвердження високоактивних відходів, які утворюються при переробці опроміненого ядерного палива. Оскільки цезій здатний до сублимації при високих температурах, обладнання для оскловування відходів повинно бути оснащено системою газоочистки, що призводить до утворення нових радіоактивних відходів і є недоліком даного методу [19]. Оскловування є найбільш екологічно безпечним способом отвердження РРВ для їх подальшого довгострокового зберігання за захоронення, проте технологічно складним з точки зору підбору потрібного складу скляної складової враховуючи особливості складу РРВ, який коливається в значних межах та різний для різних станцій, типів реактору, тощо.

1.4. Проблема органічних компонентів РРВ. Екологічна безпека процесу озонування з метою їх деструкції

На сьогодні найбільш поширеними способами переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) вітчизняних атомних електростанцій (АЕС) є

дистиляція (випарювання) та іонообмінна сорбція [1]. Випарювання дає можливість отримати дистилат, проте кінцевими продуктами переробки є кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав зі значною радіоактивністю, які накопичуються у великих об'ємах і, через вміст органічних речовин, не відповідають критеріям екологічної безпеки їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Іонообмінна сорбція дає змогу сконцентрувати радіонукліди у невеликому об'ємі регенераційного розчину або у твердій фазі сорбенту, що спрощує їх кондиціонування для екологічно безпечного довгострокового зберігання і захоронення. Проте використання іонообмінних смол утруднено високою іонною силою РРВ та наявністю зависей, органічних сполук і колоїдних часточок в розчинах.

За якісним складом РРВ реакторів ВВЕР є суміші розчинених солей – нітрати, оксалати, карбонати, фосфати, борат натрію; суспензій – нерозчинні фосфати, оксалати і карбонати, діоксид марганцю; органічні речовини – комплексоноутворювачі; турбінне масло; синтетичні поверхнево активні речовини (СПАР) – алкілсульфати, алкіларилсульфонати, сульфанол, полікарбоксилати, фосфонати, силікати, мило, d-лимонен. Рідкі радіоактивні відходи містять радіоактивні ізотопи, що утворюються в результаті поділу компонентів ядерного палива та взаємодії іонізуючого випромінювання уранового палива з теплоносієм і домішками, що містяться в ньому, а також продукти активації [20]. До них зокрема відносяться: продукти поділу – ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr та продукти активації – ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{55}Fe . Радіонукліди знаходяться у вигляді простих і складних комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних часточок. Для ізоотопів Cs і Sr характерна іонна форма знаходження. Радіонукліди Co, Fe і Mn знаходяться переважно у формі органічних комплексних сполук з дезактивуючими лігандами (головним чином з етилендіамінтетраацетат натрію ($\text{Na}_2\text{-ЕДТА}$) і оксалат-іонами). При змішуванні всіх цих компонентів загальний солевміст до випарювання (у трапних водах) для АЕС с реакторами ВВЕР може досягати 5 - 15 г/дм³ [2].

Відомо, що за присутності органічних лігандів і їх комплексів коефіцієнт сорбційної очистки від радіонуклідів може знижуватись у 4 - 5 разів [20]. Саме наявність органічних комплексоутворювальних лігандів в РРВ призводить до необхідності при розробці технологічних схем очистки на перших стадіях переробки передбачити їх руйнування і цим виключити негативний їх вплив на подальші процеси очистки і отримати кінцевий продукт з низькими рівнями активності, достатніми для зняття з радіаційного контролю [21]. В цілому такий підхід відповідає загальній ідеї раціоналізації в сфері поводження з РАВ АЕС і нині реалізується на комплексах переробки РРВ кількох АЕС, зокрема, на Кольській та Ленінградській (РФ), Ловійса (Фінляндія), «Пакш» (Угорщина).

Розчини трапних вод мають високі значення рН = 11 - 13. За таких умов для руйнування комплексних сполук радіонуклідів і СПАР найбільш придатним способом вважається окиснювальний розклад. Одним з найбільш ефективних способів є окиснення озоном, який має більш високу окиснювальну здатність (окисний потенціал) відносно деяких інших окиснювачів: 2,07 V проти 1,77 V і 1,69 V для H_2O_2 і MnO_4^{2-} , відповідно [22].

Вибір методу озонування для деструктивного окиснення розчинів, що містять органічні сполуки, обумовлений наступними його перевагами [23]:

- ✓ озонування руйнує з достатньою швидкістю більшість органічних сполук, в тому числі і комплексоутворювальні ліганди;

- ✓ продукти деструкції, що утворюються при окисненні комплексонів, не погіршують параметри наступних процесів, тому озонування може використовуватися практично на будь-якій стадії технологічної схеми очищення розчинів без погіршення загальних її показників;

- ✓ продукти радикального характеру ($\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ та ін.), що утворюються у процесі саморозпаду озону і його взаємодії з молекулами води та луку (NaOH) мають потенціал окиснення вищий, ніж у озону (O_3), що зумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах;

- ✓ ступінь токсичності продуктів, що утворюються при окисненні комплексонів озоном, є значно нижчою, ніж у вихідних реагентів, що

надзвичайно важливо з точки зору забезпечення екологічної безпеки зберігання та подальшої дезактивації РРВ;

✓ озонування є практично безвідходним способом очищення та не потребує внесення додаткових забруднювальних компонентів в розчин;

✓ процеси озонування досить широко використовують у промисловості для водопідготовки та обробки стічних вод;

✓ озон ефективно окиснює органічні речовини в розчинах з підвищеним сольовим фоном.

У процесі озонування РРВ одночасно відбувається кілька фізико-хімічних перетворень. Має місце руйнування комплексів і органічних речовин, що «отруюють» сорбенти. У результаті руйнування комплексних сполук досліджувані радіонукліди переходять у форму, придатну до ефективної сорбції. У той же час, відбувається утворення твердої фази гідроксидів і оксидів перехідних металів, наявних у вихідних РРВ, на яких відбувається співосадження і адсорбція радіонуклідів ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{137}Cs та ^{90}Sr . Повнота окислення комплексів в значній мірі визначає ступінь вилучення радіонуклідів ^{60}Co та ^{54}Mn . Кількість осаду, що утворюється при озонуванні не перевищує 1%.

Випробування проведені авторами 2002 - 2003 років пілотної установки іонселективної очистки на АЕС у м. Обнінськ [24] показали, що при озонуванні кубових залишків АЕС відбувається практично повна деструкція органічних речовин (окиснюваність після озонування не перевищувала 50 мг О/дм³), та утворюється осад гідроксидів перехідних металів на якому практично повністю осаджується ^{54}Mn та частково осаджуються ^{137}Cs , ^{90}Sr та ^{60}Co .

1.5. Екологічна безпека процесів сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ

Одним з перспективних методів екологічно безпечного процесу дезактивації РРВ, є сорбційний метод з використанням іонообмінних смол або комплексу гранульованих селективних сорбентів, як природних так і штучних.

Складність дезактивації РРВ визначається наступними обставинами: по-перше, вони містять разом з радіонуклідами підвищені концентрації солей; по-друге, РРВ додатково забруднені нерозчинними у воді продуктами корозії апаратури (суспензії), нафтопродуктами, комплексоутворювачами, що ускладнює їх переробку [25]. Таким чином, РРВ не дезактивуються, а лише накопичуються в сховищах і в результаті зростає небезпека радіоактивного забруднення навколишнього середовища [24, 26]. Для сорбційної очистки РРВ перспективними є природні та модифіковані неорганічні сорбенти [27] в поєднанні з іншими методами попередньої їх обробки для деструкції органічних компонентів.

1.5.1. Сорбція як спосіб екологічно безпечної дезактивації РРВ

Сорбційні методи передбачають поглинання радіонуклідів твердою фазою по будь-якому механізму: адсорбція, іонний обмін, співкристалізація, оклюзія, адгезія і т.п. [2].

Сорбція, як правило, проводиться в динамічних або статичних умовах. Динамічна сорбція здійснюється шляхом безперервного фільтрування розчину, який очищується через шар сорбенту в насипних або наливних фільтрах. Статична сорбція виключає спрямований рух сорбенту і розчину, що очищується відносно один одного, а передбачає тимчасовий разовий контакт фаз при перемішуванні з подальшим їх поділом.

В якості сорбенту використовуються органічні і неорганічні матеріали природного і штучного походження.

Органічні речовини зазвичай піддаються попередній обробці з метою їх активації, в результаті чого отримують, наприклад, такі сорбенти, як сульфоване вугілля і бітум, активоване вугілля і т.п. Якість таких сорбентів, як правило, невисока.

Відзначена спроба використовувати бітум після його сульфування в якості сорбенту для очищення відходів [28]. Деякі позитивні сторони методу

(можливість, наприклад, мати простий метод утилізації) не переважають ряд істотних недоліків: невисока обмінна ємність (0,5 - 1,2 мг·екв/г), а також те, що об'єм затверділих продуктів більше, ніж при використанні іонообмінних смол [29].

1.5.2. Органічні сорбенти

Сорбенти, які позбавлені недоліків природних сорбентів, отримані синтезом органічних полімерів із заданими властивостями (вартість їх, однак, приблизно на порядок вище, ніж сульфовугілля).

У вітчизняній практиці для очищення РРВ застосовують в основному сорбенти такого роду: сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, сильноосновний аніоніт АВ-17-8 і слабоосновні аніоніти АН-31 і АН-2ФН в гранульованому вигляді. Зазвичай їх використовують в H^+ - і OH^- -формах [2].

Зазначені сорбенти характеризуються хорошими фільтруючими і кінетичними властивостями, хімічною стійкістю в концентрованих розчинах кислот і лугів [30] і досить високими ступенями очищення від радіонуклідів (наприклад, при очищенні від ^{137}Cs та ^{24}Na катіонітом КУ-2-8 вони досягають 100% [31]).

Оборотність іонообмінної гетерогенної реакції, з одного боку, дозволяє порівняно легко здійснювати регенерацію сорбенту, а з іншого – обумовлює створення умов для делокалізації, тобто вимивання радіонуклідів при зберіганні відпрацьованого сорбенту. Незважаючи на хорошу оборотність сорбції, на регенерацію потрібно 2 - 3^x кратний надлишок кислоти і луги, що призводить, насамперед, до збільшення обсягу вторинних відходів і подорожчання переробки. Сольова концентрація (засоленість) відходів, лімітуюча економічну доцільність застосування іонного обміну, становить близько 1 г/дм³.

Істотним недоліком іонообмінної сорбції на органічних синтетичних сорбентах є те, що радіонукліди в молекулярній та колоїдній формах з відходів не видаляються. Однак якщо у відходах, що очищуються містяться органічні

речовини з великими молекулами або колоїди, відбувається забивання ними пор іоніту і сорбція погіршується. Процес цей, як правило, незворотній і виводить сорбент з ладу [32] (практично всі РРВ містять в тій чи іншій мірі колоїдні і органічні речовини). Звідси випливає, що необхідна попередня підготовка відходів (коагуляція колоїдів, ультрафільтрація органіки, фільтрування на наливних фільтрах).

Синтетичні органічні сорбенти недостатньо стійкі до впливу випромінювання. Так, при дозі випромінювання вище 10^6 Гр відбувається їх руйнування, що обумовлює значне зменшення ємності [33]. Зазначені недоліки обмежують сферу застосування синтетичних органічних сорбентів переробкою низькоактивних відходів і деяких видів середньоактивних відходів, проте для них донині іонообмінне очищення є основним методом переробки [34-37].

При змішаному завантаженні катіоніту і аніоніту число елементарних актів іонування різко зростає, однак обмежується розміром зерен сорбенту [38]. Змішане завантаження практично усуває протиіонний ефект, що сприяє збільшенню ступеня очищення і дозволяє працювати при досить високій швидкості фільтрування (до 100 м/год) [39]. Застосування наливних фільтрів припускає використання сорбенту у вигляді порошку, який наливають на фільтруючий жорсткий каркас. Розвинена поверхня порошку сорбенту істотно покращує кінетику сорбції, дозволяє зменшити час контакту і практично повністю використовувати ємність сорбенту [40], який після відпрацювання віддаляється «шоковим» методом (протитечійним гідрударом).

Є відомості про те, що в іонообмінній великомасштабній технології впроваджується безперервне використання процесу з протитечійним рухом сорбенту і розчину, що очищується, в ході якого в одному або декількох апаратах здійснюються послідовно процеси сорбції, регенерації та промивки сорбенту. Відзначаються наступні переваги в порівнянні з фільтруванням через нерухомий шар сорбенту [41]: компактність установок, зменшення капітальних і експлуатаційних витрат, скорочення кількості регенератів і промивних вод, допустимість наявності суспензій, більш ефективне використання сорбентів.

Дані про промислові установки такого типу в області знешкодження РРВ поки відсутні. Протиточний іонообмінний апарат розроблений в Ок-Рідж (США) для вилучення урану з руд. Відзначається, що конструкція апарату дозволяє обробляти потоки з вмістом твердої фази до 8% за масою. За допомогою апарату виробляли також обробку відходів, що містять радіонукліди ^{90}Sr і ^{137}Cs . Результати дозволили рекомендувати процес для переробки низькоактивних відходів [42].

В даний час все більшу увагу практиків привертає впровадження в сорбційну технологію методів використання модифікованих сорбентів на хітиновій («Мікотон») і лігніновій («Фоліокс») органічних основах для селективного очищення РРВ (в основному від урану і трансуранових елементів). Сорбенти схожі за сорбційними властивостями, проте вартість сорбенту на основі гідролізного лігніну, віднесена до одиниці розчину, що переробляється, майже на порядок нижче хітинового, а технологія його застосування простіше. Тому розглядається детально лігніновий сорбент [43], який за своєю природою є органічним редокс-полімером з іонообмінними властивостями, комплексоутворюючими властивостями і високорозвиненою внутрішньою поверхнею. Сировиною для сорбенту є відходи гідролізних заводів (в Україні - Миколаївського, Запорізького і Верхньодніпровського), а також відходи виробництв, пов'язаних з переробкою рослинних матеріалів.

1.5.3. Неорганічні сорбенти

Загальні питання теорії і практики застосування неорганічних сорбентів (природних і штучних) для очищення радіоактивних відходів (РАВ) досить докладно розглянуті в роботах попередників [44-46].

Стабільний інтерес до неорганічних сорбентів викликаний такими їх особливостями, як селективність до окремих радіонуклідів (міцна фіксація сорбованих радіонуклідів, висока радіаційна стійкість).

Природні сорбенти доступні і дешеві. Висока ж вартість штучних неорганічних сорбентів певною мірою компенсується їх більшою ємністю і селективністю.

З природних мінералів хорошою сорбційною здатністю володіють алюмосилікати: глини та цеоліти. Вони, як правило, селективні до найбільш небезпечних токсичним радіонуклідам: ^{137}Cs та ^{90}Sr . Такими властивостями володіють мінерали: вермикуліт і кліноптилоліт [47], бентоніт [48], біотит [49] та ін. (По відношенню до цезію, наприклад, ємність кліноптилоліта становить 1,5 - 1,7 мг-екв/г, вермикуліту – 1,0 - 1,5 мг-екв/г) [34, 50].

В роботі [51] наведені дані, отримані при вивченні сорбційних властивостей основних природних сорбентів по відношенню до радіонуклідів.

Для підвищення ефективності використання природних сорбентів в технологічних процесах широко застосовуються різні види їх активації: кислотна, лужна, гідротермальних та ін. [52]. При використанні природних матеріалів для видалення радіонуклідів доцільна їх механохімічна активація, яка дозволяє поєднувати стадію готування сорбентів в порошкоподібному вигляді з активацією мінералів [53] і регулює зростання концентрації поверхнево-активних центрів різної природи (функціональна група Si-OH і Al-OH кислотного і основного типів, дитригонально кремнекисневих лунок на базальних гранях та ін.). Забезпечується поліпшення сорбційних характеристик мінералів по відношенню до радіонуклідів [54].

Для надання властивостей селективності природним неорганічним сорбентам по відношенню до певних радіонуклідів проводиться їх модифікація.

Так, для підвищення селективності кліноптилоліта по відношенню до іонів цезію та стронцію його поверхня може бути модифікована шляхом щеплення таких хімічних сполук, як хромат цирконію, сополімерів сурми і кремнію, а також фероціаніда п'ятивалентної сурми [55].

В роботі [55] встановлено, що хімічний склад розчину робить істотний вплив на селективність вилучення радіонуклідів.

Фероціаніди важких металів можуть бути використані в якості селективних сорбентів. За даними роботи [56] радіоактивний цезій сорбувався настільки міцно, що сорбент практично не можна було регенерувати.

На практиці фероціаніди як сорбенти можуть бути використані у вигляді суспензії в статичних і у вигляді гранул на носії в динамічних умовах. Дослідження сорбції ^{137}Cs ксерогелей різних металів показало, що вона збільшується у ряді $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Zr}^{4+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Nb}^{5+}$ [56].

Неорганічні сорбенти, як правило, не володіють необхідними для динамічних умов (найбільш вигідний режим) механічними і фільтраційними властивостями, тому часто їх доводиться застосовувати в статичних умовах [57] або в наливних фільтрах, де до них таких жорстких вимог не пред'являється [58].

Слід зазначити, що селективність деяких цеолітів до цезію помітно знижується в присутності іонів натрію і особливо амонію [59].

За даними [60] ведуться роботи, пов'язані з розробкою технології синтезу сферогранульованих гексаціанофератних іонітів для потреб АЕС і підприємств ядерно-паливного циклу (ЯЦП).

В роботі [60] наведені дані по випробуванню гранульованих механічно міцних перехідно-пористих сорбентів: «Термоксид-3А» (фосфат цирконію, отриманий хімічним модифікуванням гідратованого діоксиду цирконію), «Термоксид-3АБ» (гранульований фероціанід діоксиду цирконію), «Термоксид-213» (гранульований діоксид олова).

Продукти корозії, що містять гідратовані форми окислів важких металів (Fe, Mn, Ni, Co та ін.) також здатні сорбувати радіонукліди. Тому відділення суспензій може призвести до помітного очищення відходів від радіонуклідів. Так, на АЕС «Бібліс» (Німеччина) частину відходів обробляють фільтруванням (коефіцієнт очищення становить 2 - 10) [61]. Аналогічні результати отримані на АЕС «Атуча» (Аргентина) [62].

1.5.4. Біосорбенти

У процесі розвитку сорбційних технологій виникає потреба в скороченні кількості вторинних відходів, оскільки це є важливим показником циклу очистки РРВ та утилізації шламів.

Одним з видів сорбентів, перспективних з точки зору поставленої задачі, є, на думку авторів роботи [63], біосуспензії сорбуючих радіонукліди штамів мікроорганізмів.

Попередні дослідження, які показують існування мікроорганізмів, біомаса яких здатна сорбувати і утримувати при компактизації (сушці) ^{137}Cs , ^{90}Sr і ^{239}Pu , були проведені РНЦ «Курчатовський інститут» та Інститутом мікробіології РАН [64].

В роботі [65] відзначається можливість використання целюлолітичних грибів *Aspergillus niger* і *Trichoderma viride* для сорбції ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs . Відпрацьовану біомасу пропонується висушувати або спалювати.

Відомі мікроорганізми, здатні вилучати з розчинів уран та інші важкі метали [66].

Слід зазначити, що висока ступінь ущільнення біомаси можлива тільки у разі відносно невеликого загального солевмісту відходів. При високому солевмісті відходів ступінь ущільнення знижується, оскільки мікроорганізми як сорбент складного біохімічного складу здатні поряд з радіонуклідами сорбувати і стабільні домішки, в результаті чого кінцевий об'єм зольного залишку збільшується.

Отже, біомаса деяких мікроорганізмів може розглядатися як потенційний засіб для вилучення і концентрування радіонуклідів з РРВ, що дозволяє в деяких випадках зменшити обсяг останніх в тисячі разів.

На сьогоднішній день рівень відпрацювання біотехнологічного принципу очищення РРВ недостатній. Використання мікроорганізмів в якості біосорбентів знаходиться на стадії досліджень і на даний час не може конкурувати з добре вивченими і практично випробуваними сорбційними технологіями.

1.5.5. Місце сорбційних методів у схемах екологічно безпечної дезактивації РРВ

Екологічно безпечний процес сорбційного очищення РРВ може бути реалізований як в статичних, так і в динамічних умовах.

Найбільш поширений і ефективний варіант статичної сорбції – хімічне осадження. З області водопідготовки для очищення РРВ запозичені такі класичні методи хімічного осадження, як коагуляція і пом'якшення [2]. Перший метод призначається для виведення з розчинів колоїдів, другий – солей жорсткості. При цьому одночасно відбувається очищення від радіонуклідів, що знаходяться як в колоїдній, так і в молекулярній і іонній формах.

При коагуляції осад, що виділяється захоплює суспензії і колоїди, а також асоційовані на них радіонукліди. Особливо висока ефективність коагуляції при обробці відходів, що містять α -активні радіонукліди (^{239}Pu , ^{241}Am). Коефіцієнти очищення досягають 1000 і більше, наприклад при переробці низькоактивних відходів на заводі Уест-Веллі і в лабораторії Маунт (США) [67, 68].

Часто для виведення будь-яких конкретних радіонуклідів з відходів в них додають селективні сорбенти. В якості колекторів часто використовують солі заліза, гідроксиду магнію та марганцю. Можуть застосовуватися також гідроксиди титану [69], цирконію та хрому [70].

Застосування хімічного осадження в промислово розвинених країнах неухильно скорочується через підвищення вимог до вод, що скидаються, а також через тенденції використання замкнутої системи водопостачання [71, 72].

Ефективність коагуляції може бути істотно підвищена при використанні інтенсивно розроблених синтетичних флокулянтів. При розробці нових технологій очищення РРВ вона часто використовується як складова частина технологічного процесу (електрокоагуляція, гальванокоагуляція) [73, 74].

Удосконалення таких методів механічного виділення з рідини твердої фази, як фільтрування, ультрафільтрація, надалі дозволить проводити глибоке освітлення відходів без коагуляції [75-76].

Сорбція в динамічних умовах є одним з найбільш широко використовуваних технічних способів організації екологічно безпечного сорбційного процесу в технологічних системах вилучення радіоактивних ізотопів з розчинів. У насипних фільтрах застосовують сорбент у вигляді механічно міцного зернистого матеріалу. У наливних фільтрах завантаженням служить сорбент у вигляді порошку. Наливні фільтри є перспективнішими для переробки РРВ, де можна використовувати природні і штучні матеріали [77].

1.6. Моделювання кінетики процесів сорбції радіонуклідів

Моделювання кінетики сорбції радіонуклідів необхідне для кращого розуміння процесів, які відбуваються під час сорбції, визначення типів центрів сорбції, вибору найкращих природних та модифікованих мінеральних сорбентів, вибір найбільш адекватних та універсальних моделей для заданих умов, грає важливу роль у визначенні технологічних параметрів майбутньої схеми очищення РРВ. Моделі сорбції певним чином зв'язують концентрацію речовини у сорбованому стані та у розчині. Існують три принципові типи моделей, які описують рівновагу сорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінералів: емпіричні моделі; моделі іонного обміну; концептуальні моделі поверхневого комплексоутворення. Найбільш поширеними моделями сорбції є моделі поверхневого комплексоутворення, в теорії якого сорбція описується як хімічні реакції між функціональними групами на поверхні та розчиненими хімічними речовинами. Такий підхід дозволяє об'єднати моделі адсорбційних процесів з моделями рівноважного розподілу речовин у розчині [78].

Важливим є аналіз досвіду використання термодинамічного моделювання для вирішення завдань, пов'язаних з безпечним захороненням радіоактивних відходів. В Україні розроблено ряд підходів і моделей (моделі твердих розчинів для глини і цементів, сорбційні моделі, камерна модель та ін.), які можуть бути використані як для оцінки ефективності компонентів системи інженерних бар'єрів (СІБ), так і для оцінки геохімічної еволюції геологічного середовища.

Також відома доцільність використання термодинамічного моделювання для врахування фізико-хімічних взаємодій при аналізі безпеки сховищ РАВ та показано місце цього підходу в обґрунтуванні безпеки захоронення радіоактивних відходів [79]. Також доцільно використовувати математичні моделі для врахування фізико-хімічних взаємодій при дослідженні кінетики сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами.

Висновки до розділу 1

1. Проблема переробки рідких радіоактивних відходів в світі не вирішена по сьогоднішній день з початку експлуатації перших атомних електростанцій, а методи які використовують для їх знешкодження є недосконалими. Тому актуальним є розробка нових, більш ефективних методів дезактивації РРВ АЕС.

2. Існуюча технологія переробки РРВ на АЕС України шляхом глибокого упарювання є неефективною, оскільки її використання призводить до накопичення великої кількості радіоактивних відходів які не відповідають критеріям до довгострокового зберігання та захоронення.

3. Актуальною є проблема органічних компонентів РРВ, її вирішення потребує використання деструктивних методів розкладу органічних речовин (наприклад озоноліз), оскільки їх наявність суперечить критеріям до довгострокового зберігання і захоронення РАВ, крім того вони утруднюють сорбційне вилучення ^{60}Co та ^{54}Mn з РРВ.

4. Одним з перспективних методів вилучення радіонуклідів з РРВ є сорбція. Даний метод з використанням простих, доступних і дешевих природних та модифікованих сорбентів – алюмосилікатів (бентонітів, цеолітів) дозволяє вилучити радіонукліди з РРВ, зменшити об'єм відходів та перевести їх в стан, придатний до довгострокового зберігання чи захоронення.

5. Доцільно використовувати комп'ютерне математичне моделювання для врахування фізико-хімічних взаємодій при дослідженні кінетики сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

Головним об'єктом дослідження даної роботи є екологічна безпека процесів дезактивації рідких радіоактивних відходів атомних електростанцій (РРВ АЕС).

РРВ АЕС представляють собою сольові розчини, які забруднені продуктами поділу, радіонуклідами корозійного походження, різноманітними речовинами, що використовуються для підтримки фізико-хімічних властивостей і дезактивації обладнання, а спосіб їх тимчасового зберігання становить екологічну небезпеку [80].

Радіонукліди у водних розчинах можуть знаходитись у різноманітних формах, основні з них представлені нижче [81]:

- ✓ зависі твердих часток, емульсовані рідкі нафтопродукти (розміри 10^{-7} - 10^{-3} м);
- ✓ колоїдні частки, або міцели (10^{-8} м - 10^{-7} м);
- ✓ розчинені складні органічні речовини (молекули) і (або) поверхнево-активні речовини (10^{-9} м - 10^{-8} м);
- ✓ іони (10^{-10} м - 10^{-9} м).

В результаті очищення РРВ отримують очищену від радіонуклідів воду та концентрат (осади оксидів та гідроксидів металів, відпрацьовані сорбенти, тощо), що містить основну масу радіонуклідів.

Оскільки у більшості випадків РРВ мають складний хімічний склад і характеризуються різноманітністю форм радіонуклідів, то для їх очищення використовують не один спосіб очистки, а комбінацію процесів у певній послідовності для досягнення максимальної ефективності, при цьому основному процесу можуть передувати кілька підготовчих, спрямованих на усунення

небажаного впливу присутніх у РРВ домішок на вилучення радіоактивних речовин. Далі подана коротка характеристика методів, що можуть бути використані при очищенні РРВ [82, 83]:

Реагентна коагуляція – процес осадження домішок у розчині із осаджувачем (гідроксиди металів, нерозчинні солі) при змінні рН, електроокислюючого потенціалу або осадженні коагулянтами. Частковим випадком реагентної коагуляції є реагентне окиснення, коли в розчин, що очищується додається деякий окиснюючий реагент (наприклад перманганат калію або біхромат калію) з метою руйнування органічних домішок, які перешкоджають утворенню нерозчинних сполук, або зміни валентності багатозарядних катіонів, що сприяє утворенню нерозчинних форм.

Електрокоагуляція – процес осадження домішок разом із іонами, що утворюються при розчиненні аноду під час пропускання електричного струму.

Матеріалом для аноду зазвичай слугує залізо або алюміній, які після переходу у розчин в результаті анодного розчинення легко утворюють нерозчинні сполуки, що випадають в осад захоплюючи при цьому розчиненні радіонукліди.

Проста фільтрація – процес коли вода або РРВ проходить шар фільтруючого завантаження (пісок, подрібнений керамзит) або пористий матеріал. При простій фільтрації головним чином затримуються завислі частинки та емульсії внаслідок їх механічної затримки або адгезії до фільтруючого матеріалу. Недолік даного методу є утворення великої кількості вторинних радіоактивних відходів – фільтрувальних матеріалів.

Ультрафільтрація – процес очищення РРВ при якому відходи продавлюються через мембрану з розміром пор 0,01 - 1 мкм. Робочий тиск досягає 0,5 МПа. При ультрафільтрації практично повністю затримується зависі, колоїдні частки, емульсії, високомолекулярні сполуки.

Зворотній осмос – процес очищення РРВ, коли відходи продавлюються через зворотно осмотичну мембрану із розміром пор 0,001 - 0,01 мкм. Робочий

тиск може досягати 10 МПа. При зворотному осмосі затримуються практично всі домішки присутні у воді.

Електродіаліз – процес очищення РРВ, коли відходи пропускають між катіонообмінною і аніонообмінною мембранами, при цьому іони радіонуклідів під дією постійного електричного струму виводяться із розчину у концентраційні камери.

Сорбція – процес очищення РРВ, коли в результаті контакту відходів із сорбентом відбувається сорбційне вилучення (поглинання) радіонуклідів з розчину. Процес може відбуватися в статичних та динамічних умовах. При сорбції, в результаті взаємодії радіонуклідів з матеріалом сорбенту відбувається очищення води від забруднювачів. В сорбційних процесах очищення можуть використовуватись як сорбенти широкого спектру дії так і специфічні (селективні), які вилучають тільки певні речовини або певні радіонукліди. Всі сорбенти мають певну сорбційну ємність, після вичерпання якої їх необхідно регенерувати або замінювати на новий, а відпрацьований сорбент відправляти на іммобілізацію, довгострокове зберігання або захоронення.

Іонний обмін – частковий випадок сорбції, коли іони радіонуклідів, що знаходяться в розчині, еквівалентно обмінюються з нерадіоактивними іонами, що знаходяться в матриці іонообмінного матеріалу.

Упарювання – єдиний метод, який на даний час застосовується на Українських АЕС. Він дозволяє зменшити об'єми РРВ. Однак, внаслідок підвищення солемісту, спричиняє значні ускладнення для подальшої переробки і дезактивації високосольових розчинів (плавів), що містять радіонукліди.

Метод окиснення – дозволяє позбавитись органічних складових РРВ шляхом їх деструкції під дією окисників, наявність якої ускладнює дезактивацію відходів іонним методом [82, 83].

Отже, переробка РРВ надзвичайно складний та багатостадійний процес, пов'язаний з високими капітальними та експлуатаційними затратами. Тому в даній роботі вирішено використати комбінацію з двох методів, які можуть стати основою для розробки нової, більш ефективної схеми очищення РРВ:

1) деструкція органічних компонентів РРВ методом окиснення озоном (озоноліз); 2) вилучення радіонуклідів сорбційним методом з використанням природних та модифікованих сорбентів – алюмосилікатів (глин).

2.1.1. Радіонуклідний та речовинний склад РРВ, що утворюються в процесі експлуатації АЕС

У процесі експлуатації АЕС неминує утворення РРВ, що містять радіонукліди у кількостях, значно перевищуючих дозволені норми на їх викид у навколишнє природне середовище. За рівнем активності рідкі відходи відносяться до категорії середньо активних. Кількість РРВ, що утворюються на вітчизняних АЕС, перевищують відповідні показники західних АЕС у 10 і більше разів (табл. 2.1) [84]. Такі відходи потребують подальшої дезактивації та переведення в екологічно безпечний стан.

Таблиця 2.1

Кількість РРВ (кубовий залишок), що утворюються за 1 реактор/рік

Тип реактору	ВВЕР-440	ВВЕР-1000	РВПК-1000
Об'єм відходів, м ³	120 - 170	220 - 300	1000 - 1200

РРВ АЕС у вигляді кубових залишків є сольовими розчинами високої концентрації, забрудненими продуктами поділу, радіонуклідами корозійного походження, різними речовинами, що використовуються для підтримки водно-хімічного режиму та дезактивації устаткування. Основними макрокомпонентами РРВ є солі натрію та аніон-активні миючі засоби.

До складу рідких радіоактивних відходів залежно від походження входять:

- ✓ розчинені солі – 0,1 - 40,0 г/дм³;
- ✓ розчинені органічні речовини – 0,1 - 5,0 г/дм³;
- ✓ мікросуспензії і колоїди – 0,01 - 0,1 г/дм³;
- ✓ нафтопродукти – 0 - 1,0 г/дм³.

Таким чином, при величезній радіоактивності масовий вміст власне радіоіотопів мізерно малий – менше 0,001 г/дм³, тобто вони складають тисячні долі відсотка в загальній масі сухого залишку.

Дані про склад РРВ чотирьох українських АЕС представлені в табл. 2.2. Основний сольовий компонент відходів - нітрат натрію, присутні також оксалат, карбонат, фосфат, етилендіамінтетраацетат (ЕДТА), тетра(мета)борат, що утворюється при нейтралізації борної кислоти, сульфазол; мило, що потрапляє у відходи разом з розчинами від дезактивації приміщень і одягу; турбінне масло, що потрапляє у відходи з трапною водою машинного залу. Розчини спецпралень містять значну кількість поверхнево-активних (ПАР) і миючих речовин (сульфонол, триполіфосфат і т.п.), які утруднюють переробку РРВ [84].

Таблиця 2.2

Хімічний склад РРВ АЕС України

Показники	Масова концентрація, г/дм ³			
	РАЕС	ХАЕС	П-УАЕС	ЗАЕС
	ВВЕР-440	ВВЕР-1000	ВВЕР-1000	ВВЕР-1000
Na ⁺	145 - 172	181 - 212	112 - 137	65 - 83
Ca ²⁺	-	-	-	-
Fe ³⁺	0,001 - 0,002	-	-	0,04 - 0,08
NO ₃ ⁻	2,3 - 3,8	0,5 - 2,5	4,4 - 6,1	14 - 47
BO ₃ ³⁻	54 - 93	120 - 160	85 - 117	99 - 136
Cl ⁻	6 - 13	0,5 - 3,0	1,5 - 2,1	1,3 - 1,9
SO ₄ ²⁻	32 - 47	24 - 33	22 - 35	19 - 32
pH	10,6 - 12,8	11 - 13	11 - 12,9	10,8 - 11,4
P	1,2 - 1,31	1,25 - 1,4	1,11 - 1,27	1,19 - 1,25

Радіонуклідний склад РРВ практично ідентичний для всіх АЕС, а співвідношення їхніх активностей індивідуальне для кожної станції і залежить від особливостей технологічного режиму. РРВ підрозділяють на низькоактивні (до 370 кБк/дм³), середньоактивні (від 370 кБк/дм³ до 37 ГБк/дм³) і високоактивні (понад 37 ГБк/дм³).

Радіонукліди в розчинах кубових залишків знаходяться у вигляді простих і комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних частинок. Основними

радіонуклідами в кубових залишках є ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{54}Mn та ^{90}Sr . Для ізоотопів цезію характерна іонна форма знаходження. Радіонукліди кобальту і марганцю в кубових залишках знаходяться у формі комплексів із сполуками, які використовуються для дезактивації устаткування (етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА) і щавлева кислота). Перебування ^{60}Co і ^{54}Mn в комплексній, а тому нездатній до сорбції формі, визначає необхідність руйнування комплексів для вирішення проблеми вилучення цих радіонуклідів з розчинів [84].

2.1.2. Хімічний та мінералогічний склад бентонітів, їх застосування

Бентоніти – різновид вибілюючих глин, складаються в основному з мінералів групи монтморилоніту ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) або бейделіту ($\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \cdot (\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). До бентоніту входять також гідрослюда, каолініт, палигорськіт, цеоліти тощо. Бентоніт – пластичні глини високої якості. Колір бентоніту – від білого до ясно-зеленого і ясно-синього, іноді – кремовий, жовтий, червоний або коричневий [85]. Бентоніти повинні містити не менше 60% мінералів монтморилонітові групи, інші 40% домішок: гідрослюда, змішано-шарові утворення, каолініт, палигорськіт та ін. [86]. Бентоніт є доступним та дешевим матеріалом для використання в якості сорбенту, що зумовлює його економічну доцільність. Також бентоніт досить просто може бути модифікований для збільшення ступеню сорбції радіонуклідів, якості і надійності їх фіксації.

Досліджені сорбційні властивості бентонітових глин головним чином визначаються складом і кількісним вмістом їх породоутворюючих мінералів – смектитів. Специфіка смектитів полягає в їх високій фізико-хімічній активності, а також у лабільності їх міжшарового простору, що достатньо легко дозволяє модифікувати глини з метою поліпшення поглинаючих властивостей. Високі ємнісні і сорбційні властивості смектитів визначаються дуже великою дисперсністю і дефективністю структури, що збільшує ефект дисперсності за рахунок зростання кількості активних центрів [87].

За гранульованим складом основна маса бентонітів складається з дрібнопелітових частинок. Більш тонкодисперсні гідротермальні (62,3%), потім вулканогенно-осадові (56,9%), далі теригенно- і колоїдно-осадові (49,9%) і, нарешті, елювіальні (39,2%) бентоніти. Найбільш якісні бентоніти лужного та змішаного складу, в порівнянні з лужноземельними, містять в 1,5 рази більше колоїдних частинок. Бентоніти є трикомпонентною системою, що складається з мінерального скелета, води і повітря. Мінеральні частинки бентонітів займають лише частину обсягу (55 – 68%), решту обсягу становлять пори, заповнені водою, і невелика кількість (2%) повітря.

У середніх значеннях бентоніти характеризуються як середньопористі породи. Коефіцієнт пористості їх коливається в межах від 0,48 до 0,80, а у залізистих монтморилонітів до 1 в середньому становить 0,55. Відповідно змінюються і значення природної пористості.

Щільність бентонітів змінюється в середньому від 2,66 до 2,84 г/см³, що пов'язано із вмістом заліза [88].

Для бентонітів характерна підвищена пластичність. Вона обумовлюється головним чином переважанням в їх складі дрібнопелітових, в тому числі колоїдних частинок, а також специфікою породоутворюючого монтморилоніту. Набухаємість заснована на тому, що кристалічна решітка монтморилоніту виявляє здатність до розширення в присутності рідини.

Застосовують бентоніт у гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як природний адсорбент та наповнювач у ливарному виробництві, чорній металургії, харчовій промисловості, медицині і фармакології, сільському господарстві. Сорбційні властивості бентонітових глин широко використовуються для знебарвлення й очищення олій і жирів у харчовій, нафтовій, текстильній промисловості, для виготовлення ліків, очищення води, сорбції радіонуклідів, важких металів, пестицидів тощо.

На території України виявлено близько 110 родовищ і проявів бентонітових глин всіх генетичних типів. Родовища лужноземельних бентонітів розробляють у Черкаській та Закарпатській областях (Черкаське та Горбківське

родовища), відомі також на Донбасі, в Криму, Придністров'ї. Запаси Черкаського родовища бентонітів становлять 104,7 млн. т. Бентонітові глини Черкаського родовища успішно використовували для дезактивації зовнішніх і внутрішніх поверхонь будинків і споруд, які зазнали радіоактивного забруднення в результаті аварії на Чорнобильській АЕС [24, 78].

2.1.3. Хімічний та мінералогічний склад цеолітів, їх застосування

Цеоліти – це кристалічні алюмосилікати, аналогічні за складом до глинистих мінералів, але відрізняються чітко визначеною тривимірною нано- і мікропористою структурою [89]. Однією з характерних особливостей алюмосилікатів є особливе становище алюмінію в їх структурі [90]. Алюміній, кремній і кисень розташовані в постійній структурі $[\text{SiO}_4]$ і $[\text{AlO}_4]$ – тетраедричних ланок, які утворюють каркас з дрібними порами приблизний діаметр яких складає 0,1 – 2 нм.

Цеоліт являє собою матеріал з великим вмістом різних мінералів і мікроелементів (табл. 2.3) [91].

Таблиця 2.3

Відсотковий вміст різних мінералів і мікроелементів в цеоліті [91]

Компо- ненти	SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	K ₂ O+ Na ₂ O	F	As	Pb	Cu	P ₂ O ₅
%	71,5	13,1	0,9	0,2	2,1	1,07	5,03	0,025	0,0015	0,002	0,002	0,033

Загальна формула цеолітів: $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, де М – лужний або лужноземельний метал, n – ступінь його окиснення.

Усього в світі відомо близько 1000 крупних (з запасами понад 105 т.) родовищ цеолітів більш ніж в 40 країнах. В Україні розвідані у Карпатській складчастій області, окремі поклади – у Кримській складчастій області. Загальні

запаси цеолітвмісних туфів для відкритої розробки – 1 млрд. т. Державним балансом враховано 2 родовища цеолітів у Закарпатській області.

Використовують цеоліти в найрізноманітніших галузях промисловості і сільського господарства, а саме: при крекінгу нафти для розділення газових сумішей; для осушення газів і очищення природних вод; у виробництві полімерів; у хімічній промисловості – для вилучення з повітря кисню і азоту, необхідних для виробництва аміаку і аміачної селітри, для вилучення ізотопів стронцію і цезію з відходів атомної промисловості і т. ін.; в сільському господарстві – для підвищення родючості ґрунтів, збереження добрив від вимивання, затримки вологи, як добавка у корм тваринам (забезпечує високий приріст молодняку, підвищує несучість курей) тощо. Цеоліти отримали досить широке застосування як каталізатори багатьох процесів нафтохімії і нафтопереробки і як гетерогенні каталізатори. У аналітичній хімії використовуються цеоліт-модифіковані електроди; для виявлення газів; для розділових і концентраційних методів [92].

2.1.4. Хімічний та мінералогічний склад палигорськіту, його застосування

Палигорскіт – глинистий мінерал, водний силікат магнію ланцюжково-шаруватої будови. Хімічна формула:

1. за Є. Лазаренком: $Mg_{2,5}Al_2[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$ [93];
2. за «Fleischer's Glossary» (2004): $(Mg, Al)_2[Si_4O_{10}](OH) \cdot 4H_2O$ [94].

Пов'язаний безперервним ізоморфним рядом з сепіолітом. Al може ізоморфно замінятися на Fe^{3+} , Mg – на Fe^{2+} . Домішки CaO, Na_2O і K_2O .

Сингонія ромбічна, рідше моноклінна і триклінна. Спайність відсутня. Кристалічна структура перехідна від стрічкової до шаруватої. Утворює сплутано-волокнисті, землясті, губчасто-волокнисті, листуваті агрегати.

Густина 2,1 - 2,4. Твердість 2 - 3. Щільність складає 2000 - 2300 кг/м³. При нагріванні поступово втрачає воду. Колір білий з жовтуватим, буруватим або сірим відтінком. Блиск тьмянний, шовковистий до воскового. Просвічується до непрозорого. Крихкий. Має відбілювальну здатність, яка обумовлена адсорбційними і каталітичними властивостями. Утворюється в корах вивітрювання за рахунок магнезійних силікатів (наприклад, серпентину); поширений у доломіті, вапняках, мергелях, глинах і в ґрунтах пустель [95]. За кристалічною структурою – це проміжний тип між так званими стрічковими та шаровими силікатами. Агрегати палигорськіту мають зплутано-волокнисту та шкірясту будову, зустрічається у вигляді корок. Кристали палигорськіту моноклінної системи мають вигляд тонких волокон білого, світло-сірого, іноді розуватого або жовтуватого кольору. Як і монтморилоніт, палигорськіт відноситься до класу високодисперсних мінералів, що мають розвинену питому поверхню і здатність до катіонного обміну. На відміну від монтморилоніту, кристалохімічна будова палигорськіту зумовлює присутність в ньому цеолітних каналів, тобто порожнин у тілі кристалу, що дозволяє поглинати малорозмірні молекули таких речовин, як вода, аміак та ін. [96].

Поширення: Ловінобаня (Словаччина), р. Джіла, шт. Нью-Мексико, Аттапульгес і Куїнсі, шт. Джорджія, США; Поволжя, Урал (РФ). В Україні знайдений біля Коростеня, Сімферополя, Черкас (Черкаське родовище палигорськіту).

Розрізняють: 1) палигорськіт залізистий (різновид палигорськіту, який містить до 1% FeO); 2) палигорськіт залізний (різновид палигорськіту, який містить до 1% Fe₂O₃).

Палигорськіт використовується спільно з монтморилонітовими глинами в приготуванні бурових розчинів, як теплоізоляційний і звукоізоляційний матеріал, як сорбент і каталізатор у нафтохімічній, металургійній, атомній промисловості, а також при виробництві отрутохімікатів, добрив, наповнювачів у пігментах, фарбах, лаках і ін. [97].

2.2. Методи дослідження

В роботі використовували наступні методи дослідження:

1. β -спектрометричний метод – для визначення активності ^{137}Cs та ^{90}Sr в розчинах;
2. Метод атомно-абсорбційної спектроскопії – для визначення концентрації Co^{2+} та Mn^{2+} в розчинах;
3. Біхроматний метод визначення хімічного споживання кисню (ХСК) – для визначення загальної концентрації органічних речовин в розчинах;
4. Метод послідовного вилуговування – для визначення фізико-хімічних форм знаходження сорбованих радіонуклідів;
5. Потенціометричний метод – для визначення значень рН розчинів;
6. Метод електронної мікроскопії – для визначення структури, зовнішнього вигляду, хімічного складу вихідних зразків сорбентів;
7. Метод рентген-дифрактометрії – для визначення мінералогічного складу вихідних зразків сорбентів;
8. Дериватографічний метод – для визначення термічної стійкості вихідних зразків сорбентів;
9. Метод інфрачервоної спектроскопії – для визначення характеристик хімічних зв'язків та ступеню кристалічності вихідних зразків сорбентів.

2.2.1. Метод β -спектрометрії

Вміст ^{90}Sr та ^{137}Cs у водних розчинах можна вимірювати за допомогою бета-спектрометра. СЕБ-01/70 – спектрометр енергії бета-випромінювання для вимірювання активності бета-випромінюючих радіонуклідів в пробах об'єктів навколишнього середовища, продуктах харчування, воді, радіоактивних розчинах, в аерозольних фільтрах та інших зразках. Вимірювання проводяться у наступному порядку:

Підготовка проб до вимірювання

Підготовка проб виконується згідно рекомендаціям, викладеним у методиці «Інструкції і методичні вказівки з оцінки радіаційної ситуації на забрудненій території» [98].

Вимірювання активності ^{90}Sr в зразках необхідно проводити при досягненні радіоактивної рівноваги з дочірнім ізотопом ^{90}Y , яка досягається в пробах через 26 діб (10 періодів напіврозпаду ^{90}Y) після припинення природних обмінних процесів. Визначення ^{137}Cs проводиться за власним енергетичним піком і не потребує витримки проби.

Для проведення вимірювання підготовлену пробу розміщують в вимірювальну кювету – скляну чашку Петрі діаметром 70 мм. Пробу в твердому стані розрівнюють і ущільнюють таким чином, щоб висота шару не перевищувала глибину кювети. Для вимірювання активності радіонуклідів у рідкій пробі з розчину відбирають аліквоту (1 - 20 см³) та випарюють в вимірювальній скляній кюветі до сухого залишку. Далі вимірювальну кювету з пробую поміщують в β -спектрометр та визначають активність досліджуваних радіонуклідів.

Проведення вимірювань активності проби

Для проведення вимірювань проби необхідно виконували наступні дії:

- ✓ Провести калібрування за джерелом ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K .
- ✓ Кювету з пробую помістити на захист, після чого запустити програму АК-Win на вимірювання проби. Час одноразового вимірювання проби становить 30 хв - 2 год в залежності від активності проби.
- ✓ Замінити вимірювальну кювету під датчиком на калібрувальне джерело ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K і провести калібрування.
- ✓ Знову поставити вимірювальну кювету з даною пробую і провести повторний вимір проби протягом 30 хв - 2 год.

Для отримання результату з похибкою, що не перевищує 20%, необхідно повторювати цикл «калібрування-вимір» до досягнення сумарного часу вимірювання 1,5 - 2 год.

Після закінчення серії вимірювань результати обробки спектрограм статистично еквівалентні одному вимірюванню за сумарним часом експозиції проби. При дотриманні зазначеної послідовності дій число рівноточних повторних вимірювань не обмежується, тобто, фактично, сумарний час вимірювання даної проби може бути як завгодно великим [98].

2.2.2. Метод атомно-адсорбційної спектроскопії

Вміст Mn^{2+} та Co^{2+} у водних розчинах можна вимірювати за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115М1, який призначений для визначення концентрацій хімічних елементів у кормах, тканинах рослинного і тваринного походження, воді, ґрунті, повітрі, харчових продуктах та ін.

Джерелом резонансного випромінювання служить газорозрядна лампа з порожнистим катодом (ЛПК). На кожний елемент, що визначається, відповідає своя лампа з порожнистим катодом. Лампа є нерозбірною, заповненою інертним газом, скляною трубкою із кварцовим вихідним віконцем. Катод у вигляді полого циліндру виготовлений з чистого металу, концентрацію якого визначають. Анод у вигляді металічного стержня розміщують поряд з катодом і обидва електроди кладуть в скляний балон із скляним або кварцовим віконцем. Тиск у середині трубки – декілька мм.рт.ст. На електроди подається напруга від 80 до 200 В у залежності від матеріалу катоду та тиску газу. У трубці виникає тліючий розряд, який сконцентровується усередині катоду. При цьому відбувається випаровування матеріалу катоду та збудження його атомів до високого енергетичного рівня. Менш, ніж через 10 - 7 с збуджувані атоми повертаються до основного незбудженого стану, при цьому вони випромінюють світло відповідної довжини хвилі.

Роль полум'яного атомізатора зводиться до випаровування рідкої проби, розкладу молекул на вільні атоми та утворення в полум'ї горючої суміші шару, який поглинає. Температура полум'я залежить від виду горючої суміші: пропан – бутан – повітря (max 1920 °C), ацетилен – повітря (max 2300 °C).

Полум'я є універсальним та стабільним джерелом отримання вільних атомів. У полум'ї відбувається випаровування розчинника, розчинені речовини перетворюються в дрібні тверді частки, які далі плавляться й випаровуються. Атомна пара, що утворюється, містить суміш вільних атомів, іонів та молекул різних хімічних сполук.

Для кількісного аналізу речовини використовують атомно-абсорбційний спектрофотометр (в роботі використовували спектрометр типу С-115М1), що являє собою однопроменевий двоканальний прилад з полум'яним атомізатором (рис. 2.1).

Джерело світла (ЛПК) (1), випромінюючи лінійчатий спектр, який вміщує потрібну лінію хімічного елемента, що визначається, проходить через модулятор (2) та полум'яний атомізатор (3). Рідка проба в розпиленому вигляді поступає в полум'я атомізатора (3), де перетворюється в стан атомної пари, що поглинає світло відповідної довжини хвилі [99, 100].

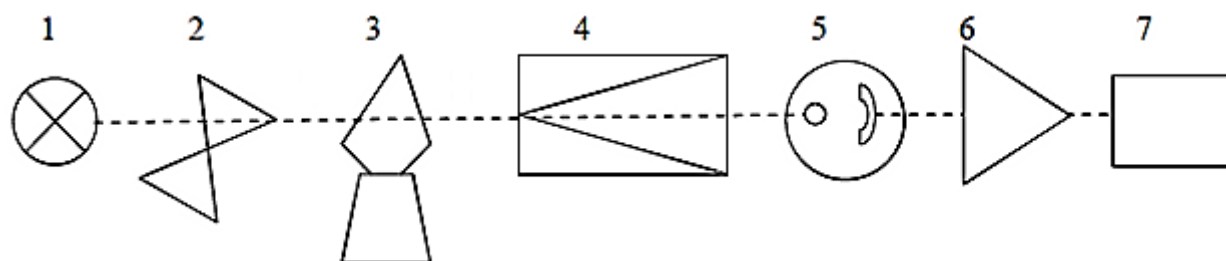


Рис. 2.1. Оптична схема атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1: 1 - джерело світла; 2 - модулятор; 3 - атомізатор; 4 - монохроматор; 5 - детектор; 6 - підсилювач; 7 - реєструючий пристрій.

Монохроматор (4) виділяє вузьку спектральну смугу (0,2 - 2 нм) резонансної довжини хвилі, в якій знаходиться вимірювальна лінія елемента, що визначається. Випромінювання резонансної довжини хвилі потрапляє на детектор (5), де світловий потік перетворюється в електричний сигнал, який підсилюється підсилювачем (6) та оброблюється пристроєм, що реєструє (7).

2.2.3. Метод біхроматного визначення хімічного споживання кисню

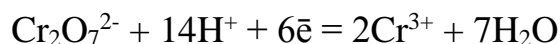
Хімічне споживання кисню (ХСК) - показник, що характеризує сумарний вміст органічних речовин у воді по кількості витраченого на окиснення хімічно зв'язаного кисню. ХСК є інтегральним (сумарним) показником та вважається одним з найбільш інформативних показників антропогенного забруднення вод. Цей показник використовується при контролі якості природних вод, дослідженні стічних вод, тощо. Результати визначення окиснюваності виражаються в міліграмах спожитого кисню на 1 дм³ води (мг О/дм³) [101].

Однак не всі органічні речовини рівною мірою беруть участь у реакції хімічного окиснювання. Тому завжди існує різниця між теоретично можливим і практичним значеннями ХСК. Теоретичним значенням ХСК ($X_{СК_{теор}}$) називають кількість кисню (або окиснювача в перерахуванні на кисень) у мг/дм³, необхідне для повного окиснювання органічних речовин, що містяться в пробі, тобто всіх здатних до окиснення елементів зі складу органічної сполуки.

Таким чином, ХСК характеризує загальна кількість відновників (органічних і неорганічних), що містяться у воді та реагують з сильними окиснювачами. В якості окиснювачів зазвичай використовують біхромат- і перманганат-аніони, і відповідно називаються основні методи визначення ХСК - біхроматний і перманганатний.

Біхроматна окиснюваність дозволяє одержати значення ХСК, найбільш наближене до $X_{СК_{теор}}$, тому визначення біхроматної окиснюваності є основним методом визначення ХСК. В умовах цього методу більшість органічних сполук окиснюються на 95% і більше, однак окиснюються не всі з'єднання (толуол, бензол, піридин, парафін й ін. практично не окисляються). Каталізатором окиснювання є сульфат срібла, що додається в аналітичну рецептуру для прискорення реакції й підвищення повноти окиснювання органічних речовин. Надлишок біхромату титрують розчином солі Морю. Реакцію проводять в 50% розчині сірчаної кислоти при кип'ятінні.

Біхромат при цьому відновлюється відповідно до рівняння:



Значення ХСК_{теор} (у мг кисню на 1 мг речовини) для різних сполук по даним наведені в табл. 2.4 [102].

Таблиця 2.4

Теоретичні значення ХСК для різних сполук

Сполука	ХСК _{теор} , мг О/дм ³	Сполука	ХСК _{теор} , мг О/дм ³
Щавлева кислота	0,18	ЕДТА	1,61
Синильна кислота	0,59	Масляна кислота	1,82
Гліколь	0,64	Етанол	2,09
Глюкоза	1,07	Додецилбензоат натрію	2,34
Оцтова кислота	1,07	Фенол	2,38
Сахароза	1,12	Бутанол	2,59

Біхроматна окиснюваність визначається методом титрування. Відповідно, надлишок біхромату калію після операції окиснювання титрують сіллю Мора в присутності індикатора, фероїну – комплекс 1,10-фенатроліну з сульфатом заліза (II), або N-фенілантранілової кислоти. При цьому катіон Fe²⁺ у титранті реагує з катіоном хрому:

Індикатор утворить інтенсивно пофарбоване з'єднання з Fe²⁺, і безбарвне - з Fe³⁺. Тому, коли відновлення Cr⁶⁺ до Cr³⁺ завершено, Fe²⁺ реагує з індикатором з утворенням фероїнового комплексу. Колір розчину чітко змінюється від синювато-зеленого до червоно-коричневого, що вказує момент закінчення титрування. Момент закінчення титрування може бути встановлений також потенціометричним методом.

Заважають при визначенні ХСК, у першу чергу, хлорид-аніони, що містяться в природних і стічних водах. Хлориди окиснюються до елементарного хлору, тому при вмісті в пробі в концентрації понад 300 мг/дм³ їхній вплив

усувають шляхом додавання сульфату ртуті (II) у кількості 22,2 мг HgSO_4 на 1 мг Cl^- . Утворюється малодисоційований хлорид ртуті (II) стійкий у присутності великої концентрації сірчаної кислоти й біхромату. Визначенню також заважають нітрити, для їхнього усунення в пробу вводять по 10 мг сульфамінової кислоти на 3 мг NO_2^- . При кип'ятінні розчину нітрит-аніони видаляються у вигляді азоту, а надлишок сульфамінової кислоти переходить у сульфат амонію. Крім хлоридів і нітритів, визначенню заважають сульфіди, сірководень і залізо (II). Всі зазначені з'єднання, при їхній присутності в пробі, можуть бути визначені індивідуально, і результат аналізу на окиснюваність у такому випадку зменшують на величину споживання кисню цими з'єднаннями. Зокрема, 1 мг H_2S відповідає 0,47 мг О; 1 мг NO_2^- – 0,35 мг О; 1 мг Fe^{2+} – 0,14 мг О [102].

2.2.4. Методика послідовного вилуговування радіонуклідів

Для визначення форм фіксації ^{90}Sr , ^{137}Cs , Co^{2+} та Mn^{2+} , сорбованих природними та модифікованими сорбентами використовували метод послідовного вилуговування, який застосовується для визначення вмісту форм знаходження природних радіонуклідів та мікроелементів у ґрунтах [103-109].

Визначення форм фіксації досліджуваних елементів проводилося шляхом послідовного вилуговування їх дистильованою водою, ацетатно-амонійним буферним розчином (рН=5), 0,1М розчином азотної кислоти. Типи сполук радіонуклідів, що вилучаються цими розчинами, наведені у табл. 2.5 [110].

Таблиця 2.5

Характеристика методу послідовного вилуговування [110]

Екстрагент	Сполуки, які переходять у розчин
Дистильована вода	Водорозчинні солі неорганічних кислот і органічні сполуки
1М ацетат амонію, (рН=5)	Легкорозчинні і легко обмінні сполуки (іонообмінні), карбонати
0,1М HNO_3	Сполуки, які неміцно адсорбовані оксидами заліза, алюмінію, глинистими мінералами і свіжеосаджені гідроксиди (кислоторозчинні)

Зразки природних та модифікованих сорбентів, які були використані для сорбції радіонуклідів з багатокомпонентних розчинів, промивали та заливали дистильованою водою у співвідношенні 1:100 та залишали у контакті на добу при періодичному перемішуванні. Після цього пробу відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка». Твердий залишок заливали ацетатно-амонійним буферним розчином у тому ж співвідношенні, що і для водної витяжки, та залишали на добу при періодичному перемішуванні. Далі пробу відфільтровували та заливали залишок 0,1М розчином азотної кислоти. Через добу розчин відфільтровували. Приготування усіх витяжок здійснювалося в поліетиленовому посуді. У фільтратах визначали активність ізотопів ^{90}Sr , ^{137}Cs методом β -спектрометрії та концентрацію катіонів Co^{2+} , Mn^{2+} методом атомно-адсорбційної спектроскопії.

До водорозчинних форм фіксації відносились частка активності радіонуклідів, концентрації досліджуваних катіонів які вилуговувалися дистильованою водою. До іонообмінних (обмінних) форм фіксації радіонуклідів відносились елементи, що вилуговувалися ацетатно-амонійним буферним розчином. Ці дві форми пов'язані між собою обмінним коефіцієнтом розподілу i , згідно з концепцією формоутворення, в сумі складають мобільну форму, схильну до водної міграції [105, 111, 112, 113]. До кислоторозчинних форм відносились сполуки радіонуклідів, які вилуговувались 0,1М розчином азотної кислоти. Радіонукліди, які не вилучились цими трьома розчинниками представляли фіксовану форму. До фіксованих форм належать радіонукліди, включені у кристалічну ґратку мінералів, необмінно зв'язані з нерозчинною у воді речовиною [110, 114, 115, 116].

2.2.5. Потенціометричний метод

Потенціометрія – метод визначення концентрації іонів у розчинах, що ґрунтується на вимірюванні електродних потенціалів. До схеми потенціометричного вимірювання входять індикаторний електрод, електрод

порівняння та прилад, що вимірює значення потенціалів. Як індикаторні електроди застосовують іонселективні електроди, потенціали яких залежать від активності відповідних іонів. Найбільш відомим з них є скляний електрод, який за будовою являє собою скляну кульку, виготовлену з електродного скла. Кулька заповнена розчином кислоти з відомою концентрацією іонів H^+ , в якому знаходиться контактний платиновий півелемент. Потенціал скляного електроду залежить від рН середовища, в яке він занурений:

$$e = e^0 - 0,059 \text{ рН}$$

Під час потенціометричних визначень індикаторний електрод з'єднують з електродом порівняння (електродом II-го роду) і вимірюють різницю потенціалів за допомогою мілівольтметрів. Знаючи потенціал електроду порівняння знаходять значення потенціалу індикаторного електроду і, користуючись рівнянням Нернста розраховують концентрацію іонів. Звичайно для вимірювань застосовують іонометри, які дозволяють безпосередньо вимірювати концентрацію іонів в розчині [117].

2.2.6. Метод скануючої електронної мікроскопії

Скануюча електронна мікроскопія (англ. Scanning Electron Microscopy (SEM)) – метод дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення».

Цей метод, винайдений в 1950-х роках, дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з роздільною здатністю до кількох нанометрів. Зображення, які отримують в скануючому електронному мікроскопі, виглядають трьохвимірними і зручними для вивчення структури поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про елементний склад поверхні.

Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа показано на рис. 2.2 [118].

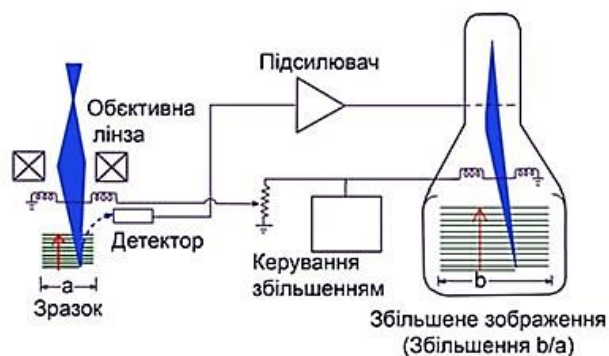


Рис. 2.2. Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа

Сфокусований електронний промінь пробігає прямокутну ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах променів. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. Крім вторинних та пружно-відбитих променів аналізуються ще інші сигнали від інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопа.

В залежності від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим вторинних електронів, режим відбитих електронів, режим катодолюмінісценції і т.д. (рис. 2.3) [118].

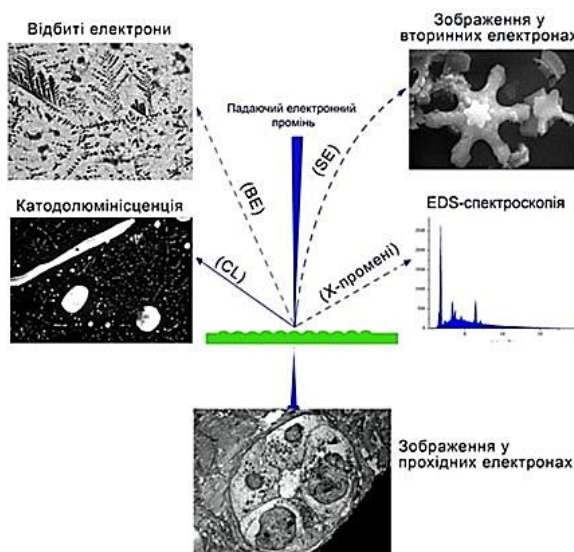


Рис. 2.3. Режими сигналів у скануючому електронному мікроскопі

1. Вторинні електрони (secondary electrons, SE) за своєю природою є низько-енергетичними (< 50 eV), виходять з приповерхневого шару зразка товщиною до 10 нм під дією падаючого високоенергетичного електронного променя (2 - 30 keV). Інтенсивність емітованих вторинних електронів залежить від хімічного складу поверхні і від морфології (будови і структури) поверхні.

2. Пружно-відбиті електрони (back-scattered, BE) є відбитими від поверхні електрони, мають приблизно таку ж енергію що і падаючі електрони. Порівняно з вторинними пружно-відбиті електрони дозволяють отримати інформацію про більш глибокі шари зразка (до кількох мікрометрів). Пружно-відбиті електрони дозволяють отримувати контрастну картину композиційного складу (середнього атомного номера) та топографічне зображення. Ці зображення одержують при допомозі спеціальних детекторів та методик.

3. Явище катодолюмінісценції теж можна досліджувати в скануючій електронній мікроскопії, оскільки в певного класу матеріалів виникає свічення у видимій області під дією падаючого електронного променя. Катодолюмінісценція особливо є ефективною при дослідженнях люмінесцентних матеріалів.

4. Мікрозонд, або рентгеноспектральний мікроаналіз – метод визначення елементного складу області поверхні речовини. Суть методу полягає у якісному та кількісному аналізу спектрів рентгенівського випромінювання речовини внаслідок бомбардування останньої електронним променем (зондом) електронного скануючого мікроскопа, реєструючи характеристичне та гальмівне рентгенівське випромінювання. Це можуть бути як якісні так і кількісні вимірювання з реєстрацією домішок з чутливістю 0,1 - 0,01% по масі. Абсолютна чутливість лежить в межах 10^{-12} - 10^{-16} г при контролі локальних областей розміром 1 - 2 мкм. Спектрометри рентгенівського випромінювання поділяються на 1) прилади з дисперсією по довжинах хвиль і 2) прилади з дисперсією по енергії (рис. 2.4) [118]. В енергодисперсійному аналізаторі використовують напівпровідникові твердотільні детектори. Вони реєструють кількість квантів випромінювання і їх енергію.

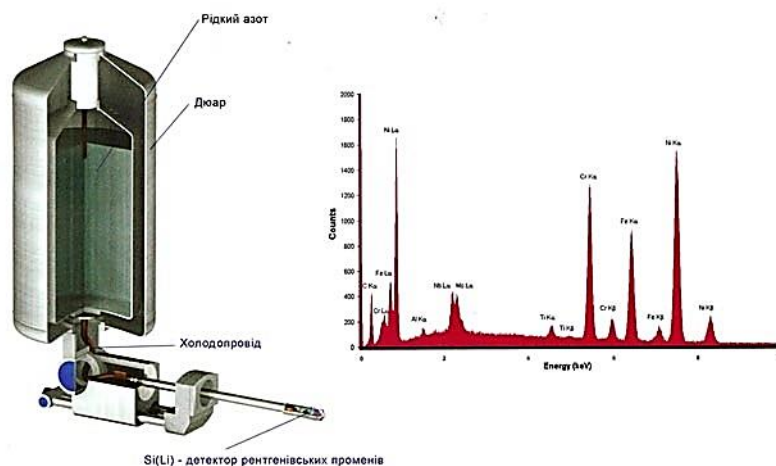


Рис. 2.4. Конструкція типового твердотільного енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора та енергетичний спектр рентгенівського випромінювання

2.2.7. Рентген-дифрактометричний метод

Рентгенографічний фазовий аналіз – метод дослідження мінерального (фазового) складу гірських порід, руд і продуктів їх технологічної переробки на основі рентгенівських дифракційних методів. Розрізняють якісний і кількісний рентгенографічний фазовий аналіз. Якісний аналіз передбачає виявлення і діагностику всіх розкристалізованих фаз проби і базується на тому, що дифракційна картина багатозазної проби є суперпозицією дифракційних картин всіх фаз проби. Кількісний фазовий аналіз передбачає визначення вмісту всіх виявлених і діагностованих фаз і базується на пропорційності інтенсивності кожної фази суміші її вмісту в породі, руді. Похибка кількісного аналізу 5 - 10%. Рентгенографічний фазовий аналіз використовують при геолого-розвідувальних роботах [95, 119].

Метод порошкової дифракції – метод дослідження структурних характеристик матеріалу за допомогою дифракції рентгенівських променів, нейтронів, або дифракції електронів на порошок чи полікристалічному зразку досліджуваного матеріалу. Результатом проведеного експерименту є залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання від кута відбиття.

У полікристалічному порошку орієнтація полікристалів усереднено однакова в усіх напрямках. Внаслідок цього на відміну від методу монокристалу, де дослідження ведеться у трьох напрямках оберненої ґратки у методу порошку достатньо проєкції дифракції лише у одному напрямку. Тривимірний простір можна описати трьома осями x^* , y^* та z^* або у сферичних координатах q , φ^* , χ^* . У порошковій дифракції інтенсивність дифрагованих відбиттів є гомогенною (майже однаковою) вздовж φ^* та χ^* і лише напрям q залишається важливим для вимірів. На практиці важливим є також обертання зразка для запобігання впливу його текстурованості і досягнення доброї статистики усіх напрямків орієнтації.

При детектуванні дифрагованих променів на плоский детектор, обертання зразка приводить до вузьких дифракційних кіл навколо пучка первинного випромінювання на відміну від точкових відбиттів дифракції монокристалу, знятих методом Лауе (рис. 2.5). Кут між первинним променем та колом на детекторі, тобто дифрагованим рефлексом у кристалографії позначають 2θ (або θ). За правилом Брегга кожне коло відповідає частковому вектору оберненої ґратки G у зразку. Звідси вектор дифракції (відбиття):

$$G = q = 2k \sin(\theta) = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$$

Дані проведеного експерименту представляють як дифрактограму — залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання від кута відбиття 2θ чи вектору відбиття q . Остання змінна зручніша, оскільки не залежна від довжини випромінювання λ .

Поява синхротронного джерела випромінювання значно розширила вибір довжини хвилі. З метою полегшення порівняння даних, отриманих з різними довжинами хвиль використовують q .

Прилад для проведення вимірювань методом порошкової дифракції називається Порошковий дифрактометр [120].

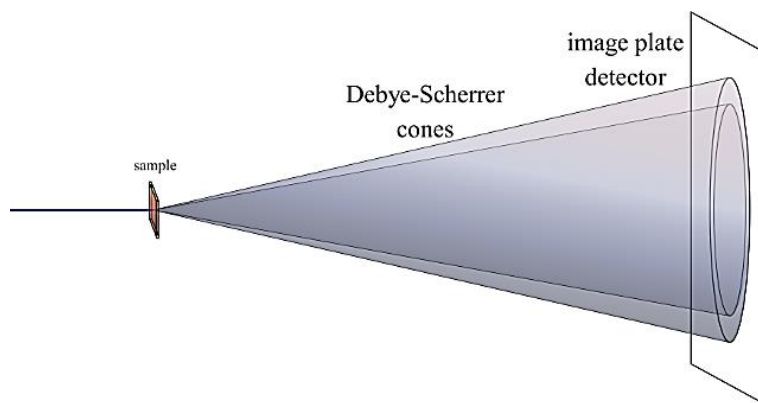


Рис. 2.5. Схема установки двовимірної дифракції з плоским детектором

2.2.8. Дериватографічний метод

Дериватографія – комплексний метод дослідження хімічних та фізико-хімічних процесів, властивостей речовини, мінералів в умовах програмованої зміни температури. Однією з її функцій є визначення кількості води і гідроксидів у мінералах. Крім того, дериватографія дає можливість встановити структуру тонких водних плівок на мінералі, зокрема, на вугіллі [121]

Дериватографія оснований на поєднанні диференціального термічного аналізу (ДТА) з фізичними або фізико-хімічними методами, наприклад, з термогравіметриєю, дилатометрією, мас-спектрометриєю та еманційним термічним аналізом.

Поряд з перетвореннями речовини, які відбуваються під дією теплового ефекту, реєструють зміну маси зразка (рідкого або твердого).

Прилад, що реєструє термічні і термогравіметричні зміни, називається дериватографом [122, 123, 124].

2.2.9. Метод інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія, (ІЧ спектроскопія) – різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра

(хвильове число 14000 см^{-1}) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см^{-1}).

ІЧ спектри виникають при поглинанні ІЧ випромінення на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області ($400\text{ см}^{-1} - 4000\text{ см}^{-1}$).

Найпоширенішим способом підготовки зразків для інфрачервоної спектроскопії є пресування зразку в таблетку з KBr. На основі ІЧ спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини. Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх її агрегатних станах.

Інфрачервона спектроскопія відбивання використовується при дослідженні твердих тіл, особливо монокристалів. Для зразків із сильним поглинанням і поверхневих сполук розроблений так званий метод порушеного повного внутрішнього відбиття. Інфрачервона спектроскопія застосовується для виявлення і оцінки фаз, вміст яких у руді та гірських породах перевищує 1 - 5%. Вона – джерело інформації для вирішення таких питань кристалохімії, як будова складних комплексних аніонів, ізоморфних заміщень у мінералах тощо. Успішно використовується ІЧ спектроскопія для вивчення флотаційних реагентів, міжфазної зони «адгезив-субстрат», ідентифікації і кількісних вимірювань промислових забруднень, аналізу в польових умовах, вивчення реакцій в атмосфері та ін.

Принцип методу.

Головні характеристики ІЧ-випромінювання

ІЧ-спектроскопія базується на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул. Інфрачервоне випромінювання є електромагнітною хвилею та характеризується довжиною хвилі λ , частотою ν і хвильовим числом $\tilde{\nu}$, які пов'язані наступною залежністю:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda}$$

де c – швидкість світла, а n – показник заломлення середовища [125].

У спектроскопії поглинання, частковим випадком якої є ІЧ-спектроскопія, відбувається поглинання молекулами фотонів певної енергії, яка пов'язана з частотою електромагнітної хвилі через сталу Планка:

$$E_p = h\nu$$

При поглинанні фотона відбувається збудження – збільшення енергії молекули: вона переходить із основного коливального стану E_1 в деякий збуджений коливальний стан E_2 так, що енергетична різниця між цими рівнями дорівнює енергії фотона [125].

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Енергія поглинутого інфрачервоного випромінювання витрачається на збудження коливальних переходів для речовин у конденсованому стані. Для газів поглинання кванта ІЧ-випромінювання викликає коливальні й обертальні переходи [125].

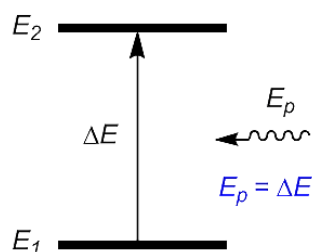


Рис. 2.6. Поглинання електромагнітного випромінювання

Характеристичні коливання. Багатоатомні молекули мають $3n - 6$ (5) нормальних коливань, і в кожному такому коливанні беруть участь не пари атомів при одному зв'язку, а в тій чи іншій мірі всі n атомів молекули. Однак було експериментально встановлено, що для коливань деяких функціональних груп внесок «сторонніх» атомів і зв'язків достатньо малий, тому незалежно від оточення ці функціональні групи поглинають в обмеженому інтервалі частот. Цей факт дозволив шляхом порівняння багатьох спектрів співвідносити наявність у молекулі характерних фрагментів зі спостережуваними смугами поглинання. Такі смуги отримали назву групових, або характеристичних. За ними можна швидко й однозначно підтвердити наявність або відсутність у молекулі відповідних фрагментів [126].

Виникнення характеристичних коливань може відбуватися з двох причин [126]: 1) якщо характеристичне коливання стосується легкого атома, зв'язаного з важким, то практично увесь рух зосереджено саме на ньому, і вплив решти молекули на нього досить слабкий; 2) коливання, що стосуються атомів дуже близької маси (наприклад, $C=O$, $C\equiv N$), слабо взаємодіють з коливаннями інших частин молекули.

Існують також менш визначені характеристичні коливання, які спостерігаються у порівняно ширшому інтервалі частот. Однак їхнє розташування у спектрі можна пояснити масою атомів, резонансом або електронними ефектами в молекулі [126].

Поглинання випромінювання. Зазвичай в експерименті прилад випромінює одночасно всі довжини хвиль інфрачервоного випромінювання, включаючи ближню ІЧ-область ($14000 - 4000 \text{ см}^{-1}$), середню ІЧ-область ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) та дальню ІЧ-область ($400 - 10 \text{ см}^{-1}$). Поглинання випромінювання речовиною кількісно описується законом Бугера – Ламберта – Бера, а спектр отримується при побудові залежності пропускання (T , англ. transmittance, %) чи оптичної густини (D , англ. optical density) від довжини хвилі (частоти, хвильового числа) [125].

Для того, щоб відбулося поглинання випромінювання, необхідне виконання двох умов. По-перше, поглинаються лише хвилі такої частоти, яка дорівнює частоті того чи іншого коливання молекули. По-друге, коливання повинно викликати зміну дипольного моменту молекули. Через це молекули, що не мають дипольного моменту (наприклад, H_2 , N_2 , O_2 , а також солі без ковалентних зв'язків і метали), не поглинають інфрачервоне випромінювання. Інтенсивність смуг в ІЧ-спектрі пропорційна до квадрата зміни дипольного моменту [125, 127].

Висновки до розділу 2

1. На атомних станціях України накопичено величезну кількість радіоактивних відходів, а сучасна схема їх переробки шляхом глибокого упарювання є недосконалою. Продукти такої переробки займають великий об'єм, зберігаються в сховищах тимчасового типу та не відповідають критеріям екологічної безпеки до довгострокового зберігання чи захоронення, відтак процес переробки РРВ АЕС потребує розробки нової, більш ефективної схеми з використанням альтернативних методів.

2. З відомих з літературних джерел методів екологічно безпечної дезактивації РРВ АЕС для даної роботи за основу обрано поєднання двох методів: обробка озоном (озоноліз) з метою деструкції органічних компонентів РРВ та вилучення радіонуклідів сорбційним методом з використанням природних та модифікованих сорбентів – алюмосилікатів (глин).

3. Хімічний та мінералогічний склад, сорбційні властивості та досвід використання природних сорбентів – бентонітів, цеолітів та палигорськіту, описаний в літературних джерелах, робить дані сорбенти перспективними з точки зору їх використання для екологічно безпечного вилучення радіонуклідів з РРВ, а їх модифікація потенційно здатна покращити їх сорбційні властивості.

4. Для визначення концентрації досліджуваних компонентів РРВ обрано наступні методи дослідження: органічних компонентів – біхроматний метод

визначення ХСК; металів Co^{2+} та Mn^{2+} – метод атомно-адсорбційної спектроскопії; активності радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr – метод β -спектрометрії; визначення значення рН розчину – потенціометричний метод.

5. Для визначення фізико-хімічних форм знаходження сорбованих радіонуклідів, міцності їх зв'язків із сорбентом обрано метод послідовного вилуговування трьома розчинниками: дистильованою водою, ацетатно-амонійним буферним розчином (рН = 5) та 0,1Н розчином азотної кислоти.

6. Для визначення важливих характеристик вихідних зразків природних та модифікованих сорбентів обрано: зовнішнього вигляду поверхні та хімічного складу – метод скануючої електронної мікроскопії з мікрозондом (СЕМ/ЕДС); визначення мінералогічного складу – рентген-дифрактометричний метод; визначення термічної стійкості – дериватографічний метод; визначення характеру молекулярних зв'язків в структурі сорбенту – метод інфрачервоної спектроскопії.

РОЗДІЛ 3 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ ДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ РРВ ОЗОНОМ

У кубових залишках РРВ радіонукліди кобальту і марганцю перебувають у формі комплексів із сполуками, які широко використовуються для дезактивації обладнання, тому вилучення цих радіонуклідів із розчину значно утруднено. Такими сполуками є органічні комплексоутворювачі: етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) і щавлева кислота, а також синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР). Для вирішення проблеми екологічно безпечного вилучення ^{60}Co та ^{54}Mn з РРВ постає необхідність руйнування вищевказаних комплексів та органічних речовин.

Розчини не упарених РРВ у більшості випадків мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} = 8 - 13$). За таких умов для руйнування комплексних сполук радіонуклідів найбільш придатними способами є перманганатне, електрохімічне окиснення та озонування. Недоліками перманганатного окиснення є утворення великої кількості осаду та недостатня ефективність очищення розчинів від кобальту; електрохімічного окиснення - неминуче виділення водню, недостатній ресурс електродів та необхідність їх очищення від відкладів корозії. Для всіх перерахованих вище окиснювачів характерний високий окислювальний потенціал у лужному середовищі [2].

Використання озонування для деструкції органічних компонентів РРВ має такі переваги в порівнянні з вищевказаними методами [128]:

- ✓ при озонуванні з достатньою швидкістю руйнуються органічні сполуки (в тому числі і комплексоутворювачі);
- ✓ озонування може використовуватись практично на будь якій стадії очищення РРВ без зменшення ефективності деструкції;

✓ озон – один з небагатьох окиснювачів, який бере участь у природних хімічних та біохімічних процесах, що зумовлює його сумісність (до певних концентрацій) з навколишнім природним середовищем;

✓ токсичність продуктів окиснення озоном комплексоутворювачів значно нижчий від вихідних сполук;

✓ в процесі обробки озоном не утворюються вторинні забруднювачі розчинів РРВ, оскільки озон синтезують із кисню повітря і продуктом його розпаду також є кисень;

✓ отримання озону безпосередньо в процесі обробки розчинів усуває необхідність в зберіганні великих кількостей реагентів для обробки розчинів РРВ, що очищуються, а також забезпечує швидке усунення аварійної ситуації пов'язаної із потраплянням озону в зовнішнє середовище, шляхом відключення генератору озону;

✓ радикали, зокрема $\bullet\text{OH}$ - радикал, що утворюються при саморозкладі озону і його взаємодії з водою, мають більший окиснювальний потенціал – це зумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах.

Озонування широко використовують в процесах водопідготовки та обробки стічних вод, на сьогодні промислово налагоджено випуск обладнання для озонування продуктивністю від 1 г до 15 кг озону на годину.

Випробування проведені авторами [129] 2002 - 2003 р.р. пілотної установки іонселективної очистки на Кольській АЕС в м. Обнінськ показали, що при озонуванні кубових залишків РРВ відбувається практично повна деструкція органічних речовин (окиснюваність після озонування не перевищувала 50 мг О/дм³), та утворюється осад гідроксидів перехідних металів на якому практично повністю осаджується радіонуклід ⁵⁴Mn.

В процесі озонування не упарених РРВ паралельно відбувається кілька фізико-хімічних процесів [128]: руйнування комплексоутворювачів та інших органічних речовин; утворення твердої фази гідроксидів та оксидів перехідних металів (Fe, Ni, Cr та інші), що були присутніми у вихідному кубовому залишку. В результаті руйнування комплексоутворювачів радіонукліди ⁶⁰Co та ⁵⁴Mn

переходять в іонну форму і в подальшому можуть бути вилучені з розчину сорбентами. В той же час, на поверхні утворених осадів відбувається фіксація радіонуклідів кобальту та марганцю за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Ступінь вилучення радіонуклідів ^{60}Co та ^{54}Mn значною мірою визначається повнотою окиснення комплексоутворювачів. Кількість осаду, що утворюється при озонуванні не перевищує 5% від загальної маси РРВ.

3.1. Методика експериментальних досліджень

Основними органічними комплексоутворювачами в складі РРВ, які ускладнюють вилучення радіонуклідів та порушують критерії екологічної безпеки зберігання даного типу відходів є ЕДТА та щавлева кислота. В даній роботі було експериментально досліджено ступінь деструкції кожної з зазначених речовин при озонуванні, а також їх деструкцію в складі модельного розчину не упарених РРВ.

При дослідженні деструкції окремих органічних складових РРВ використовували 0,01N розчини ЕДТА та щавлевої кислоти.

Таблиця 3.1

Склад вихідного модельного розчину РРВ

Макро-компонент	*Концентрація, мг/дм ³	Мікро-компонент	Концентрація, мг/дм ³	Радіонуклід	Активність, Бк/дм ³
BO_3^{3-}	1500	Co^{2+}	36,5	^{40}K	550
Na^+	4600	Mn^{2+}	8,5	^{90}Sr	32000
K^+	1000	Sr^{2+}	45	^{137}Cs	34500
Cl^-	3500	Cs^+	36	<p>pH розчину = 11,5 t = 60 °C Солевміст = 17,6 г/дм³</p>	
NO_3^{3-}	1600	Ca^{2+}	0,8		
SO_4^{2-}	4000	Fe^{3+}	0,7		
P	120	*EDTA	100		
СПАР	350	* $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	40		

* - дані отримані розрахунковим методом

Склад модельного розчину не упарених РРВ (табл. 3.1) було розраховано виходячи з даних по складу не упарених РРВ чотирьох АЕС України з реакторами типу ВВЕР-1000 [2]: розчинні солі - близько 10 - 15 г/дм³; ЕДТА – 100 мг/дм³; щавлева кислота – 40 мг/дм³; стабільний Sr²⁺ – 45 мг/дм³; стабільний Cs⁺ – 36 мг/дм³; Co²⁺ – 36,5 мг/дм³; Mn²⁺ – 8,5 мг/дм³ [129]. Також до розчину було внесено фосфати та синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) – порошок для дезактивації лабораторного обладнання та посуду – «Захист» та побутовий пральний порошок «Лотос-М». Ці речовини містяться в РРВ у великих кількостях. Нафтопродукти до модельного розчину не вносилися.

Експеримент з дослідження окиснення органічних компонентів РРВ проводився з використанням методу озонування за наступною схемою (рис. 3.1): озон отримували в генераторі озону «Крозон 2001» OZP-6Y з продуктивністю роботи 2,5 г O₃/год та подавали озono-повітряну суміш з об'ємом повітряного потоку 1,2 м³/год в колонку діаметром 3,5 см та висотою 31 см знизу через диспергатор. В колонку заливали 100 см³ аналізованої проби та пропускали озон певну кількість часу. Після проведення озонування досліджувані розчини переносились у конічні колби об'ємом 250 см³, де вони самочинно охолоджувалися до кімнатної температури. Після цього проводилось визначення кінцевого значення рН за допомогою рН метра рН-160МИ та хімічного споживання кисню (ХСК) за методом визначення біхроматної окиснюваності. Оскільки досліджуваний процес гетерогенний, досліди проводили з використанням інертної зернистої загрузки, що дозволяє збільшити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ шляхом збільшення площі поверхні контакту фаз аналізованої рідини та озono-повітряної суміші, а також для покращення перемішування в системі. Для кожної тривалості озонування проводили окремий дослід зі всіма вище вказаними діями.

За опублікованими даними Б.Г. Єршова та П.А. Морозова [128, 130], збільшення температури сприяє дисоціації ряду речовин (зокрема, органічних кислот різного складу), для депротонованих форм яких характерна більша швидкість окиснення озоном.

Оптимальна температура для деструктивної очистки води становить близько 60 °С, а оптимальні величини рН знаходяться в межах 11 - 12 одиниць [128, 130].

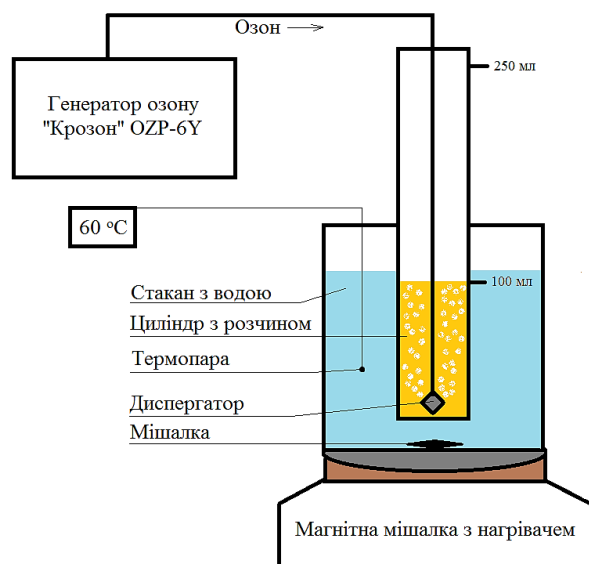


Рис. 3.1. Схема дослідної установки для проведення озонування

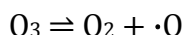
Корекція рН в сторону підвищення дозволяє оптимізувати процес озонолітичної деструкції за рахунок спрямованого перетворення $O_3 \rightarrow \bullet OH$ і ефективного залучення радикалів у процес окиснення. Підвищення рН призводить, по-перше, до помітного прискорення процесу і, по-друге, до підвищення ефективності використання озону, тому провели паралельні досліді з тривалістю озонування 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 та 120 хв. В кожному проводили контроль рН: вимикали установку та вимірювали рН. Потім доводили величину рН проби до початкової величини додаючи NaOH. Потім пробу нагрівали до 60 °С і продовжували озонувати. Дану операцію повторювали через кожні 20 хв озонування [130].

При дослідженні озонолітичної деструкції ЕДТА значення рН вихідного розчину становило 12,09 а ХСК = 728 мг О/дм³, у випадку з шавлевою кислотою рН = 11,40 а ХСК = 94 мг О/дм³, у випадку модельного розчину не упарених РРВ рН = 10,89 а ХСК = 77 мг О/дм³. Для останнього характерний вміст великої кількості солей, який складав 17,6 г солей/дм³.

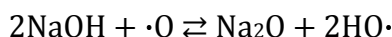
3.2. Деструкція ЕДТА, щавлевої кислоти та органічних компонентів РРВ озonom

Під час озонування модельного розчину РРВ відбувається ряд хімічних процесів окиснення та розпаду органічних речовин під дією озону (озоноліз), гідроксил-радикалу та радикалу кисню. Процеси з відповідними хімічними реакціями наведені нижче:

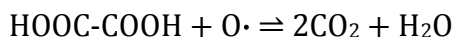
1. Відбувається розпад озону з утворенням радикалу кисню:



2. Взаємодія радикалу кисню з лугом:



3. Озонолітична деструкція щавлевої кислоти:



4. Озонолітична деструкція ЕДТА (рис. 3.2) з проміжними етапами [131]:

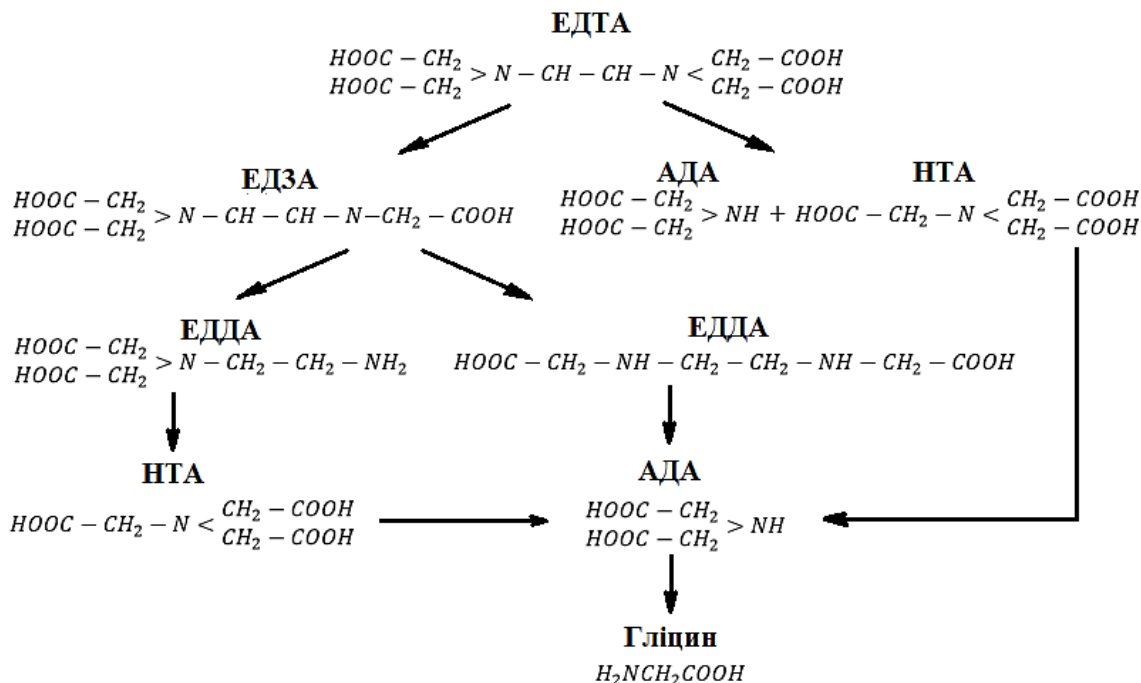
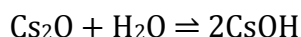
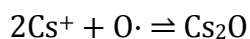
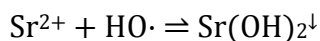
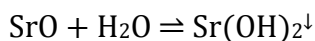
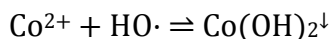
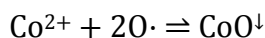
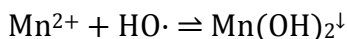
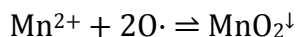


Рис. 3.2. Схема окиснення ЕДТА під дією $\cdot O$ та $\cdot OH$ радикалів: ЕДТА – етилендіамінтетраацетат; ЕДЗА – етилендіамінтриацетат; НТА – нітрилацетат; ЕДДА – етилендіаміндіацетат; АДА – аміндіацетат

5. Окиснення іонів металів з утворенням їх оксидів та гідроксидів:



Дослідження ефективності деструкції органічних речовин озоном без підлогування показало, що в процесі обробки відбувається значне зниження величини рН: за дві години обробки 0,01N розчину ЕДТА (рис. 3.3б) величина рН знизилась з початкового значення 12,09 до кінцевого 4,67; при обробці 0,01N розчину щавлевої кислоти – від 11,40 до 8,18; модельного розчину не упарених РРВ – від 10,89 до 6,34.

Оскільки при деструкції органічних речовин озоном відбувається зниження величини рН розчину (рис. 3.3б, 3.4б, 3.5б), що в результаті знижує ефективність деструкції, було вирішено провести паралельні досліди з утриманням величини рН на вихідному рівні (11 - 12 одиниць) двома способами – періодичним та постійним підлогуванням.

При періодичному підлогуванні кожні 20 хв ефективність деструкції збільшується на 15 - 20%. Максимальна ефективність деструкції досягнута при постійному підлогуванні з утриманням значення рН на рівні 11 - 12 одиниць. За дві години обробки озоном з постійним підлогуванням ефективність деструкції ЕДТА (рис. 3.3а) склала 86%, при періодичному підлогуванні – 73%, без підлогування – 58%.

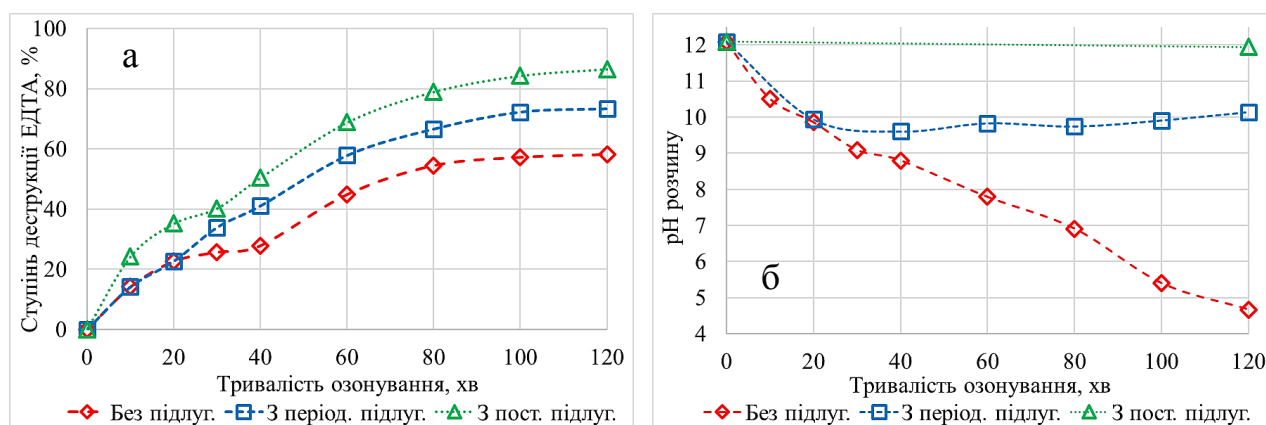


Рис. 3.3. Залежність ступеню деструкції ЕДТА (а) від часу озонування та зміна значень рН розчину (б) в процесі озонування

Ефективність деструкції щавлевої кислоти (рис. 3.3а) при постійному підлугуванні склала 51%, при періодичному підлугуванні – 39%, без підлугування – 21%. Таким чином можна зробити висновок, що деструкція озоном ЕДТА, як з підлугуванням, так і без, відбувається набагато ефективніше, ніж деструкція щавлевої кислоти.

Деструкція ЕДТА (рис. 3.3а), щавлевої кислоти (рис. 3.4а) та модельного розчину РРВ (рис. 3.5а), як при підлугуванні, так і без, відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Перший етап закінчується, відповідно, для ЕДТА на 30 хвилину, для щавлевої кислоти – на 40 хвилину, для модельного розчину – на 20 хвилину озонування. Наявність двох етапів при деструкції озоном можна пояснити тим, що швидкість витрати $\bullet\text{OH}$ -радикалів більша, ніж швидкість деструкції органічних речовин, тому зниження швидкості на другому етапі пояснюється необхідністю накопичення цих радикалів. З іншого боку наявність двох етапів може бути зв'язана з утворенням продуктів деструкції органічних речовин. На першому етапі протікає їх накопичення, тобто озон витрачається тільки на окиснення вихідних органічних речовин. На другому, коли продукти деструкції вже накопичені в суттєвій кількості, озон витрачається як на руйнування вихідних органічних речовин, так і на окиснення проміжних продуктів.

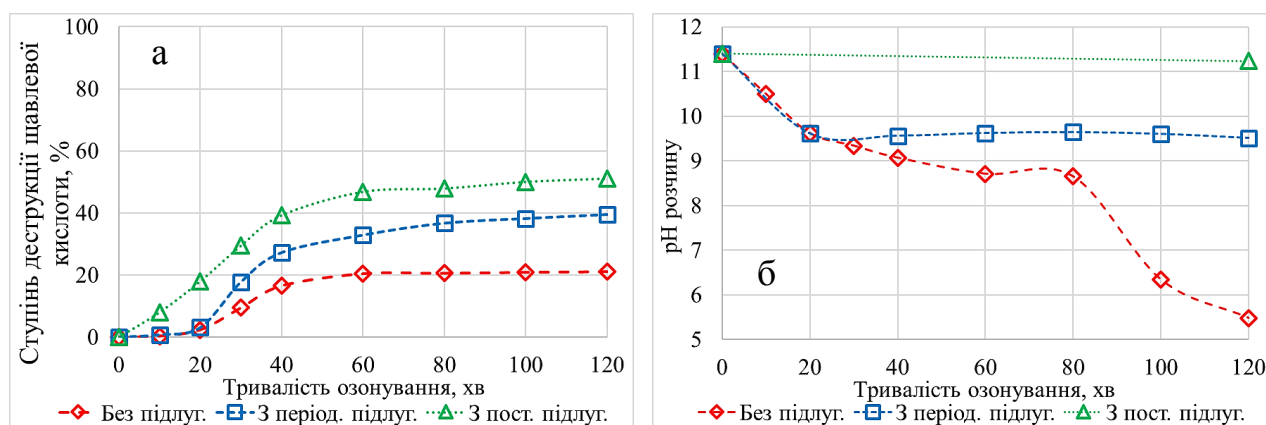


Рис. 3.4. Залежність ступеню деструкції щавлевої кислоти (а) від часу озонування та зміна значень рН розчину (б) в процесі озонування

Дослідження утворення проміжних продуктів деструкції та швидкості утворення вільних радикалів в даній роботі не проводилось, тому однозначно визначити роль кожного з процесів в загальній деструкції ЕДТА та щавлевої кислоти неможливо. Остаточну відповідь можна отримати лише після проведення більш детальних досліджень. Найменша тривалість першого етапу деструкції органічної складової для модельного розчину РРВ (рис. 3.5а) вірогідно є наслідком того, що в цьому розчині значний відсоток органічних речовин складають СПАР, які відносно легко піддаються деструкції озоном. Так вже через годину озонування в модельному розчині не упарених РРВ практично повністю припинялось піноутворення, що може свідчити про практично повну деструкцію СПАР що містились у вихідному розчині.

Для модельного розчину не упарених РРВ (рис. 3.5а) ефективність складала, відповідно, 67% - при постійному підлюговуванні, 52% - при періодичному підлюговуванні та 36% без підлюговування.

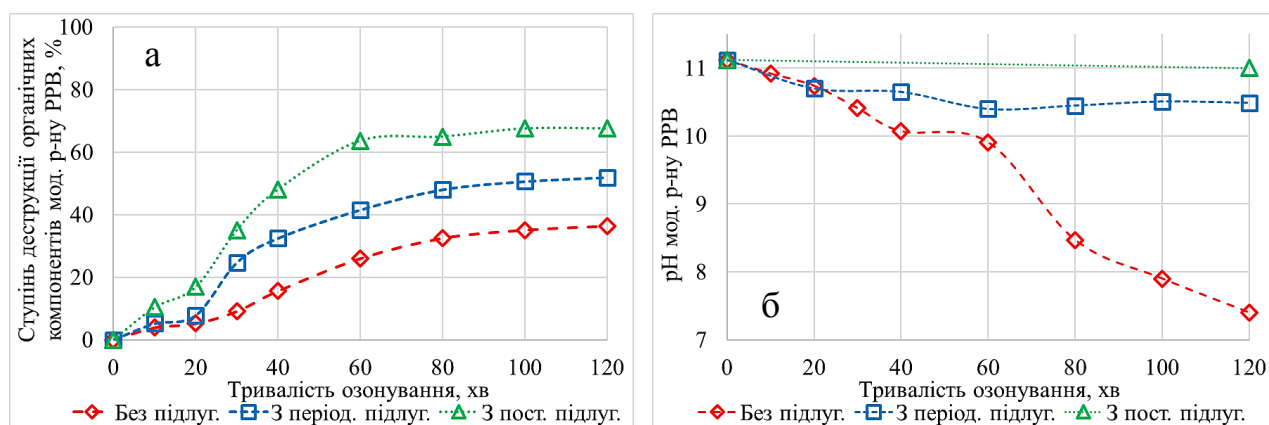


Рис. 3.5. Залежність ступеню деструкції органічних компонентів модельного розчину не упарених РРВ від часу озонування (а) та зміна значень рН розчину в процесі озонування (б)

Дослідження показали, що вплив підлюговування на ступінь деструкції практично не залежить від часу озонування, оскільки різниця між ступенем деструкції без підлюговування та ступенем деструкції з підлюговуванням практично однакова у всіх точках.

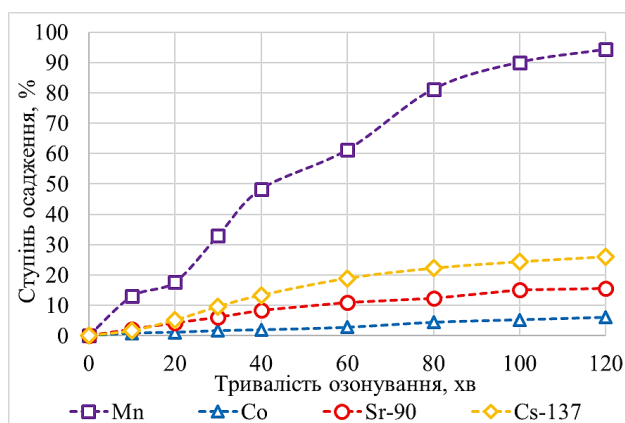


Рис. 3.6. Залежність ступеню осадження радіонуклідів від часу озонування

В процесі обробки органічних речовин озonom утворюються осадки гідроксидів та оксидів перехідних металів на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Тому вирішено дослідити зміну концентрації Co^{2+} , Mn^{2+} та активності ^{90}Sr , ^{137}Cs (рис. 3.6) при обробці модельного розчину РРВ озonom. Визначено, що при озонуванні

відбувається окиснення та зменшення концентрації Mn^{2+} в модельному розчині РРВ на 94,3%. За рахунок співосадження та адсорбції знижується активність ^{137}Cs на 26%, а ^{90}Sr – на 15,7%. Концентрація Co^{2+} зменшується лише на 6% протягом експерименту, що можна пояснити утворенням надзвичайно стійких розчинних комплексних сполук кобальту з ЕДТА та щавлевою кислотою.

Висновки до розділу 3

Наведені вище результати досліджень дозволили зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що в процесі обробки органічних речовин озоном відбувається значне зниження величини рН, що призводить до зниження ефективності деструкції.

2. Визначено, що найвища ефективність деструкції органічних компонентів РРВ досягається при постійному підлюговуванні розчину та утриманні значень рН на рівні 11 - 12 одиниць.

3. Одержано дані, що максимальний ступінь деструкції ЕДТА в умовах експерименту значно вищий (86%) за ступінь деструкції щавлевої кислоти (51%), а максимальний ступінь деструкції органічних компонентів (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР) модельної води РРВ склав 67%.

4. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: швидкий (до 40 - 60 хв експерименту) та повільний, що, вірогідно пов'язано з швидким використанням $\cdot OH$ та $\cdot O$ радикалів на першому етапі деструкції та необхідністю їх накопичення на другому етапі.

5. Показано, що в процесі озонування утворюються осади гідроксидів та оксидів металів ($Fe(OH)_3$, MnO_2 , тощо) на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Так під час озонування концентрація Mn^{2+} зменшується на 94,3%, Co^{2+} – на 6%, активність ^{137}Cs знижується на 26%, ^{90}Sr – на 15,7%.

РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ З РРВ

Одним з перспективних методів екологічно безпечної дезактивації РРВ, є сорбційний метод вилучення радіонуклідів з використанням іонообмінних смол або комплексу гранульованих селективних сорбентів, як природних так і штучних [132]. Сорбційний метод передбачає поглинання радіонуклідів твердою фазою будь-яким механізмом: адсорбція, іонний обмін, співосадження, оклюзія, адгезія та ін. [2]. При сорбції, в результаті взаємодії радіонуклідів з матеріалом сорбенту відбувається вилучення забруднювачів з розчину.

Процес сорбції може відбуватися в статичних та динамічних умовах. Динамічна сорбція здійснюється шляхом безперервного фільтрування розчину, який очищується через шар сорбенту в насипних або намивних фільтрах. Статична сорбція передбачає тимчасовий разовий контакт фаз «сорбент-розчин» при перемішуванні з їх подальшим розділенням. В сорбційних процесах очищення можуть використовуватись як сорбенти широкого спектру дії, так і специфічні (селективні), які вилучають тільки певні речовини, елементи або радіонукліди. Всі сорбенти мають певну сорбційну ємність, після вичерпання якої їх необхідно регенерувати або замінювати на нові, а відпрацьовані сорбенти відправляють на іммобілізацію (бетонування, оскловування та ін.).

В якості сорбенту використовуються органічні і неорганічні матеріали природного і штучного походження. Стабільний інтерес до неорганічних сорбентів викликаний такими їх особливостями, як селективність до окремих радіонуклідів (міцність фіксації сорбованих радіонуклідів, висока радіаційна стійкість). Природні сорбенти доступні і дешеві. Висока ж вартість штучних неорганічних сорбентів певною мірою компенсується їх більшою ємністю і селективністю. З природних мінералів хорошою сорбційною здатністю

володіють алюмосилікати: глини та цеоліти. Вони, як правило, селективні щодо найбільш небезпечних та токсичних радіонуклідів: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co та ^{54}Mn . Такими властивостями володіють мінерали: кліноптилоліт (цеоліт), монтморилоніт (бентонітові глини), вермикуліт, біотит та ін. [133, 134, 135] (По відношенню до цезію, ємність кліноптилоліту становить 1,5 - 1,7 мг-екв/г [136]).

Для підвищення ефективності використання природних сорбентів в технологічних процесах широко застосовуються різні види їх активації та модифікації: кислотна, лужна, гідротермальна, термічна та ін. [137]. При використанні природних матеріалів для видалення радіонуклідів доцільна їх механохімічна активація, яка дозволяє поєднувати стадію готування сорбентів в порошкоподібному вигляді з активацією мінералів [53] і регулює зростання концентрації поверхнево-активних центрів різної природи (функціональна група Si-OH і Al-OH кислотного і основного типів, дитригонально кремнекисневих лунок на базальних гранях та ін.). Таким чином забезпечується поліпшення сорбційних характеристик мінералів по відношенню до радіонуклідів [54]. Отже, для сорбційної очистки РРВ перспективними є природні та модифіковані неорганічні сорбенти [27].

Таким чином використання сорбційного методу вилучення радіонуклідів з РРВ дозволяє значно зменшити об'єм радіоактивних відходів та перевести їх в стан, придатний до довгострокового зберігання та захоронення.

4.1. Постановка експерименту

Вихідні умови експерименту: фракція сорбентів – до 0,1 мм; наважка – 0,25 г; співвідношення “сорбент : розчин” – 1 : 100. В експерименті використовували наступні природні та модифіковані сорбенти: 1) чеський природний бентоніт Black Hill (Са-форма); 2) чеський Na-модифікований бентоніт Rokle (Na-форма); 3) природний бентоніт Черкаського родовища; 4) ПБА-20 – Na-модифікований бентоніт Черкаського родовища; 5) природний бентоніт Горбківського родовища; 6) природний палигорськіт; 7) природний

цеоліт Сокирницького родовища; 8) лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища; 9) кислотно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища.

Склад вихідного модельного розчину РРВ, що використовувався в усіх експериментах з дослідження кінетики сорбції та був розрахований за середніми показниками чотирьох діючих атомних станцій України, наведено в табл. 4.1 [83].

Таблиця 4.1

Склад вихідного модельного розчину РРВ

Макро-компонент	*Концентрація, мг/дм ³	Мікро-компонент	Концентрація, мг/дм ³	Радіонуклід	Активність, Бк/дм ³
BO ₃ ³⁻	1500	Co ²⁺	36,5	⁴⁰ K	550
Na ⁺	4600	Mn ²⁺	8,5	⁹⁰ Sr	32000
K ⁺	1000	Sr ²⁺	45	¹³⁷ Cs	34500
Cl ⁻	3500	Cs ⁺	36	pH розчину = 11,5; Солевміст = 17,6 г/дм ³	
NO ₃ ³⁻	1600	Ca ²⁺	0,8		
SO ₄ ²⁻	4000	Fe ³⁺	0,7		

* - дані отримані розрахунковим методом.

Під час проведення експерименту проводили модифікацію цеоліту Сокирницького родовища в лабораторних умовах наступними способами:

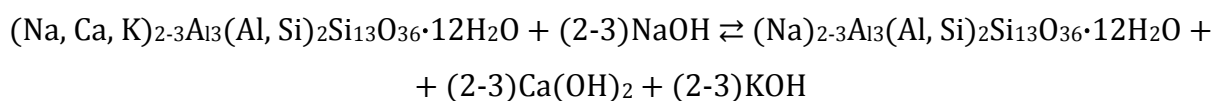
1. Кислотна модифікація цеоліту: реагент – 20% азотна кислота, час обробки – 2 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої – 1 : 2.

2. Лужна модифікація цеоліту: концентрація NaOH – 5,5%, час активації – 2,75 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз твердої до рідкої – 1 : 2.

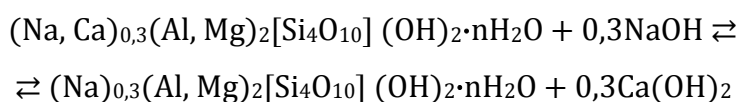
Після проведення модифікації цеоліту додатково проводили термічну активацію при температурі 385 °C протягом 2^x годин.

Процес модифікації природних сорбентів можна записати наступними хімічними формулами:

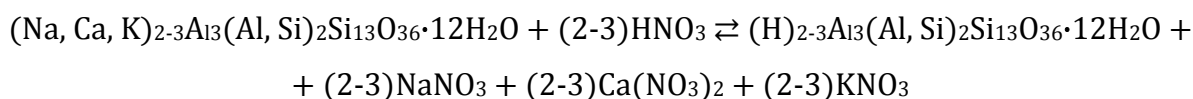
1. Модифікація кліноптилоліту лугом:



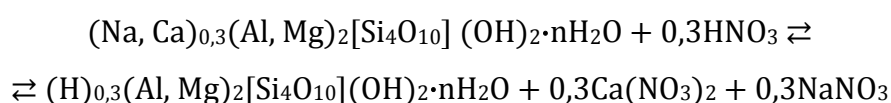
2. Модифікація монтморилоніту лугом:



3. Модифікація кліноптилоліту кислотою:



4. Модифікація монтморилоніту кислотою:



Проведення дослідження сорбції радіонуклідів на природних та модифікованих сорбентах в статичних умовах проводилось наступним чином (схема експерименту наведена на рис. 4.1):

1. Приготовано модельний розчин РРВ. Концентрації основних компонентів наведено в табл. 4.1.

2. Підготовлено наважки по 0,25 г досліджуваних сорбентів. Кожну наважку заливали 25 см³ модельного розчину РРВ (п. 1). Проби залишали на різні інтервали часу від 1 год до 14 діб з періодичним перемішуванням при температурі 20 ± 1 °С;

3. По закінченні відповідного інтервалу часу сорбції розчини декантували та проводили вимірювання залишкової активності ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr методом β-спектрометрії та залишкової концентрації Co²⁺, Mn²⁺ методом атомно-адсорбційної спектроскопії.

4. Після сорбції сорбент заливали 25 см³ дистильованої води, для визначення частки водорозчинної форми досліджуваних елементів (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Co²⁺, Mn²⁺), та витримували в контактi впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а бентоніт заливали 25 см³ ацетатно-амонійного буферного розчину (pH = 5) та витримували в контактi впродовж однієї доби, для визначення частки обмінно-поглинутих елементів. Розчин знову декантували, а сорбент заливали 25 см³ 0,1М розчину HNO₃ та витримували в контактi впродовж доби для визначення частки кислоторозчинної форми сорбції елементів. Аналогічно до п.3 в кожному фільтраті визначали ступінь десорбції досліджуваних елементів, вимірюючи їх залишкову активність (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr) та концентрацію (Co²⁺, Mn²⁺) в відповідних пробах.



Рис. 4.1. Схема проведення експерименту в статичних умовах

Проведення дослідження сорбції радіонуклідів на природних та модифікованих сорбентах в динамічних умовах проводилось наступним чином (схема експерименту наведена на рис. 4.2):

1. Сорбційну колонку діаметром 0,8 см та висотою 32 см засипали 10 г природного чи лужно-модифікованого цеоліту Сокирницького родовища (відібрана крізь серію сит фракція 0,25 - 0,5 мм).

2. Модельний розчин РРВ (табл. 4.1) пропускали через підготовлену колонку з сорбентом зі швидкістю 0,5 см³/хв, кожні 20 см³ пропущеного розчину відбирали в окремий стакан. Загальний об'єм пропущеного модельного розчину РРВ становив 300 см³.

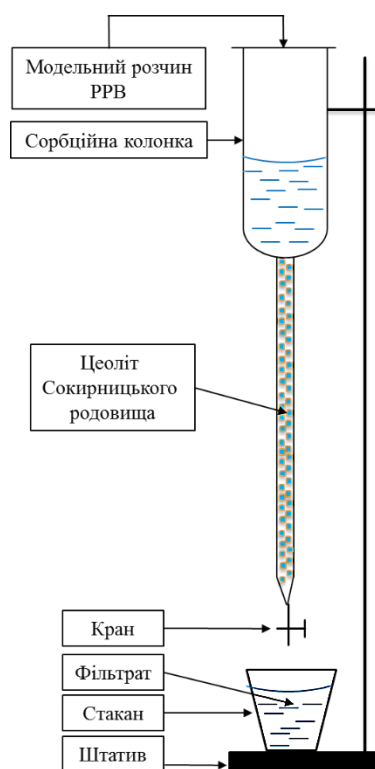


Рис. 4.2. Схема проведення експерименту в динамічних умовах

3. Аналізували в відібраній пробі активність радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs а також ^{40}K на β -спектрометрі СЕБ-01/70, потім визначали концентрацію Co^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{3+} на атомно-адсорбційному спектрометрі.

4. Розраховували ступінь поглинання цих елементів та сорбційну ємність сорбенту.

4.2. Визначення характеристик бентонітів та цеолітів

Для визначення мінералогічного складу досліджуваних природних та модифікованих сорбентів проведено рентгено-фазовий аналіз зразків (рис. 4.4), інфрачервоний (ІЧ) спектральний аналіз (рис. 4.6) та зроблено фотографії електронного мікроскопу (рис. 4.5).

Цінність цеолітів зумовлена загальним для цих мінералів ажурним алюмокремнієвокисневим каркасом, що утворює систему порожнин і каналів, розмір входних вікон яких досить великий, щоб у них могли проникнути молекули та іони багатьох органічних і неорганічних сполук. Каркас має

негативний заряд, і цей заряд компенсується переважно гідратованими катіонами лужних і лужноземельних металів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та молекулами води, які знаходяться в порах і пустотах каркасу і слабо пов'язані з ним. При цьому вказані гідратовані катіони посідають певні місця у структурі, яка має мікропори відповідного розміру та просторової орієнтації, а саме: 1) Na^+ - і Ca^{2+} -іони локалізовані в 10-кратному кільці розміром $0,75 \times 0,31$ нм; 2) Na^+ - і Ca^{2+} -іони – в 8-кратному структурному кільці розміром $0,46 \times 0,36$ нм; 3) K^+ -іони, локалізовані в 8-кратному вертикальному структурному кільці; 4) Mg^{2+} -іони, локалізовані в 10-кратному структурному кільці і розташовані в центрі каналу [138]. За даними [139], гідратовані катіони Cs^+ і K^+ мають близькі діаметри – $\text{ØCs}^+ = 0,456$ нм і $\text{ØK}^+ = 0,464$ нм, а для Ca^{2+} і Sr^{2+} вони практично однакові – $0,840$ нм [140]. Катіони і молекули води можуть бути частково або повністю заміщені (видалені) шляхом іонного обміну і оборотно-дегідратовані без руйнування каркасу цеоліту, що є важливим фактором у процесах сорбції. В умовах сорбції цезію з водних розчинів, що містять іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , для кліноптилолітів буде істотно проявлятися конкуренція. У роботі [141] показано, що обмінними катіонами при сорбції цезію кліноптилолітом у більшому ступені є Ca^{2+} , Mg^{2+} і Na^+ , ніж K^+ . Кліноптилоліт має високу селективність щодо цезію і стронцію порівняно з натрієм, кальцієм і магнієм, а селективна послідовність, отримана зі значень термодинамічних констант і стандартної вільної енергії, є такою [142]: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Sr}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

При заміщенні Si на Al у тетраедрах і зменшенні Si/Al-відношення в структурі кліноптилоліту виникає спотворення його елементарної комірки, що призводить до погіршення його іонообмінних властивостей, і для їх покращання з метою використання кліноптилоліту як адсорбенту застосовують модифікування кліноптилолітів [141].

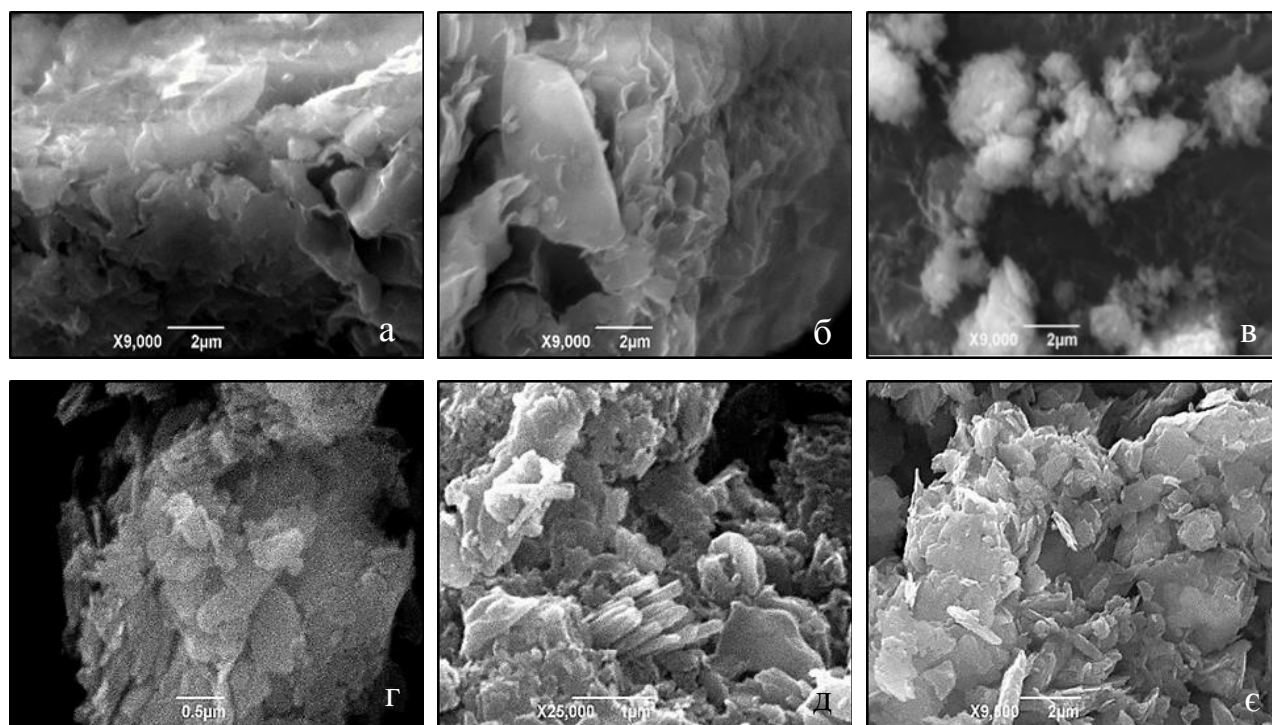


Рис. 4.3. Знімки електронного мікроскопа зразків бентонітів та цеолітів: черкаський бентоніт (а); Na-модифікований черкаський бентоніт (б); горбківський бентоніт (в); сокирницький цеоліт (г); лужно-модифікований цеоліт (д); кислотно-модифікований цеоліт (е)

На СЕМ-зображеннях кліноптилолітів (рис. 4.3) спостерігається шорстка поверхня, яка визначає можливість їх використання як сорбенту для видалення з водних розчинів різних токсичних компонентів, у тому числі завислих і колоїдних домішок. Фото поверхні цеоліту показує наявність у його структурі «вхідних вікон», «пор» і «каналів». Зразки не мають виражених тріщин на поверхні частинок, вони складені з напівпрозорих, ізометричних і відносно великих за розмірами кристалів (приблизно 250 - 300 нм), які мають пластинчасто-призматичну форму, характерну для низькокремнистих кліноптилолітів.

Основу мінералу складають кисень, кремній та алюміній. Також міститься незначна кількість лужних і лужноземельних металів та залізо. У процесі модифікації зразків відбувається реорганізація водно-катіонної підсистеми кліноптилоліту [143]. Відповідно відбувається переміщення катіонів, оточених

молекулами води, при цьому змінюється і водний баланс. За даними ЕДС (табл. 4.2), відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вмісту катіонів у гратці мінералу. Природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих ($K > Ca > Na$) кліноптилолітів. Лужно модифікований цеоліт – до натрій-кальцій-калієвих ($Na \gg Ca \approx K$), при цьому збільшується вміст Na і Ca , зменшуються – K і Al у гратці. Кислотно модифікований цеоліт належить до калій-натрій-кальцієвих ($K > Na > Ca$), зменшуються кількість обмінних катіонів Na , Mg , Ca . Калій протоіонізується відносно слабо, також зменшується вміст Fe та Al у гратці і збільшується відносна кількість Si . Співвідношення Si/Al збільшується у ряду (табл. 4.2): цеоліт природний (4,24) → цеоліт, модифікований $NaOH$ (4,32) → цеоліт, модифікований HCl (6,37). Тобто за умов кислотної модифікації кліноптилоліт з низькокремністого перетворюється у висококремністий. Слід брати до уваги, що це співвідношення чисельно може дещо змінюватись через наявність у зразках кварцу і домішкових мінералів.

Таблиця 4.2

Відношення кремнію до алюмінію і частка атомів у обмінному катіонному комплексі кліноптилолітів

Зразок	Si/Al	K/ Σ	Na/ Σ	Ca/ Σ
Цеоліт природний	4,24	0,46	0,22	0,32
Лужно-модифікований цеоліт	4,32	0,26	0,50	0,24
Кислотно-модифікований цеоліт	6,37	0,81	0,10	0,09

Примітка $\Sigma = K + Na + Ca$

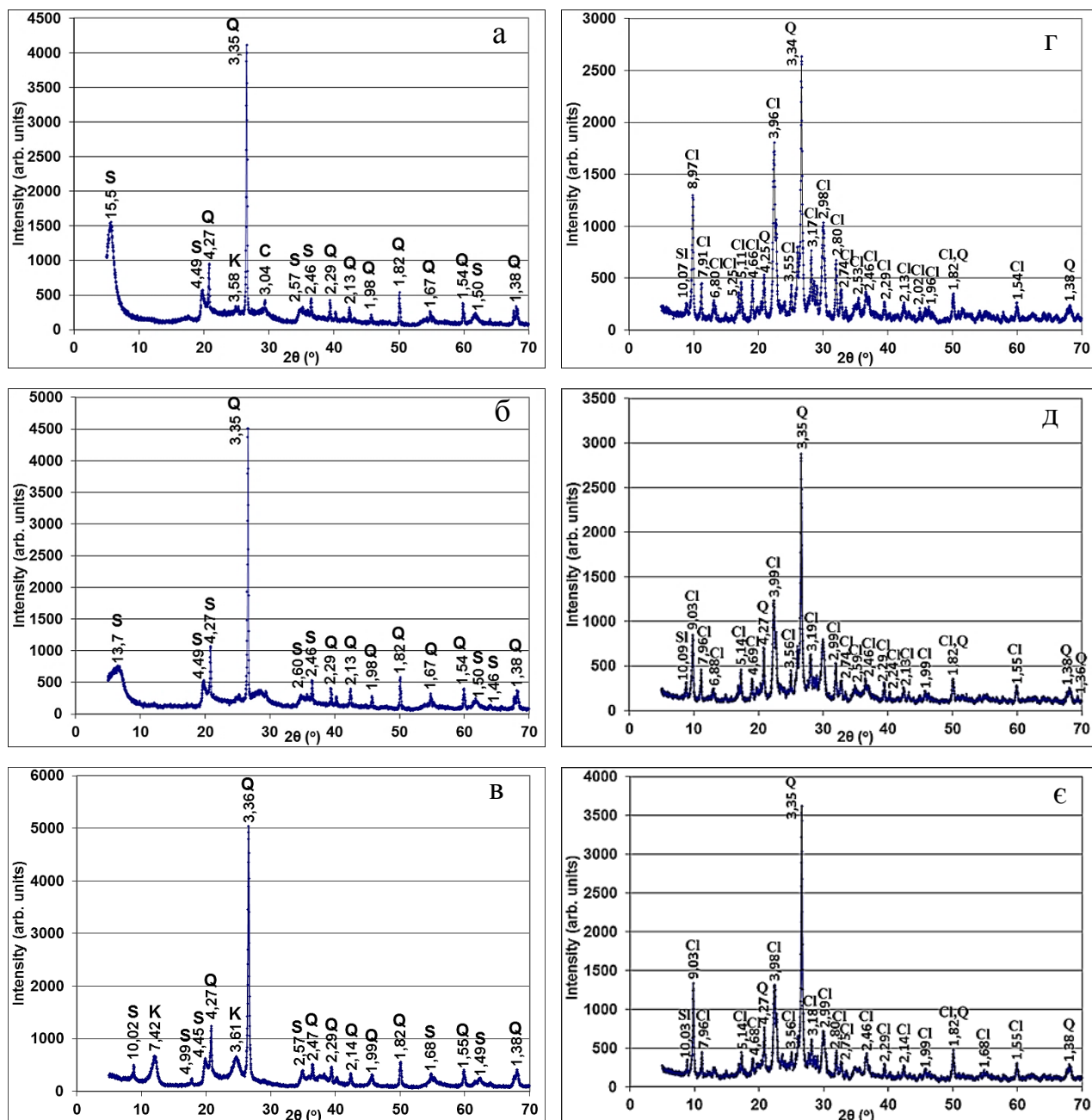


Рис. 4.4. Результати рентген-дифрактометрії зразків бентонітів та цеолітів: черкаський бентоніт (а); Na-модифікований черкаський бентоніт (б); горбківський бентоніт (в); сокирницький цеоліт (г); лужно-модифікований цеоліт (д); кислотно-модифікований цеоліт (е)

Як видно з рис. 4.4, поряд з типовими дифракційними піками кліноптилоліту (Картка # 01-079-1460) [144] спостерігаються лінії найбільш інтенсивних дифракційних відображень еталонних зразків слюди (# 01-083-1808) і кварцу (# 01-089-8937). Таким чином, рентгенофазовий аналіз вказує на те, що

основним мінералом у складі досліджуваних зразків цеолітових порід є кліноптилоліт (~ 70 мас. %) із домішками кварцу і слюди у кількостях ~ 12 мас. % та ≤ 3 мас. %, відповідно.

Однією з найважливіших технологічних характеристик цеолітів є їхня термостійкість [145], яка характеризує стабільність структури під час дегідратації і залежить від складу обмінного комплексу і Si/Al-відношення [143]. Кінетика процесу видалення води різна для природних і модифікованих зразків. Ендотермічні ефекти, що спостерігаються для зразків при нагріванні, відрізняються за температурними інтервалами протікання процесів і ентальпією.

Термоліз зразків відбувається впродовж 4 стадій в інтервалі температур від 20 до 1000 °C (рис. 4.5). На 1-й стадії відбувається значна втрата маси, яка пов'язана з видаленням фізично сорбованої води. 2-й стадії термолізу, згідно з даними ДТА, відповідає виділення хімічно сорбованої (лігандної) води, яка локалізована за рахунок водневих зв'язків з поверхневими ОН-групами, а також значної частини асоційованих гідроксильних груп. Відповідно до даних ДТА, 3-й стадії термолізу відповідає процес дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення ОН-груп. Цей процес має чітко виражену активаційну природу, про що свідчить наявність чіткого ендомаксимуму у вказаній області температур. На 4-й стадії відбувається руйнування та аморфізація кристалічної структури цеоліту за рахунок спікання мікрокристалів, що супроводжується появою ендоефекту на кривій ДТА, і кристалізацією нових сполук з виділенням теплоти (екзоефект) (рис. 4.5).

Термічна стабільність зберігається до 550 °C для природного кліноптилоліту, для кислотно модифікованого – 770 °C, для лужно модифікованого – 767 °C. Тобто модифікація сприяє підвищенню термічної стійкості цеолітів, а за температур вище 800 °C цеоліти не придатні для використання і не спроможні до регенерації [145].

Інфрачервоні спектри зразків у діапазоні 400 - 4500 cm^{-1} є типовими для кліноптилолітів, які характеризуються смугами поглинання з приблизними максимумами при 460, 1050 і 3600 cm^{-1} [146].

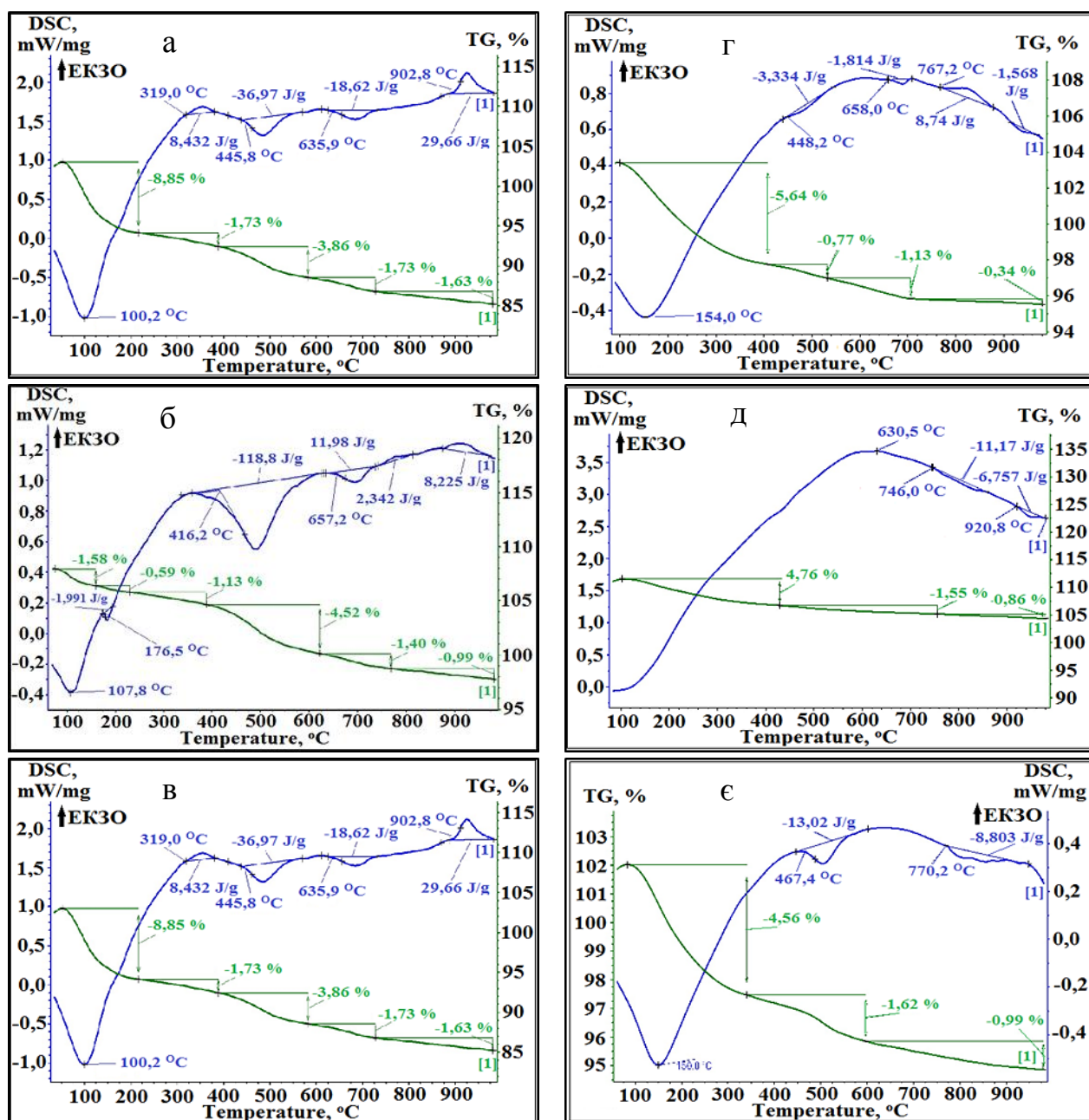


Рис. 4.5. Дериватограми зразків бентонітів та цеолітів: черкаський бентоніт (а); На-модифікований черкаський бентоніт (б); горбківський бентоніт (в); сокирницький цеоліт (г); лужно-модифікований цеоліт (д); кислотно-модифікований цеоліт (е)

На рис. 4.6 зображені ІЧ-спектри природних і модифікованих кліноптилолітів. Згідно з отриманими даними, модифікація цеоліту у водному середовищі не призводить до розриву хімічних зв'язків. ІЧ-спектри зразків залишаються добре розділеними. Молекули води в цеолітному каркасі зв'язані з обмінними катіонами, тому зміни в ІЧ-спектрах обумовлені вмістом обмінних

катіонів і їх локалізацією – міграцією з великих площин у маленькі, що призводить до зміни ширини та інтенсивності смуг поглинання.

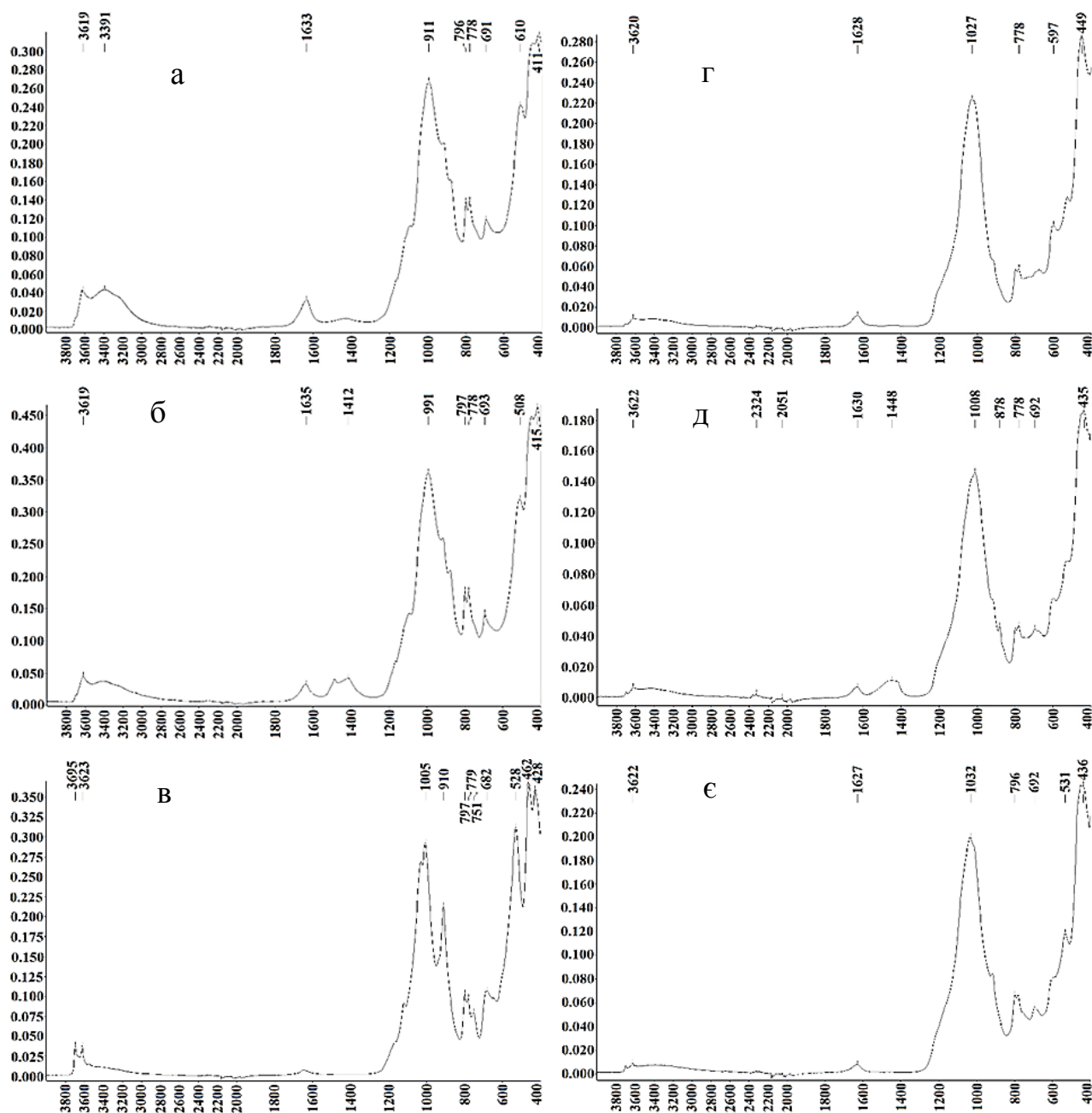


Рис. 4.6. Результати інфрачервоної спектроскопії зразків бентонітів та цеолітів: черкаський бентоніт (а); Na-модифікований черкаський бентоніт (б); горбківський бентоніт (в); сокирницький цеоліт (г); лужно-модифікований цеоліт (д); кислотно-модифікований цеоліт (є)

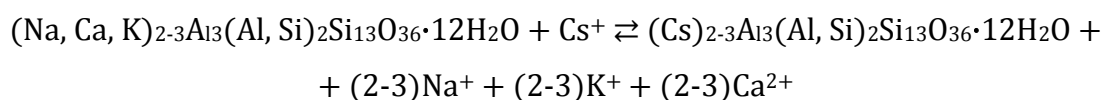
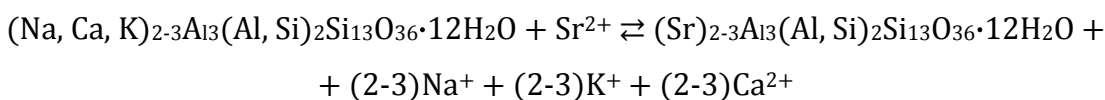
Максимуми при 3620 і 3622 cm^{-1} відповідають валентним коливанням О-Н зв'язків гідроксильних груп на поверхні каркасу і О-Н зв'язків молекул води. Смуга поглинання з максимумом при 1627 - 1630 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням ОН-груп молекул води і вільних гідроксильних груп у структурі мінералу [147].

Слабка смуга при 1448 cm^{-1} лужно модифікованого кліноптилоліту належить до коливань С-О зв'язків, що може свідчити про наявність домішок кальциту. Інтенсивні широкі смуги поглинання в діапазонах 1008 - 1032 cm^{-1} і 790 - 690 cm^{-1} належать асиметричним і симетричним валентним коливанням $\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4$ зв'язків кліноптилоліту відповідно, а також кварцу. Смуги в діапазоні 400 - 600 cm^{-1} належать до деформаційних коливань зв'язків Si-O і Si-O-Al у тетраедрах. З результатів аналізу ІЧ-спектрів зразків кліноптилолітів можна зробити висновок, що модифіковані зразки мають більший ступінь кристалічності порівняно з природним кліноптилолітом, при цьому міцність зв'язків Si-O; Si-O-Al у тетраедрах збільшується (зміщення частот коливань у низькочастотну область – 449 \rightarrow 436 \rightarrow 435 cm^{-1} ; 1027 \rightarrow 1032 \rightarrow 1008 cm^{-1}).

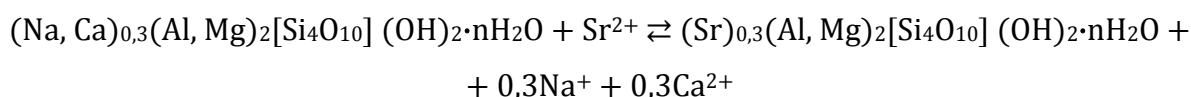
4.3. Сорбція ^{90}Sr та ^{137}Cs природними та модифікованими сорбентами

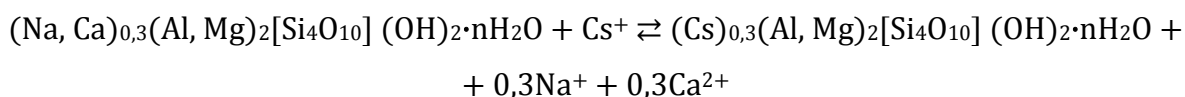
Процес сорбції стронцію та цезію різними сорбентами можна записати хімічними рівняннями іонного обміну:

1. Сорбція кліноптилолітом (основний мінерал цеолітів):

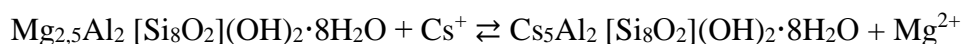
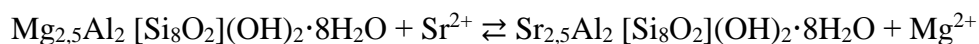


2. Сорбція монтморилонітом (основний мінерал бентонітів):





3. Сорбція палигорськітом:



Результати дослідження **сорбції** ^{90}Sr (рис. 4.7а) та ^{137}Cs (рис. 4.7б) природними та модифікованими сорбентами показали, що найбільш ефективним сорбентом щодо ^{90}Sr виявився Na-модифікований бентоніт ПБА-20 (максимальний ступінь сорбції - 85%), а щодо ^{137}Cs – природний та лужно-модифікований цеоліт (90% та 98,8% відповідно). Нижчий ступінь сорбції ^{90}Sr спостерігається в експериментах з природним, лужно-модифікованим цеолітом та бентонітом Rokle і коливається в межах 46 - 60%. Аналогічно, більш низький ступінь сорбції ^{137}Cs спостерігався при сорбції на кислотно-модифікованому цеоліті, бентонітах ПБА-20 та Rokle, палигорськіті (82%, 69%, 65% та 66% відповідно). Найнижчий ступінь сорбції ^{90}Sr встановлений на бентонітах Black Hill, Черкаського та Горбківського родовищ, палигорськіті та кислотно-модифікованому цеоліті (14 - 23%); ^{137}Cs – на природних бентонітах Черкаського, Горбківського родовищ та Black Hill (30 - 53%).

Час встановлення рівноваги при сорбції ^{90}Sr досліджуваними сорбентами складає від 2^{-х} до 14^{-ти} днів. Рівновага при сорбції ^{137}Cs встановлюється за 2 - 4 доби від початку експерименту практично для всіх досліджених сорбентів, окрім бентонітів Горбківського родовища та Rokle (до 7 днів). При збільшенні часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінюється. Таким чином, за ефективністю сорбції ^{90}Sr (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності: бентоніт ПБА-20 > природний та лужно-модифікований цеоліт > бентоніт Rokle > бентоніти Black Hill, Черкаського та Горбківського родовищ, палигорськіт, кислотно-модифікований цеоліт; ^{137}Cs –

природний та лужно-модифікований цеоліт > кислотно-модифікований цеоліт > бентоніти ПБА-20 та Rokle, палигорськіт > бентоніти Black Hill та Черкаського родовища > бентоніт Горбківського родовища.

Тобто, серед досліджуваних зразків найбільш ефективним сорбентом щодо ^{90}Sr є промислово модифікований натрієм бентоніт ПБА-20, а щодо ^{137}Cs – лужно-модифікований в лабораторних умовах цеоліт. Отже, модифікація природних сорбентів натрієм багатократно підвищує ступінь сорбції ^{90}Sr та значно (на 20 - 30%) підвищує ступінь сорбції ^{137}Cs .

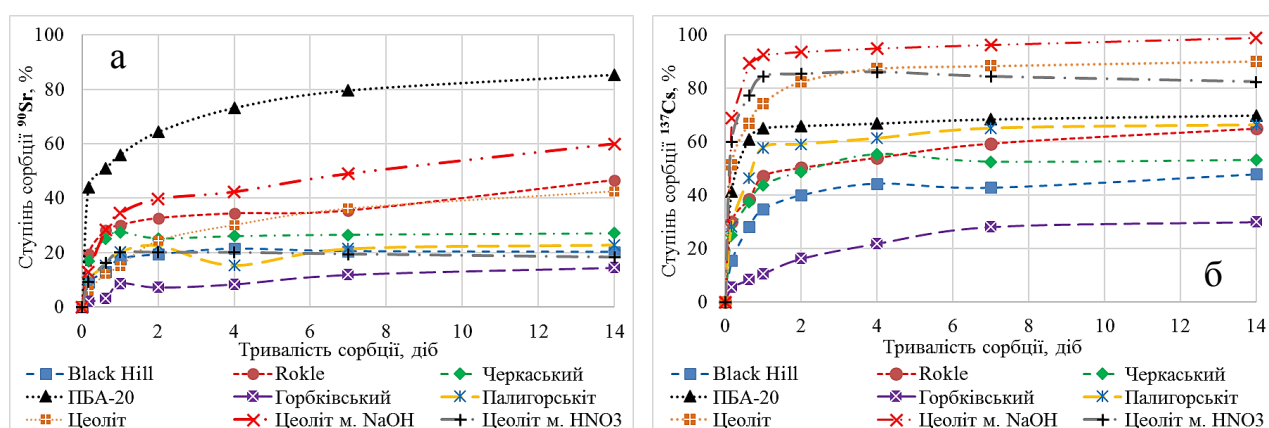


Рис. 4.7. Кінетика сорбції ^{90}Sr (а) та ^{137}Cs (б) природними та модифікованими сорбентами

Проведено розрахунок коефіцієнтів розподілу (K_d) ^{90}Sr (табл. 4.3) та ^{137}Cs (табл. 4.4) в системі сорбент – розчин виходячи з результатів визначення ступенів їх сорбції. Визначено, що найбільший коефіцієнт розподілу ^{90}Sr (табл. 4.3) складає $5,8 \cdot 10^2$ при сорбції Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 протягом 14 діб. Другим за величиною K_d сорбентом щодо ^{90}Sr є лужно-модифікований цеоліт зі значенням в $1,5 \cdot 10^2$.

Таблиця 4.3

Коефіцієнти розподілу (K_d) при сорбції ^{90}Sr природними та модифікованими сорбентами

Сорбент	Коефіцієнт розподілу K_d	Час сорбції ^{90}Sr , діб						
		0,167	0,625	1	2	4	7	14
Black Hill	Коефіцієнт розподілу K_d	10	15	21	24	27	26	25
Rokle		24	39	43	40	38	58	88
Черкаський		20	34	38	34	28	26	30
ПБА-20		79	156	261	269	272	389	582*
Горбківський		2	3	10	8	9	13	17
Палигорськіт		11	18	25	29	18	27	30
Цеоліт		6	14	18	32	43	77	124
Цеоліт м. NaOH		15	40	53	66	73	96	150*
Цеоліт м. HCl		10	19	25	25	25	24	22

* - зеленим кольором показаний сорбент з найбільшими значеннями K_d , синім – другий.

Встановлено, що найбільший коефіцієнт розподілу ^{137}Cs (табл. 4.4) в умовах експерименту складає $8,1 \cdot 10^4$ при сорбції лужно-модифікованим цеолітом протягом 14 діб. Другим за величиною K_d сорбентом щодо ^{137}Cs є лужно-модифікований цеоліт зі значенням в $9,2 \cdot 10^3$.

Таблиця 4.4

Коефіцієнти розподілу (K_d) при сорбції ^{137}Cs природними та модифікованими сорбентами

Сорбент	Коефіцієнт розподілу K_d	Час сорбції ^{137}Cs , діб						
		0,167	0,625	1	2	4	7	14
Black Hill	Коефіцієнт розподілу K_d	18	39	53	67	80	75	92
Rokle		43	62	89	101	118	146	186
Черкаський		34	60	78	95	124	111	113
ПБА-20		70	156	186	194	202	217	232
Горбківський		6	9	12	19	28	39	43
Палигорськіт		39	86	137	144	158	186	196
Цеоліт		105	202	290	468	692	763	916*
Цеоліт м. NaOH		220	841	1233	1500	1900	2589	8105*
Цеоліт м. HCl		150	338	543	582	621	543	469

* - зеленим кольором показаний сорбент з найбільшими значеннями K_d , синім – другий.

Таким чином, визначені K_d радіонуклідів (^{90}Sr та ^{137}Cs) в системі сорбент - розчин свідчать про достатню ефективність, визначених в ході експерименту, найбільш ефективних сорбентів – бентоніту ПБА-20 (щодо ^{90}Sr) та лужно-модифікованого цеоліту (щодо ^{137}Cs).

Найменш зв'язаною з сорбентом формою є та, що вилуговується дистильованою водою, тобто, **водорозчинна**. Встановлено, що десорбція дистильованою водою ^{90}Sr (рис. 4.8а) та ^{137}Cs (рис. 4.8б) на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і загалом не перевищує 5% та 10% відповідно. Залежність вмісту водорозчинної форми радіонуклідів від часу сорбції не однорідна для розглянутих сорбентів. При сорбції ^{90}Sr (рис. 4.8а) лужно-модифікованим цеолітом та бентонітом Горбківського родовища вміст водорозчинної форми практично не залежить від часу і є мінімальним (не перевищує 0,7%). Дещо більший вміст водорозчинної форми сорбції ^{90}Sr визначено для природного цеоліту (до 1,3%). Для інших досліджуваних сорбентів характерна зміна водорозчинної частки ^{90}Sr в два етапи: на першому етапі (0 - 4 доба) спостерігається збільшення частки до максимального значення (2 - 4%); на другому етапі (4 - 14 доба) – поступове зменшення частки (до 1 - 2%).

Частка водорозчинного ^{137}Cs (рис. 4.8б) на природних та модифікованих цеолітах мініимально залежить від часу і є найменшим серед досліджених зразків сорбентів (не перевищує 1%). Дещо більший вміст водорозчинного ^{137}Cs визначено для бентоніту Горбківського родовища (до 2,3%). Для бентонітів Rokle, Black Hill та Черкаського родовища характерна зміна водорозчинної частки ^{137}Cs в два етапи: спочатку мало місце стрімке збільшення частки водорозчинних форм з досягненням на певний час максимальних значень в 5 - 7%, після чого протікало поступове її зменшення до 2 - 4% до закінчення експерименту. Для бентоніту ПБА-20 виявлено встановлення рівноваги на другу добу експерименту на рівні 6%. Найвища частка водорозчинного ^{137}Cs спостерігалась при сорбції на палигорськіті на рівні 10%.

В цілому можна зробити висновок, що найменша частка водорозчинного ^{90}Sr характерна для бентоніту Горбківського родовища, природного та лужно модифікованого цеолітів, окрім того вона мінімальна для всіх досліджуваних сорбентів – до 4%. Найменша частка водорозчинного ^{137}Cs встановлена для природного та модифікованих цеолітів – до 1%.

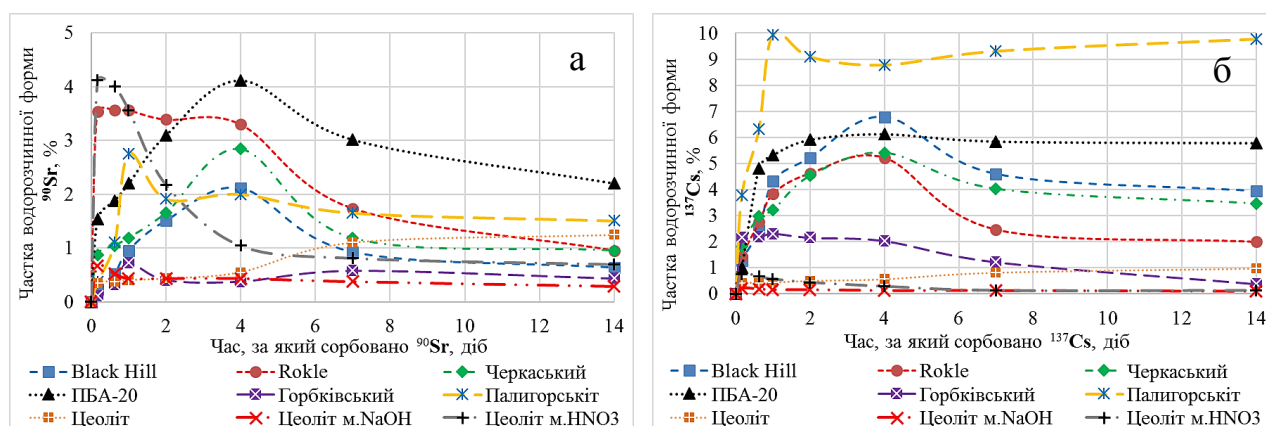


Рис. 4.8. Водорозчинна форма сорбції ^{90}Sr (а) та ^{137}Cs (б) природними та модифікованими сорбентами

Наступною за міцністю зв'язку з сорбентом є **іонообмінна** форма, що визначається десорбцією ацетатно-амонійним буферним розчином. Із результатів визначення вмісту іонообмінного ^{90}Sr (рис. 4.9а) видно, що для всіх досліджуваних сорбентів сорбція за іонообмінним механізмом відбувається за класичною схемою - кривою Ірвінга Ленгмюра. Найбільша частка іонообмінного ^{90}Sr визначено при сорбції бентонітом ПБА-20 (57%). Менший вміст даної форми визначено для бентоніту Rokle, природного та модифікованого цеолітів (29%, 33% і 40% відповідно). Для інших досліджуваних сорбентів характерний низький вміст іонообмінного ^{90}Sr , що не перевищує 15%.

Частка іонообмінного ^{137}Cs (рис. 4.9б) при сорбції природним цеолітом, бентонітами Rokle, Black Hill, ПБА-20, Черкаського та Горбківського родовищ, змінюється в два етапи: зростання у перші чотири доби до максимальних значень та подальше зниження до кінця експерименту. Сорбція палигорськітом, кисло- та лужно-модифікованим цеолітами за іонообмінним механізмом

відбувається за кривою Ленгмюра. Максимальна частка іонообмінного ^{137}Cs складає на: 1) природному та модифікованому цеолітах: 54 - 60%; 2) бентоніті ПБА-20: 50%; 3) бентонітах Rokle, Черкаського родовища та палигорськіті: по 40%; 4) бентоніті Black Hill: 31%; 5) бентоніті Горбківського родовища: 13%. Отже, найбільшою здатністю до іонообмінної сорбції ^{90}Sr характеризується бентоніт ПБА-20, а до іонообмінної сорбції ^{137}Cs – природний та модифіковані цеоліти.

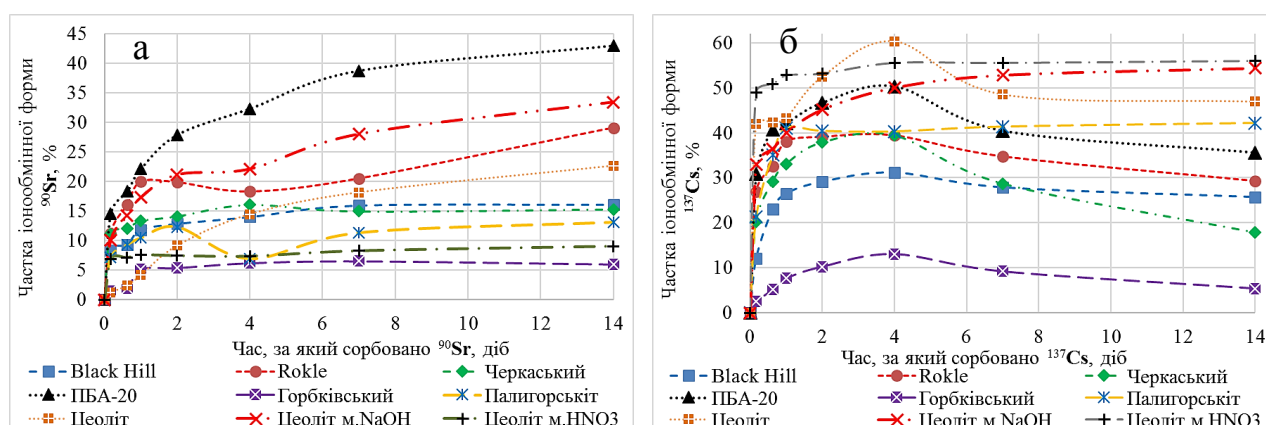


Рис. 4.9. Іонообмінна форма сорбції ^{90}Sr (а) та ^{137}Cs (б) природними та модифікованими сорбентами

Кислоторозчинна форма радіонуклідів належить до фіксованих форм і є більш міцно зв'язаною з сорбентом, ніж іонообмінна, та визначається десорбцією (вилуговуванням) радіонукліда 0,1М розчином азотної кислоти. Визначення динаміки кислоторозчинної форми ^{90}Sr (рис. 4.10а) демонструє, що з часом її частка поступово зростає, досягаючи максимальних значень на 7 - 14 добу експерименту. Максимальні значення вмісту кислоторозчинного ^{90}Sr складають: при сорбції бентонітом ПБА-20 – 26%; природним цеолітом – 21%; лужно-модифікованим цеолітом – 18%; іншими сорбентами – 1,5 - 8%.

Частка кислоторозчинної форми ^{137}Cs (рис. 4.10б) для всіх досліджуваних сорбентів поступово зростає з часом до максимальних значень на кінець експерименту, подібно до ^{90}Sr . Серед використаних сорбентів відрізняються бентоніти Черкаського родовища – природний та ПБА-20, динаміка вмісту

кислоторозчинної форми ^{137}Cs яких протікає в три етапи: 1) до 8-ї години експерименту – частка кислоторозчинної форми ^{137}Cs різко збільшується до 5% для природного та 11% для ПБА-20; 2) з 8-ї години до 4-ї доби – дещо знижується до 3,8% та 10,5% відповідно; 3) з 4ї до 14ї доби – поступово зростає до максимальних значень – 6% та 13,6% відповідно. Найбільша частка кислоторозчинного ^{137}Cs визначена при сорбції лужно-модифікованим цеолітом (15%), палигорськітом (14%) та бентонітом ПБА-20 (13,6%); значно менша - кислотно-модифікованим цеолітом – 9%. Частка кислоторозчинного ^{137}Cs при сорбції іншими досліджуваними сорбентами коливається в межах 3,5 - 5%.

Тобто, найбільша частка кислоторозчинного ^{90}Sr характерна при сорбції бентонітом ПБА-20, природним та лужно-модифікованим цеолітами, а ^{137}Cs – лужно-модифікованим цеолітом, палигорськітом та бентонітом ПБА-20.

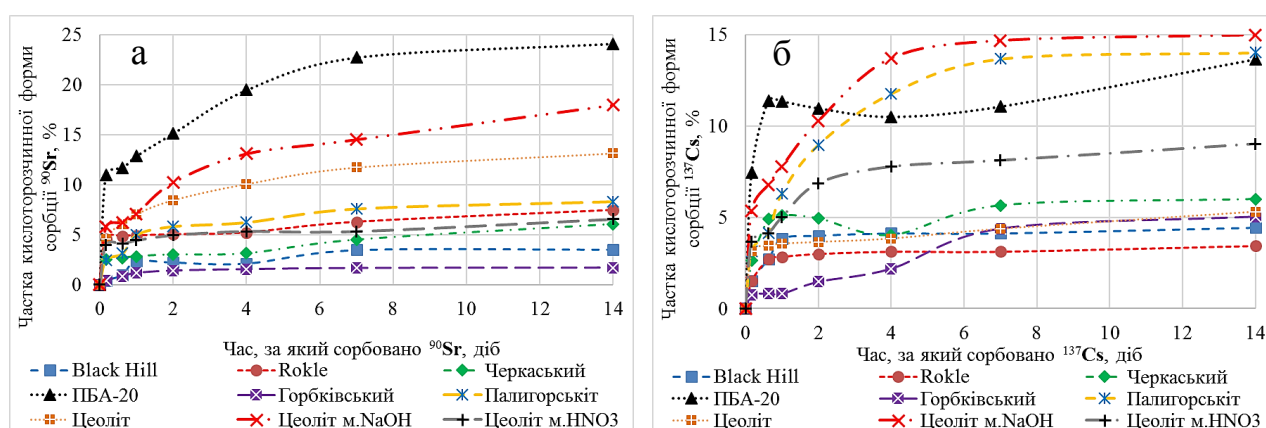


Рис. 4.10. Кислоторозчинна форма сорбції ^{90}Sr (а) та ^{137}Cs (б) природними та модифікованими сорбентами

Під залишковою формою ^{90}Sr та ^{137}Cs слід розуміти частку поглинутих нуклідів, що не була десорбована жодним з вищевказаних реагентів. Визначається як різниця між сорбованим нуклідом та сумою часток водорозчинної, іонообмінної та кислоторозчинної форм. Частка залишкової форми сорбції ^{90}Sr (рис. 4.11а) є невеликою та не перевищує 11%; практично для всіх досліджуваних сорбентів змінюється в три етапи: на першому етапі (впродовж першої доби експерименту) спостерігається зростання частки до

максимальних значень; на другому етапі (до сьомої доби) – поступове зниження частки; на третьому (після 7-ї доби) – частка практично не змінюється. Найбільше залишкового ^{90}Sr визначено для лужно-модифікованого цеоліту та бентоніту ПБА-20 (максимальні значення спостерігали на першу добу експерименту – 9,6% та 10,6% відповідно; на кінець експерименту – 3,9% та 4,7% відповідно).

Частка залишкової форми ^{137}Cs (рис. 4.11б) при сорбції всіма сорбентами, окрім модифікованих цеолітів зростає за класичною кривою Ленгмюра до насичення, а при сорбції кислотного- та лужно-модифікованим цеолітами спостерігається спочатку зростання до максимальних значень на першу добу експерименту, а потім часткове зниження до встановлення рівноваги. Максимальна частка залишкового ^{137}Cs визначена для природного та лужно-модифікованого цеолітів (29% та 33% відповідно на кінець експерименту).

Таким чином, найбільша частка залишкового ^{90}Sr визначена при сорбції Na-модифікованими сорбентами: бентонітом ПБА-20 та лужно-модифікованим цеолітом. ^{137}Cs – при сорбції природним та лужно-модифікованим цеолітами.

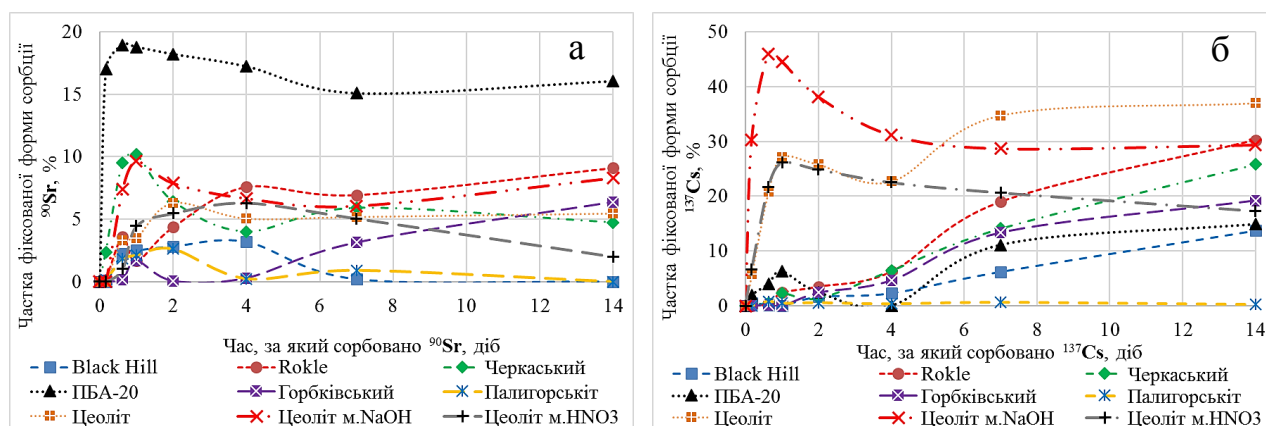


Рис. 4.11. Частка залишкового ^{90}Sr (а) та ^{137}Cs (б), сорбованих природними та модифікованими сорбентами

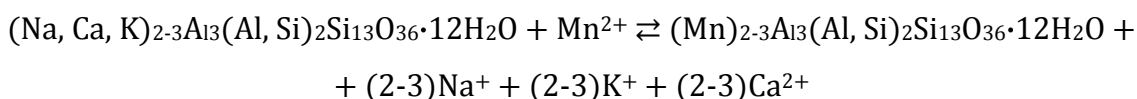
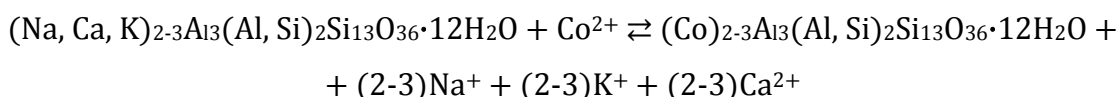
Загалом можна зробити висновок, що серед Na-модифікованих сорбентів найбільшою здатністю до необмінної (міцної) сорбції (з утворенням кислоторозчинної та залишкової форми радіонуклідів), володіють: для ^{90}Sr –

бентоніт ПБА-20, в меншій мірі - лужно-модифікований цеоліт; для ^{137}Cs – лужно-модифікований цеоліт. Ці сорбенти також відзначаються високою здатністю до іонообмінної сорбції радіонуклідів. Високою (значною) здатністю до необмінної (міцної) сорбції ^{137}Cs відзначаються також природний та кислотно-модифікований цеоліти. Для інших досліджуваних сорбентів (природні бентоніти Черкаського, Горбківського родовищ, Rokle, Black Hill, палигорськіт) характерні нижчі ступені сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs з вищим вмістом водорозчинної та іонообмінної форм сорбції та нижчим вмістом кислоторозчинної та залишкової форм.

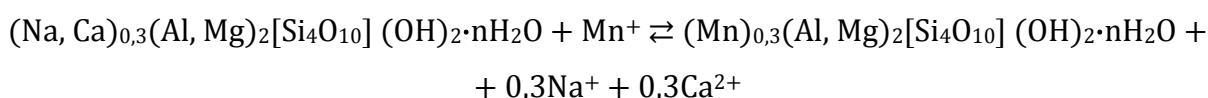
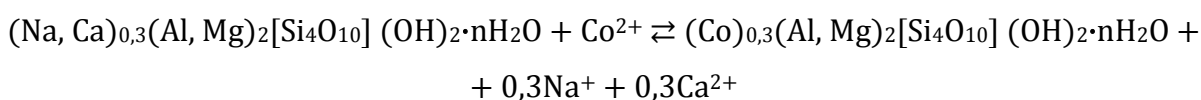
4.4. Сорбція Co^{2+} та Mn^{2+} на природними та модифікованими сорбентами

Процес сорбції стронцію та цезію різними сорбентами можна записати хімічними рівняннями іонного обміну:

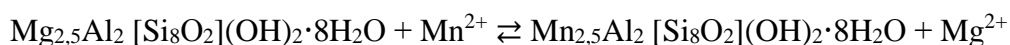
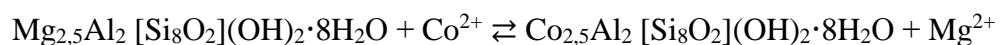
1. Сорбція кліноптилолітом (основний мінерал цеолітів):



2. Сорбція монтморилонітом (основний мінерал бентонітів):



3. Сорбція палигорськітом:



Результати дослідження **сорбції** Co^{2+} (рис. 4.12а) та Mn^{2+} (рис. 4.12б) показали, що сорбційна рівновага при поглинанні даних елементів з модельного розчину РРВ як природними, так і модифікованими сорбентами встановлюється протягом однієї – семи діб.

Максимальний ступінь сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} встановлено для Na-модифікованих бентонітів ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту (> 98%). Час встановлення сорбційної рівноваги при сорбції як Co, так і Mn бентонітом ПБА-20 складає 1-у добу, при сорбції бентонітом Rokle та лужно-модифікованим цеолітом – 4 доби. Сорбційна рівновага при сорбції обох металів кальцієвими бентонітами Черкаського родовища та Black Hill встановлюється через 7 діб від початку експерименту. Ступінь сорбції Co не перевищує 70%, а Mn – 40%. Низький ступінь сорбції Co встановлений на палигорськіті (до 30%), а Mn^{2+} – на кислотномодифікованому цеоліті (до 20%). Найнижчі ступені сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} визначені для природного цеоліту та бентоніту Горбківського родовища (< 15%). Таким чином, за ефективністю сорбції як Co^{2+} , так і Mn^{2+} (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності: ПБА-20, Rokle, лужно-модифікований цеоліт > Black Hill, бентоніт Черкаського родовища > палигорськіт (для Co^{2+}); кислотномодифікований цеоліт (для Mn^{2+}) > бентоніт Горбківського родовища, природний цеоліт Сокирницького родовища.

Тобто, найбільш ефективними сорбентами щодо Co^{2+} та Mn^{2+} серед досліджених зразків є Na-модифіковані сорбенти (ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт). Отже, модифікація природних сорбентів натрієм в разі підвищує ступінь сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} .

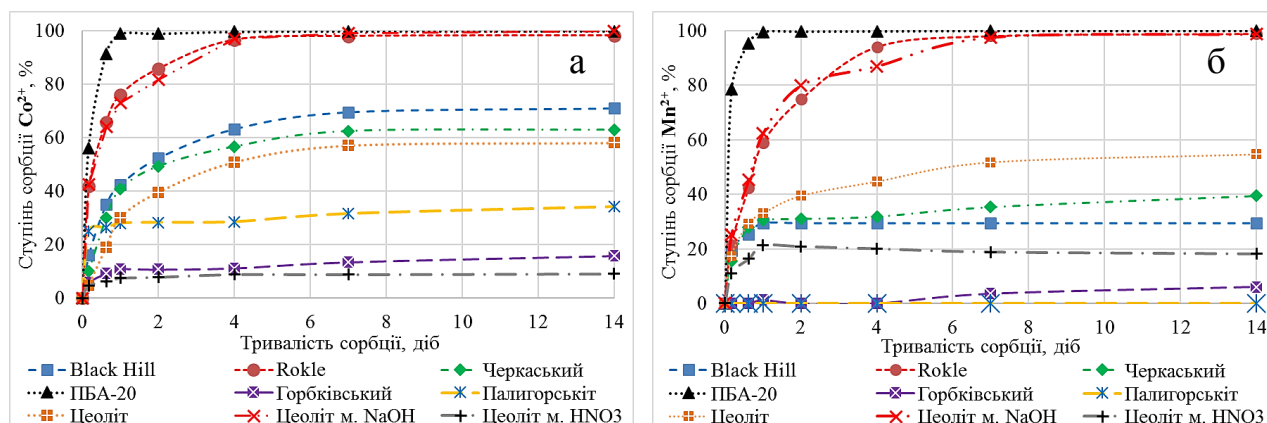


Рис. 4.12. Кінетика сорбції Co^{2+} (а) та Mn^{2+} (б) природними та модифікованими сорбентами

Проведено розрахунок коефіцієнтів розподілу (K_d) Co^{2+} (табл. 4.5) та Mn^{2+} (табл. 4.6) в системі сорбент – розчин виходячи з результатів визначення ступенів їх сорбції. Визначено, що найбільший коефіцієнт розподілу Co^{2+} (табл. 4.5) складає $5,1 \cdot 10^4$ при сорбції Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 протягом 14-ти діб. Другим за величиною K_d сорбентом щодо Co^{2+} є лужно-модифікований цеоліт зі значенням в $3,6 \cdot 10^4$.

Таблиця 4.5

Коефіцієнти розподілу (K_d) при сорбції Co^{2+} природними та модифікованими сорбентами

Сорбент	Коефіцієнт розподілу K_d	Час сорбції Co^{2+} , діб						
		0,167	0,625	1	2	4	7	14
Black Hill		19	54	74	110	172	229	245
Rokle		72	194	320	609	2942	5114	5884
Черкаський		11	43	69	98	131	166	170
ПБА-20		128	1062	9025	10039	36400	72900	91159*
Горбківський		6	10	12	12	13	16	19
Палигорський		33	36	39	39	40	46	52
Цеоліт		9	9	10	10	9	11	17
Цеоліт м. NaOH		74	179	272	449	3218	12067	36480*
Цеоліт м. HCl		5	7	8	8	10	10	10

* - зеленим кольором показаний сорбент з найбільшими значеннями K_d , синім – другий.

Встановлено, що найбільший коефіцієнт розподілу Mn^{2+} (табл. 4.6) в умовах експерименту складає $1,7 \cdot 10^4$ при сорбції Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 протягом 14 діб. Другим за величиною K_d сорбентом щодо Mn^{2+} є лужно-модифікований цеоліт зі значенням в $8,5 \cdot 10^3$.

Таким чином, визначені K_d нуклідів (Co^{2+} та Mn^{2+}) в системі сорбент – розчин свідчать про достатню ефективність, визначених в ході експерименту, найбільш ефективних сорбентів – бентоніту ПБА-20 та лужно-модифікованого цеоліту.

Таблиця 4.6

Коефіцієнти розподілу (K_d) при сорбції Mn^{2+} природними та модифікованими сорбентами

Сорбент	Коефіцієнт розподілу K_d	Час сорбції Mn^{2+} , діб						
		0,167	0,625	1	2	4	7	14
Black Hill		24	34	42	42	42	42	42
Rokle		27	73	143	297	1600	5213	9344
Черкаський		18	39	44	45	47	55	65
ПБА-20		367	828	2115	2823	4240	8490	17000*
Горбківський		0	0	1	0	0	4	6
Палигорськіт		0	0	0	0	0	0	0
Цеоліт		0	0	0	0	0	0	0
Цеоліт м. NaOH		34	83	166	400	673	4150	8500*
Цеоліт м. HCl		12	20	27	26	25	23	22

* - **зеленим** кольором показаний сорбент з найбільшими значеннями K_d , **синім** – другий.

Встановлено, що десорбція дистильованою водою (**водорозчинна** форма) Co^{2+} (рис. 4.13а) та Mn^{2+} (рис. 4.13б) на досліджуваних природних та модифікованих сорбентах є незначною і загалом не перевищує 6%. Вміст водорозчинної форми залежить від часу сорбції та змінюється по різному для розглянутих сорбентів. При сорбції Co^{2+} бентонітами ПБА-20, Rokle, Black Hill, та лужно-модифікованим цеолітом вміст водорозчинної форми є мінімальним (не перевищує 0,5%). На першому етапі (0 - 4 доба) спостерігається збільшення частки до максимального значення (0,5%); на другому етапі (4 - 14 доба) –

незначне зменшення частки. При сорбції Co^{2+} бентонітом Черкаського родовища частка водорозчинної форми сорбції поступово збільшується до максимального значення (1%) на 7-му добу експерименту. Інша картина спостерігалась для бентоніту Горбківського родовища, природного цеоліту Сокирницького родовища та палигорськіту: після різкого зростання вмісту водорозчинної форми сорбції Co до максимальних значень за перші 4 години експерименту, надалі вміст форми поступово зменшувався до мінімальних значень на 4 - 7 добу експерименту (1,8 - 1%; 2,8 - 13%; 5 - 3% відповідно).

Аналогічний тренд спостерігається і при сорбції Co^{2+} (рис. 4.13а) кислотномодифікованим цеолітом, проте час досягнення максимуму (5,4%) збільшився до 1-ї доби, а подальше зменшення є більш швидким і вміст водорозчинної форми досягає мінімуму (1,3%) на 7 добу експерименту.

Фіксація Mn^{2+} (рис. 4.13б) у водорозчинній формі всіма досліджуваними сорбентами протікала в два етапи: спочатку мало місце стрімке збільшення частки водорозчинних форм з досягненням на певний час максимальних значень, після чого протікало поступове її зменшення до 7-ї доби експерименту. В подальшому вміст водорозчинної форми практично не змінювався. Час досягнення максимуму суттєво відрізняється для досліджених сорбентів. За цією ознакою можна умовно виділити дві групи. До першої відносяться природні та модифіковані бентоніти а також природний та лужно-модифікований цеоліт, для яких час досягнення максимального вмісту водорозчинних форм (до 1%) складає 1 - 4 доби. До другої відносяться кислотномодифікований цеоліт та палигорськіт (час досягнення максимуму – до 4 годин). Слід також зазначити, що максимальний вміст водорозчинних форм для сорбентів, віднесених до другої групи є більш високим та складає 5% та 1,4% відповідно.

В цілому можна зробити висновок, що найменша частка водорозчинної форми при сорбції як Co^{2+} , так і Mn^{2+} характерна для бентонітів Черкаського родовища, Black Hill, ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту.

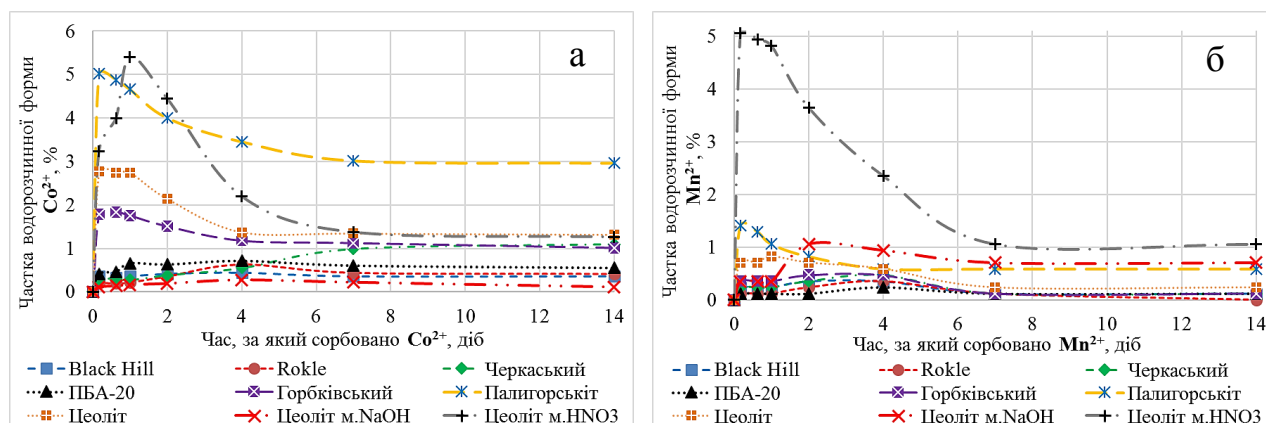


Рис. 4.13. Водорозчинна форма сорбції Co^{2+} (а) та Mn^{2+} (б) природними та модифікованими сорбентами

З результатів визначення вмісту іонообмінної форми Co^{2+} (рис. 4.14а) видно, що для всіх досліджуваних сорбентів на першому етапі (до 1 - 7 доби експерименту, в залежності від сорбенту) відбувається збільшення частки до максимальних значень. На другому етапі відбувається незначне зниження вмісту іонообмінної форми Co^{2+} (бентоніти Черкаського та Горбківського родовищ, Rokle, лужно-модифікований цеоліт) або вміст практично не змінюється (інші досліджувані сорбенти). За максимальним вмістом іонообмінної форми Co^{2+} досліджувані сорбенти можна розмістити в послідовність: Rokle (60%) > лужно-модифікований цеоліт (55%) > ПБА-20 (50%) > Black Hill (39%) > бентоніт Черкаського родовища (31,5%) > палигорськіт (20%) > бентоніт Горбківського родовища (8,2%) > природний цеоліт Сокирницького родовища (6%) > кислотномодифікований цеоліт (1,5%).

Частка іонообмінної форми Mn^{2+} (рис. 4.14б) стрімко зростає за перші 4 години сорбції із подальшими незначними коливаннями в сторону збільшення (бентоніт Rokle, палигорськіт) або зменшення (інші досліджувані сорбенти). Істотно відрізняється за динамікою вмісту іонообмінної форми Mn^{2+} лужно-модифікований цеоліт, для якого частка іонообмінної форми поступово зростає протягом всього експерименту (14 діб) до максимального значення – 45,5%. Максимальна частка іонообмінної форми сорбції Mn^{2+} складає на: 1) лужно-модифікованому цеоліті – 45,5%; 2) бентонітах Rokle та Black Hill – 16% та 15%;

3) бентонітах Черкаського родовища та ПБА-20 – 3,5% та 3,2%; 4) бентоніті Горбківського родовища, природному та кислотно-модифікованому цеолітах – менше ніж 1,5%.

Отже, найбільшим вмістом іонообмінної форми Co^{2+} характеризуються бентоніти ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт; Mn^{2+} – лужно-модифікований цеоліт.

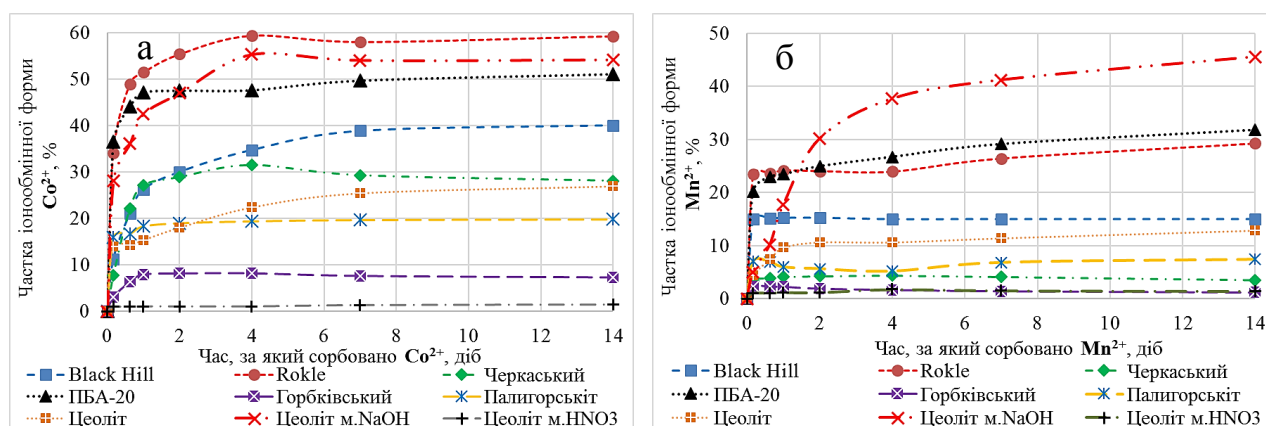


Рис. 4.14. Іонообмінна форма сорбції Co^{2+} (а) та Mn^{2+} (б) природними та модифікованими сорбентами

Визначення вмісту **кислотнорозчинної** форми сорбції Co^{2+} (рис. 4.15а) дозволило зробити висновок, що з часом її частка поступово зростає до досягнення максимальних значень на 7 - 14 добу експерименту: при сорбції бентонітами ПБА-20 – 35,5%, Black Hill – 26%, Черкаського родовища – 25%, Rokle – 23%, лужно-модифікованим цеолітом – 32% та палигорськітом – 7%. При сорбції Co^{2+} кислотнорозчинним та природним цеолітами, бентонітом Горбківського родовища частка кислотнорозчинної форми є мінімальною (до 2%) та досягає максимальних значень за 1-у добу експерименту.

Частка кислотнорозчинної форми сорбції Mn^{2+} (рис. 4.15б) для більшості досліджуваних сорбентів поступово зростає з часом (2 - 14 діб експерименту, в залежності від сорбенту) до максимальних значень. Серед використаних сорбентів відрізняється лужно-модифікований цеоліт, динаміка вмісту кислотнорозчинної форми Mn^{2+} якого протікає в чотири етапи: 1) до 4 години

експерименту – частка кислоторозчинної форми Mn^{2+} різко збільшується до 11%; 2) 4 години – 4 доби – поступово збільшується до 16,5%; 3) 4 - 7 доба – швидко зростає до 25,3%; 4) 7 - 14 доба – поступово збільшується до 30%.

Найбільша частка кислоторозчинної форми Mn^{2+} складає 30% при сорбції на лужно-модифікованому цеоліті, значно менша на бентонітах Rokle та Black Hill – 11,5 та 10,5% відповідно. Частка кислоторозчинної форми Mn^{2+} на бентонітах Черкаського та Горбківського родовищ, ПБА-20, палигорськіті, природному та кислотно-модифікованому цеолітах мінімальна (1 - 5%).

Тобто, найбільш ефективні за кислоторозчинною формою сорбції Co^{2+} є бентоніти ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт; Mn^{2+} - лужно-модифікований цеоліт.

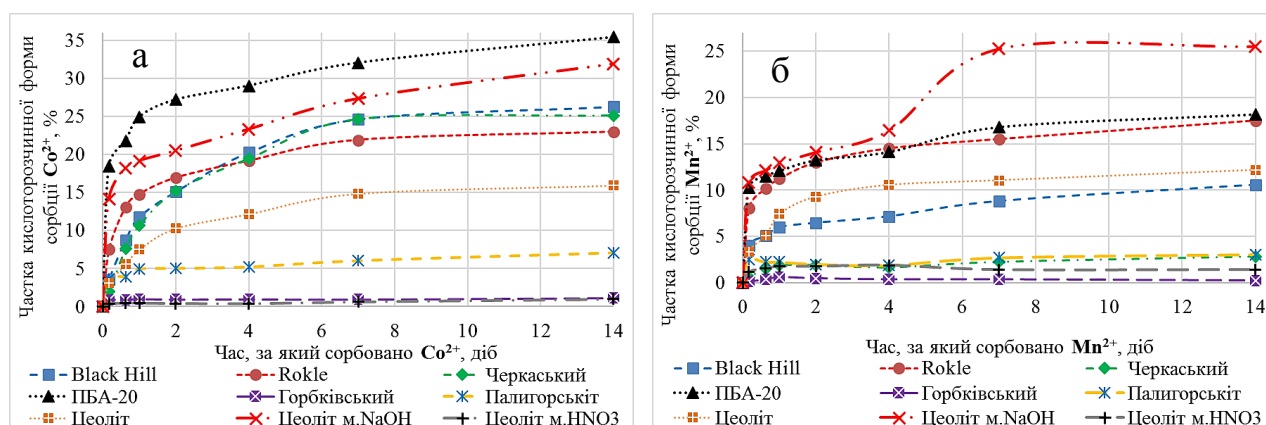


Рис. 4.15. Кислоторозчинна форма сорбції Co^{2+} (а) та Mn^{2+} (б) природними та модифікованими сорбентами

Частка залишкової форми Co^{2+} (рис. 4.16а) для першої групи досліджуваних сорбентів в залежності від часу на першому етапі зростає до максимальних значень для: бентоніту ПБА-20 – до 26% за 1 добу експерименту; бентонітів Rokle (18%), Black Hill (7,8%), лужно- та кислотно-модифікованих цеолітів (18% та 5% відповідно) – за 4 доби. На другому етапі відбувається зменшення частки залишкової форми на 1 - 10% в залежності від сорбенту. Для другої групи сорбентів – бентоніти Черкаського (8,6%) та Горбківського (6,3%)

родовищ, природний цеоліт (5,2%), Палигорськіт (5,1%) частка залишкової форми поступово зростає протягом всього експерименту.

Частка залишкової форми Mn^{2+} (рис. 4.16б) зростає з часом сорбції бентонітами ПБА-20, Rokle, Черкаського родовища та кислотномодифікованому цеоліті до максимальних значень (91,5%; 71%; 33%; 14% відповідно) за 1 - 4 доби експерименту та практично не змінюється в подальшому. Вміст залишкової форми лужно-модифікованого цеоліту та бентоніту Black Hill зростає до максимального значення (35 та 7,9%) за 2 доби сорбції з подальшим поступовим зменшенням до 24 та 3,6% на кінець експерименту.

Таким чином, найбільша частка залишкової форми сорбції Co^{2+} визначена для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokle, лужно-модифікованого цеоліту. У випадку Mn^{2+} – при сорбції бентонітами ПБА-20 та Rokle.

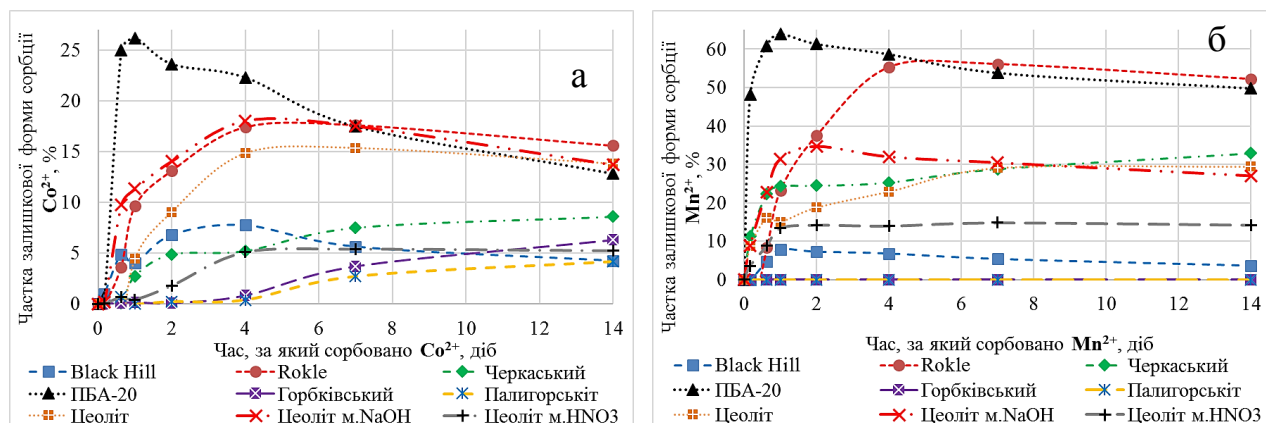


Рис. 4.16. Частка залишкової форми Co^{2+} (а) та Mn^{2+} (б), сорбованих на природних та модифікованих сорбентах

Загалом можна зробити висновок, що для Na-модифікованих сорбентів (бентонітів ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту) характерний високий ступінь сорбції з найбільшим вмістом міцних форм фіксації Co^{2+} та Mn^{2+} – кислоторозчинної та залишкової, а також високим вмістом іонообмінної форми. Для природних (Са-форма) бентонітів Black Hill та Черкаського

родовища характерний порівняно з Na-модифікованими значно нижчий ступінь сорбції з переважанням іонообмінної форми сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} . Для інших досліджуваних сорбентів (бентоніт Горбківського родовища, палигорськіт, природний та кислотно-модифікований цеоліт) характерні найнижчі ступені сорбції Co^{2+} та Mn^{2+} з високим вмістом водорозчинної та іонообмінної форм сорбції, низьким вмістом або відсутністю (для Mn^{2+}) кислоторозчинної та залишкової форм.

4.5. Сорбція радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами в залежності від початкових значень рН розчину

Важливою характеристикою є значення рН розчинів, з який проводиться сорбція радіонуклідів. Хоча в більшості випадків значення рН рідких радіоактивних відходів знаходяться в сильно лужному діапазоні, вирішено провести визначення залежності ступеню сорбції досліджуваних нуклідів (рис. 4.17) від початкових значень рН розчину, з якого проводили сорбцію.

Результати даних досліджень показали, що ступінь сорбції ^{90}Sr (рис. 4.17а), ^{137}Cs (рис. 4.17б), Co^{2+} (рис. 4.17в) та Mn^{2+} (рис. 4.17г) практично не залежить від початкових значень рН розчину (в діапазоні від 4 до 9 одиниць) і збільшується в межах декількох відсотків (в деяких випадках до 10%) в сильно лужному діапазоні (рН = 10 - 12 одиниць).

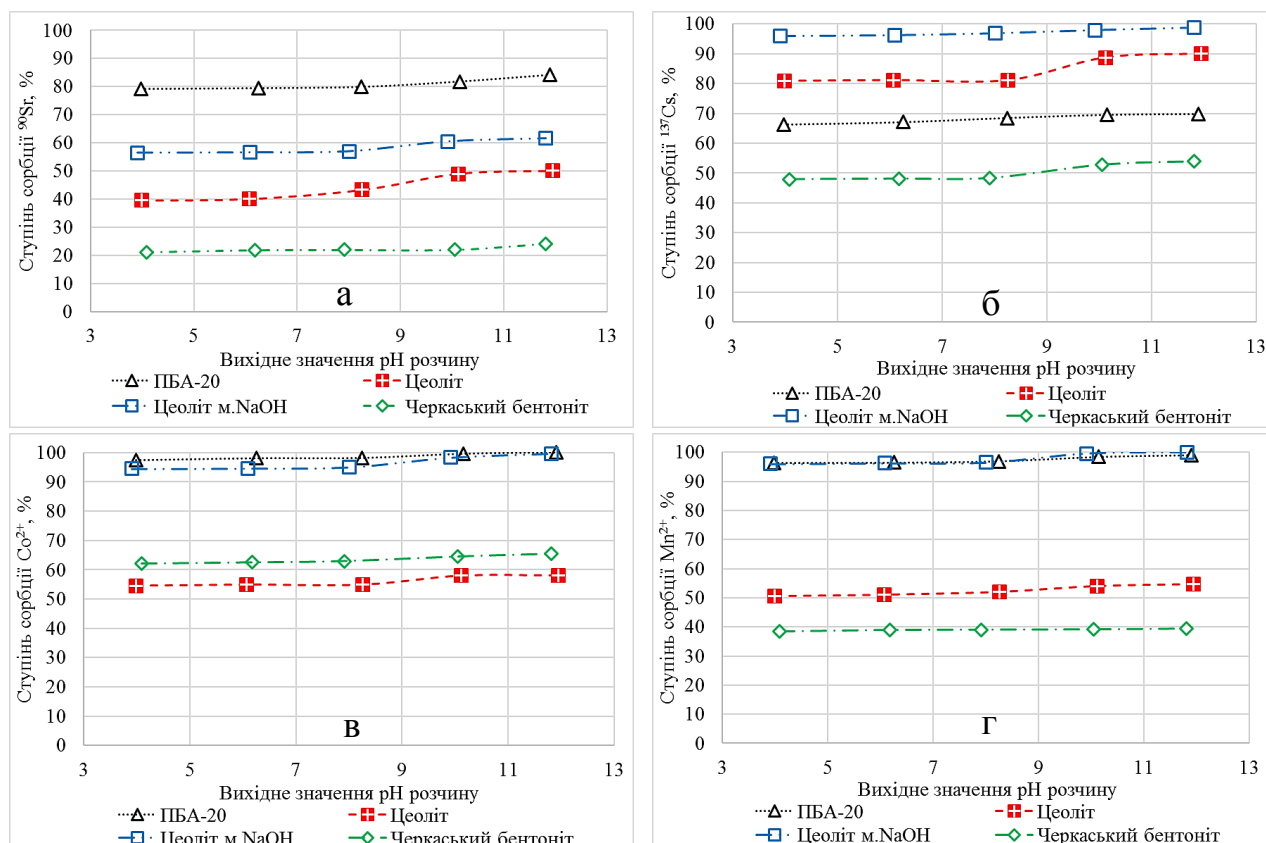


Рис. 4.17. Ступінь сорбції ^{90}Sr (а), ^{137}Cs (б), Co^{2+} (в) та Mn^{2+} (г), в залежності від вихідного значення pH модельного розчину РРВ

Порівняння початкових та кінцевих (після проведення сорбції) значень pH модельного розчину РРВ, наведених у табл. 4.7, дає змогу зробити висновок про високу буферну здатність досліджуваних природних та модифікованих сорбентів (Черкаський природний та Na-модифікований бентоніти, Сокирницький природний та лужно-модифікований цеоліти). Так, в діапазоні початкових значень pH від 4 до 8 одиниць кінцеві значення pH після сорбції склали: природним бентонітом – 3 - 3,2 одиниць; Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 – 8,91 - 8,93 одиниці; природним цеолітом – 6,7 - 7 одиниць; лужно-модифікованим цеолітом – 8,1 - 8,9 одиниць. В діапазоні вихідних значень pH розчину 10 - 12 одиниць, значення кінцеві значення pH при сорбції склали: природним бентонітом – 6,1 - 8,8 одиниць; Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 – 9,6 - 11 одиниць; природним цеолітом – 8,4 - 11,6 одиниць; лужно-модифікованим цеолітом – 10 - 11,1 одиниць.

Таблиця 4.7

Початкові та кінцеві значення рН розчину

Черкаський природний бентоніт		Na-мод. Черкаський бентоніт ПБА-20	
рН початкові	рН кінцеві	рН початкові	рН кінцеві
4,09	6,05	3,98	8,92
6,18	6,04	6,26	8,93
7,91	6,18	8,25	8,91
10,05	7,08	10,15	9,57
11,81	8,79	11,9	11,01
Природний Сокирницький цеоліт		Лужно-модифікований Сокирницький цеоліт	
рН початкові	рН кінцеві	рН початкові	рН кінцеві
3,99	6,71	3,91	8,09
6,07	6,83	6,09	8,49
8,26	6,98	8,01	8,84
10,12	8,4	9,92	10
11,95	11,58	11,82	11,06

Тобто, з результатів дослідження видно, що досліджувані природні та модифіковані глини придатні до використання в якості сорбентів радіонуклідів в широкому діапазоні рН, принаймні від 4 до 12 одиниць, а в сильно лужних середовищах, характерних для РРВ, спостерігається збільшення ступенів сорбції в межах до 10%.

4.6. Дослідження динаміки сорбції радіонуклідів цеолітами з РРВ

Ефективність сорбції радіонуклідів з багатокомпонентних розчинів може бути вищою у випадку використання сорбційної колонки (динамічні умови). Проте з представлених зразків природних та модифікованих сорбентів можливо використовувати в якості завантаження сорбційної колонки лише цеоліти, оскільки вони практично не набухають та можуть бути сформовані в гранули потрібного розміру. Тому, в даному дослідженні використовували природний та лужно-модифікований цеоліти, оскільки їх ефективність була високою в

дослідах зі статичними умовами. В свою чергу кислотно модифікований цеоліт виявився неефективним в дослідженнях сорбції нуклідів в статичних умовах, тому його не доцільно було використовувати в подальших дослідженнях. Також в даному дослідженні контролювали активність природного ^{40}K та концентрацію Fe^{3+} як конкуруючих нуклідів до ^{137}Cs та Co^{2+} відповідно.

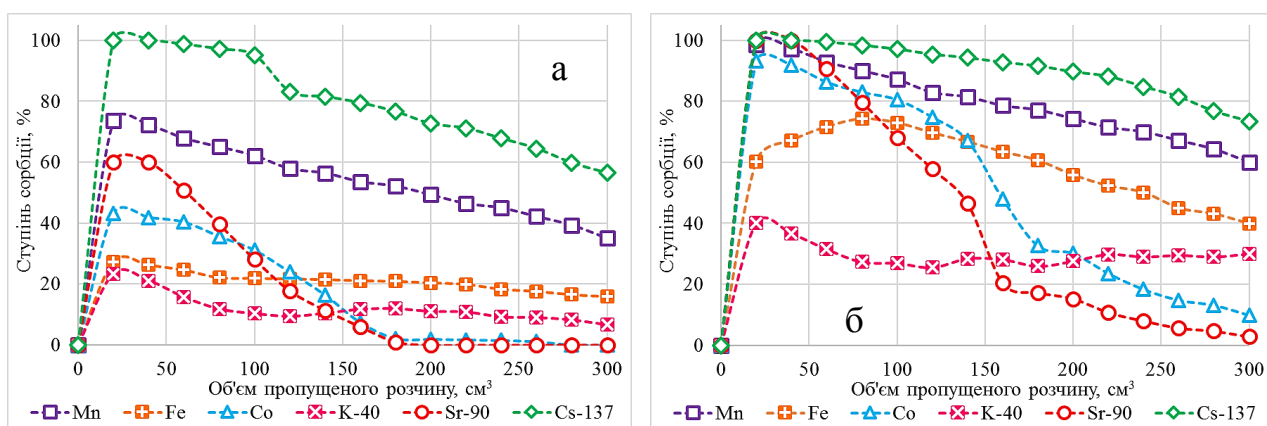


Рис. 4.18. Сорбція радіонуклідів природним (а) та лужно-модифікованим (б) цеолітами Сокирницького родовища в динамічних умовах (сорбційна колонка)

З результатів дослідження сорбції нуклідів природним (рис. 4.18а) та лужно-модифікованим (рис. 4.18б) цеолітами в динамічних умовах можна зробити висновки, що сорбція всіх нуклідів відбувається в два етапи – на першому етапі (до 40 - 60 см³ пропущеного розчину) спостерігається максимальний ступінь сорбції; на другому (40, 60 - 300 см³) – поступове або різке (для Co^{2+} та ^{90}Sr) зниження ступеню сорбції. Найефективніше в даних умовах протягом всього експерименту сорбується ^{137}Cs та Mn^{2+} , значно гірше – Co^{2+} та ^{90}Sr . Враховуючи високі ступені сорбції ^{137}Cs та низькі ступені сорбції його хімічного аналога ^{40}K можна зробити висновок про високу селективність цеолітів до сорбції цезію. Також можна говорити про обмежену до певної міри селективність цеолітів щодо Co^{2+} відносно Fe^{3+} . Лужно-модифікований цеоліт виявився значно ефективнішим в динамічних умовах за природний щодо всіх досліджених нуклідів у всіх точках експерименту, а ступені сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr

до 40 см³ пропущеного розчину складали 100%; Mn²⁺ – перевищували 97%; Co²⁺ – більше 91%.

4.7. Дослідження впливу ефективності деструкції органічних компонентів РРВ на сорбцію радіонуклідів

Для визначення ефективності впливу деструкції органічних компонентів РРВ на сорбцію нуклідів порівняли значення ступеню сорбції з модельного розчину без органічних компонентів та значення ступеню сорбції в присутності органічних компонентів (ЕДТА, шавлева кислота, СПАР) після проведення озонування протягом двох годин (рис. 4.19).

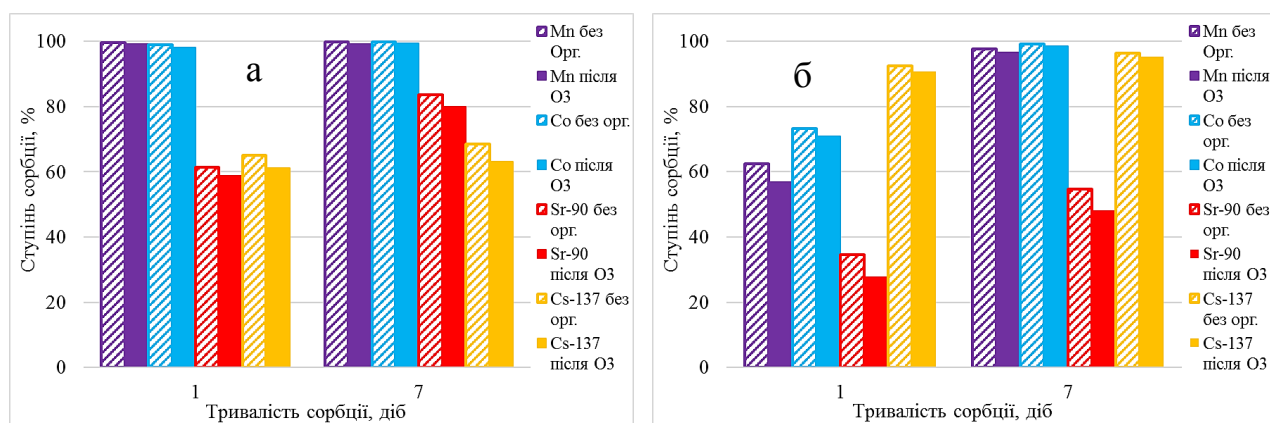


Рис. 4.19. Сорбція нуклідів з модельного розчину РРВ без органічних компонентів та з органічними компонентами після проведення озонування: модифікованим бентонітом ПБА-20 (а) та лужно-модифікованим цеолітом (б)

Експеримент виконано при тривалості сорбції протягом однієї та семи діб з використанням встановлених в попередніх дослідженнях найефективніших щодо ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, Co²⁺ та Mn²⁺ сорбентів: Черкаського бентоніту ПБА-20 та Сокирницького лужно-модифікованого цеоліту.

З результатів дослідження впливу деструкції органічних компонентів РРВ озonom на сорбцію радіонуклідів (рис. 4.19) можна зробити висновок, що навіть неповна деструкція органічних компонентів здатна практично зрівняти значення

ступенів сорбції радіонуклідів з розчинів після проведення озонування зі значеннями сорбції радіонуклідів з розчинів, що взагалі не містили органічні компоненти. Оскільки кінцеву концентрацію органічних речовин визначали біхроматним методом отримуючи значення ХСК а не концентрацію конкретних органічних речовин, можна припустити, що вихідні комплексоутворювачі (ЕДТА та шавлева кислота) в процесі озонування розкладаються практично повністю, а залишкові значення ХСК забезпечують їх проміжні продукти розкладу, які в свою чергу практично не перешкоджають подальшій сорбції досліджуваних радіонуклідів.

Висновки до розділу 4

Наведені вище результати досліджень дозволили зробити наступні висновки:

1. Одержано дані, що сорбційна рівновага при поглинанні ^{137}Cs , Co^{2+} , Mn^{2+} з модельного розчину РРВ всіма дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом однієї - семи діб, ^{90}Sr – двох - чотирнадцяти діб.

2. Встановлено, що за всіма дослідженими параметрами (ступінь сорбції, швидкість встановлення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції - кислоторозчинної та фіксованої) серед досліджуваних сорбентів найбільш ефективними є Na-модифіковані сорбенти: щодо ^{90}Sr , Co^{2+} , Mn^{2+} – модифікований натрієм бентоніт Черкаського родовища ПБА-20 (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr - 85%, Co^{2+} - 99%, Mn^{2+} - 99%); ^{137}Cs – лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища (ступінь сорбції ^{137}Cs - 99%).

3. Показано, що промислова модифікація бентонітів натрієм та лабораторна модифікація лугом (NaOH) цеоліту значно підвищує ступінь сорбції досліджуваних радіонуклідів в порівнянні з їх природними Ca-формами.

4. Визначено, що ступінь сорбції досліджуваних радіонуклідів як природними, так і модифікованими бентонітами та цеолітами практично не залежить від початкових значень рН розчину, а самі сорбенти мають високі буферні властивості.

5. Проаналізовано можливість використання цеолітів в якості сорбентів в динамічних умовах (сорбційна колонка) та визначено, що більш доцільно використовувати лужно-модифікований цеоліт для сорбції Co^{2+} , Mn^{2+} , ^{137}Cs та ^{90}Sr з модельного розчину РРВ. Також встановлено, що для цеолітів характерна висока селективність щодо ^{137}Cs по відношенню до його хімічного аналогу – ^{40}K .

6. Показано, що проведення попереднього озонування розчину протягом 2-х годин ефективно руйнує органічні компоненти РРВ таким чином, що ступінь сорбції досліджуваних радіонуклідів нижчий лише на 2 - 3% з розчину після проведеного озонування в порівнянні з контрольним розчином, що не містив органічних компонентів.

РОЗДІЛ 5 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ТА РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ БЛОК-СХЕМИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ РРВ АЕС

5.1. Математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів найбільш ефективними сорбентами

Продуктивність і вартість сорбентів, а також способи їхнього застосування, відіграють важливу роль для проектування технологічно ефективних адсорберів. Адсорбційна ємність сорбентів і необхідний час контакту є двома ключовими показниками, які використовують при проектуванні адсорберів, обумовленими рівновагою та кінетикою адсорбції. Статична адсорбція може передбачити тільки кінцевий рівноважний стан системи. Кінетичний аналіз дозволяє встановити швидкість поглинання адсорбату й час, необхідний для завершення процесу адсорбції [148].

Для цілей глибокого адсорбційного вилучення з розчинів слідових кількостей радіонуклідів необхідно оптимізувати процеси, що протікають у динамічних умовах, що, у свою чергу, визначається природою й структурою сорбентів й їхньою взаємодією з компонентом що підлягає вилученню. Використання сорбентів з розгалуженою мезопористою структурою й високою питомою площею поверхні полегшує доступ нуклідів до сорбційних центрів, що може впливати на кінетичні параметри сорбційного процесу. Внаслідок складності й багатостадійності сорбційного процесу вилучення радіонуклідів з РРВ, для виявлення лімітуючої стадії кінетики доцільно оцінити адекватність декількох кінетичних моделей [149].

Проведено аналіз досвіду використання термодинамічного моделювання для вирішення завдань, пов'язаних як з безпечним захороненням радіоактивних відходів, так і з можливістю сорбційного вилучення радіонуклідів з РРВ та

переведення кінцевих продуктів в стан, придатний до захоронення. Для вирішення цієї задачі доцільно використовувати розроблені в Україні сорбційні моделі, які також використовують для оцінки ефективності компонентів СІБ та оцінки геохімічної еволюції геологічного середовища. Термодинамічне моделювання використовують для врахування фізико-хімічних взаємодій при аналізі безпеки сховищ РАВ та показано місце цього підходу в обґрунтуванні безпеки захоронення радіоактивних відходів [79]. В даній роботі використовували математичні моделі, визначали їх адекватність за рядом параметрів, обрали найбільш підходящу модель в даних умовах для врахування фізико-хімічних взаємодій при сорбції радіонуклідів найбільш ефективними серед досліджених сорбентами.

Таким чином, використання кінетичних моделей при описі сорбційних процесів вилучення з РРВ може дозволити охарактеризувати механізм сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами з різною пористою структурою й встановити лімітуючу стадію адсорбції для наступного визначення оптимальних умов технологічного процесу дезактивації РРВ.

Метою даної роботи була оцінка адекватності використання хімічних і дифузійних моделей для опису кінетики сорбційного вилучення радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами з модельних розчинів РРВ.

Математичне моделювання кінетики сорбції досліджуваних нуклідів (Cs, Sr, Co, Mn) проводили для двох експериментально визначених раніше в роботі найбільш ефективних сорбентів: Na-модифікованого бентоніту Черкаського родовища ПБА-20 та лужно-модифікованого цеоліту Сокирницького родовища. Використовували наступні математичні моделі, описані в табл. 5.1: моделі внутрішньої та зовнішньої дифузії, параболічну модель Вебера-Морріса, моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядку, рівняння Єловича та модель кінетики складних хімічних процесів [150].

Таблиця 5.1

Короткий опис кінетичних моделей

Модель	Рівняння у диференційній формі	Оціночне рівняння	Параметри, що оцінюються
Рівняння дифузійної кінетики			
Модель внутрішньої дифузії	-	$q_t = k_p \cdot t^n$	k_p n
Параболічна модель Вебера - Морріса	-	$q_t = k_{ip} \cdot t^{1/2} + C$	k_{ip} C
Рівняння хімічної взаємодії			
Модель псевдо-першого порядку	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$, $q_t(t = 0) = 0$	k_1 q_e
Модель псевдо-другого порядку	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$, $q_t(t = 0) = 0$	k_2 q_e
Рівняння Єловича	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$, $q_t(t = 0) = 0, \alpha \cdot \beta \gg 1$	α β
Моделі кінетики складних хімічних процесів			
Модель кінетики складних хімічних процесів	$\begin{cases} \frac{dC_{Mex_1^{z-1}}}{dt} = k_1 \cdot C_{Me^z} - k_2 \cdot C_{Mex_1^{z-1}} \\ \frac{dC_{Mex_2^{z-1}}}{dt} = k_3 \cdot C_{Me^z} \\ \overline{C_{Me}} = C_{Mex_1^{z-1}} + C_{Mex_2^{z-1}} \end{cases}$	$\begin{cases} Me^{z+} + x_1^- \xrightarrow{k_1} Me \cdot x_1^{z-1} \\ Me \cdot x_1^{z-1} \xleftarrow{k_2} Me^{z+} + x_1^- \\ Me^{z+} + x_2^- \xrightarrow{k_3} Me \cdot x_2^{z-1} \end{cases}$	k_1 k_2 k_3 x_1 x_2

k_1 – константа швидкості першого порядку, 1/хв

q_e – рівноважна концентрація розчиненого металу, мг/л

q_t – концентрація розчиненого металу на час t , мг/л

k_2 – константа швидкості другого порядку, 1/(хв·мг/л)

k_3 – константа швидкості третього порядку, 1/(хв·мг/л)

α – початкова швидкість вилуговування, мг/(л·хв)

β – швидкість вилуговування під час всього експерименту, 1/мг

C_0 – початкова концентрація металу, мг/г

V – об'єм розчину, л

m – маса зразка, г

k_0 (л/г), σ – константи

k_p – константа швидкості дифузії всередині частки, мг·г⁻¹/хвⁿ

n – константа

Таблиця 5.2

Параметри оцінки адекватності моделі

Назва параметра	Абревіатура	Формула розрахунку
Середнє абсолютне відхилення	MAD	$MAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i $
Середньоквадратична похибка	MSE	$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i^2$
Сума квадратів похибки	SSE	$SSE = \sum_{i=1}^n e_i^2$
Середня абсолютна похибка	MAPE	$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ e_i }{Y_i} \cdot 100$
Середня відсоткова похибка	MPE	$MPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{e_i}{Y_i} \cdot 100$
Коефіцієнт детермінації	R^2	$R^2 = 1 - \frac{SSE}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}$
Скорегований коефіцієнт детермінації	R^2_{adj}	$R^2_{adj} = 1 - \frac{n-1}{n-r-1} (1 - R^2)$
Критерій Пірсона	χ^2	$\chi^2 = n \sum_{i=1}^k \frac{(\frac{n_i}{n} - P_i(\theta))^2}{P_i(\theta)}$
Критерій Фішера	F	$F = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \sim F(m-1, n-1)$
Байесовський інформаційний критерій (критерій Шварца)	BIC	$BIC = \ln(MSE) + \frac{(r+1) \ln n}{n}$
Інформаційний критерій Акаїке	AIC	$AIC = \ln(MSE) + \frac{2(r+1)}{n}$

Для оцінки адекватності математичних моделей кінетики сорбції радіонуклідів Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 та лужно-модифікованим цеолітом розраховано спеціальні параметри, наведені в табл. 5.2 та детально описані в роботі А.Н. Одейчука [151].

Результати математичного моделювання кінетики сорбції нуклідів (Cs, Sr, Co, Mn) Na-модифікованим бентонітом Черкаського родовища ПБА-20 та визначення параметрів адекватності моделей (додаток А, табл. А1) дозволяють зробити висновок, що для всіх досліджуваних нуклідів за сукупністю параметрів найбільш адекватною моделлю є модель кінетики складних хімічних процесів. Як видно з рис. 5.1, модель кінетики складних хімічних процесів точно описує процес сорбції нуклідів, а аналітичні криві розв'язку рівняння практично повністю співпадають з експериментальними даними.

Менш адекватними за сукупністю показників виявились моделі – рівняння хімічної взаємодії (псевдо-першого та псевдо-другого порядку, рівняння Словича), проте опис за їх допомогою кінетики сорбції нуклідів в даному випадку має певний сенс в силу простоти даних рівнянь та мінімальної кількості параметрів (по два), що задаються.

Найменш адекватні моделі для опису даної кінетики сорбції нуклідів за сукупністю визначених параметрів є моделі дифузійної кінетики (внутрішньою та зовнішньою дифузії, параболічна модель Вебера-Морріса). Так, з результатів моделювання можна зробити висновок, що моделі дифузійної кінетики взагалі не можна використовувати для опису кінетики сорбції нуклідів бентонітом ПБА-20.

Отже, найбільш адекватною та придатною до використання в якості математичної моделі кінетики сорбції ^{137}Cs , ^{90}Sr , Co^{2+} , Mn^{2+} Na-модифікованим бентонітом Черкаського родовища ПБА-20 можна вважати модель кінетики складних хімічних процесів.

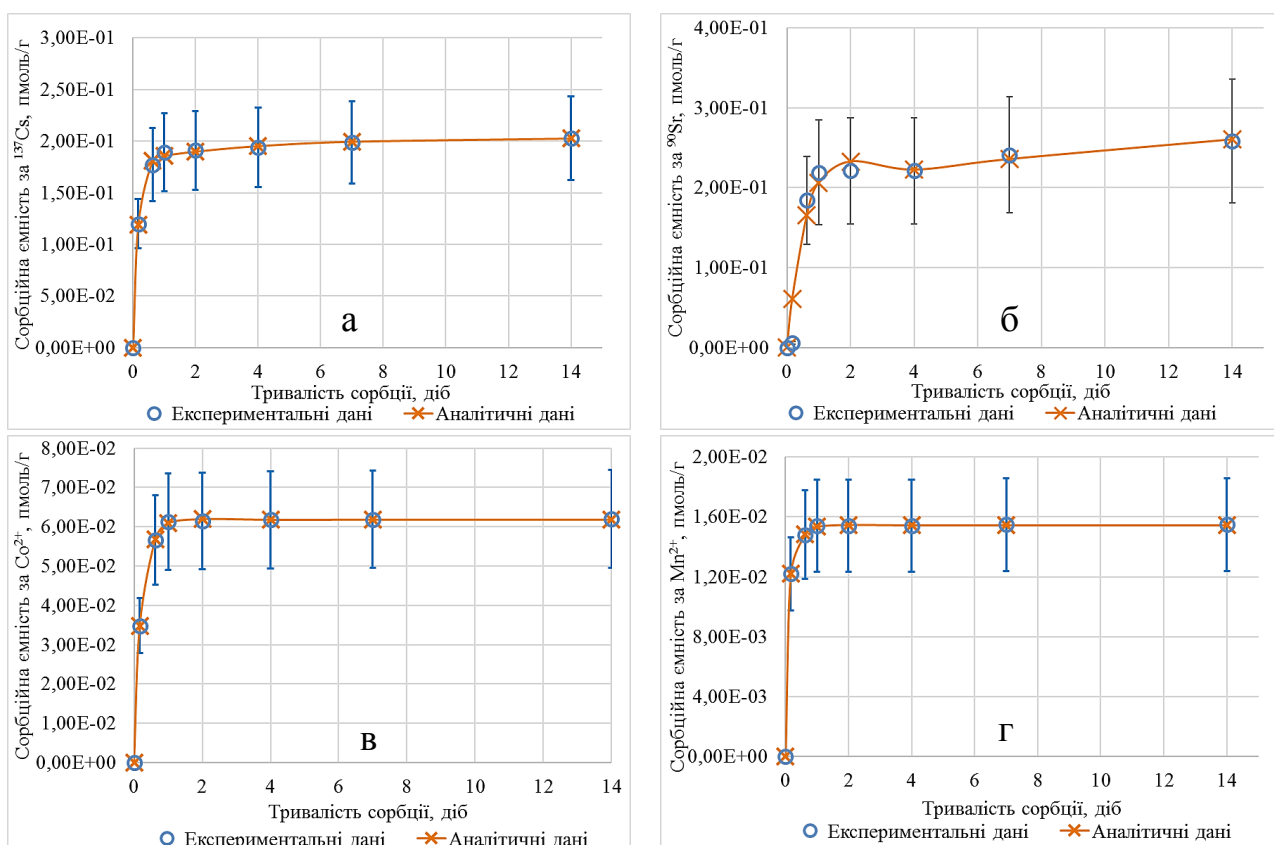


Рис. 5.1. Результати математичного моделювання кінетики сорбції ^{137}Cs (а), ^{90}Sr (б), Co^{2+} (в) та Mn^{2+} (г) Na-модифікованим бентонітом ПБА-20 (модель кінетики складних хімічних процесів)

Результати математичного моделювання кінетики сорбції нуклідів (Cs, Sr, Co, Mn) лужно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища та визначення параметрів адекватності моделей (додаток А, табл. А2) дозволяють зробити висновок, що для всіх досліджуваних нуклідів за сукупністю параметрів найбільш адекватною моделлю є модель кінетики складних хімічних процесів. Як видно з рис. 5.2, модель кінетики складних хімічних процесів точно описує процес сорбції нуклідів, а аналітичні криві розв'язку рівняння практично повністю співпадають з експериментальними даними.

Менш адекватними за сукупністю показників виявились моделі – рівняння хімічної взаємодії (псевдо-першого та псевдо-другого порядку, рівняння Єловича), проте опис за їх допомогою кінетики сорбції нуклідів в даному випадку має певний сенс в силу простоти даних рівнянь та мінімальної кількості параметрів (по два), що задаються.

Найменш адекватні моделі для опису даної кінетики сорбції нуклідів за сукупністю визначених параметрів є моделі дифузійної кінетики (внутрішньою та зовнішньою дифузії, параболічна модель Вебера-Морріса). Так, з результатів моделювання можна зробити висновок, що моделі дифузійної кінетики взагалі не можна використовувати для опису кінетики сорбції нуклідів лужно-модифікованим цеолітом.

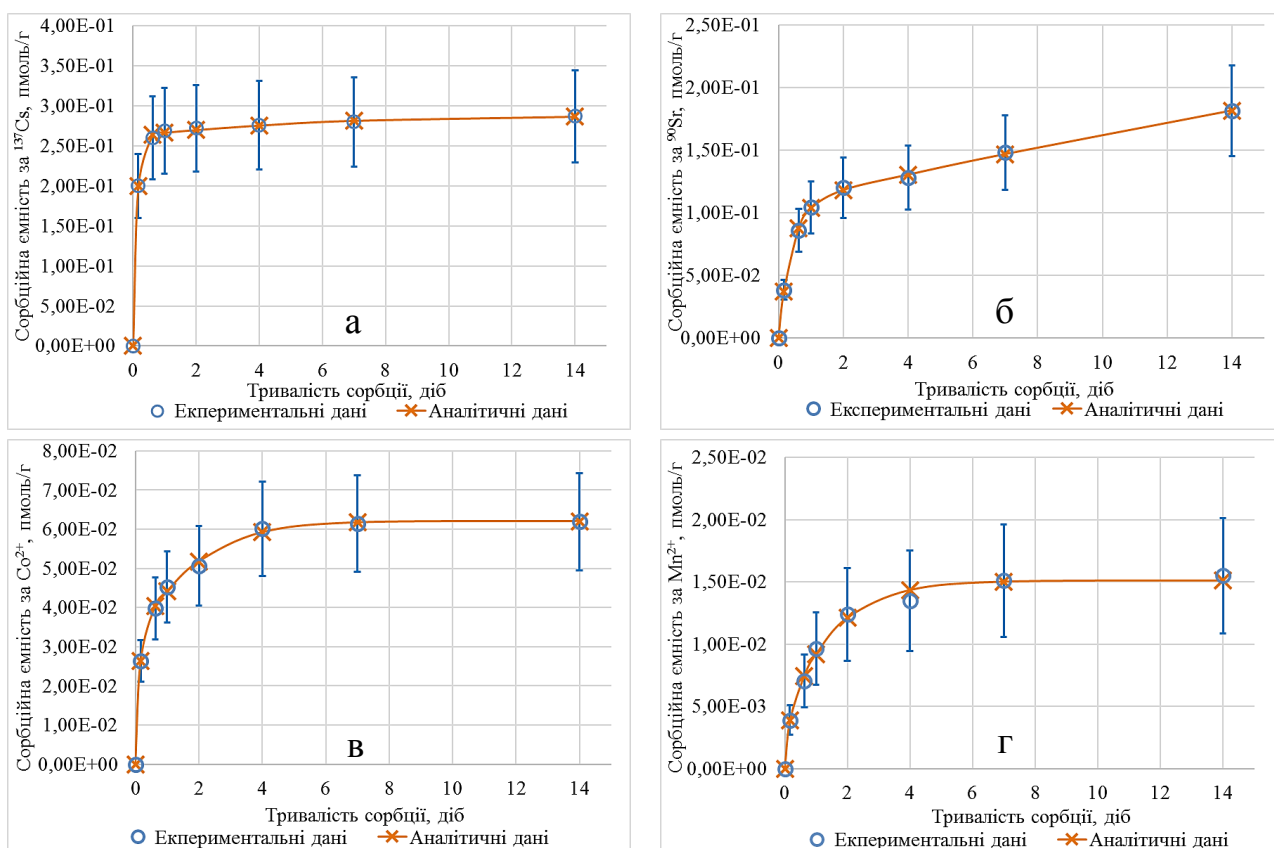


Рис. 5.2. Результати математичного моделювання кінетики сорбції ^{137}Cs (а), ^{90}Sr (б), Co^{2+} (в) та Mn^{2+} (г) лужно-модифікованим цеолітом (модель кінетики складних хімічних процесів)

Отже, найбільш адекватною та придатною до використання в якості математичної моделі кінетики сорбції ^{137}Cs , ^{90}Sr , Co^{2+} , Mn^{2+} лужно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища можна вважати модель кінетики складних хімічних процесів.

5.2. Концептуальна блок-схема екологічно безпечної дезактивації РРВ

Рідкі радіоактивні відходи подають в бак накопичувач (1), потім розчин подається в відстійник (3), де до розчину додають NaOH доводячи значення рН до 11 - 12 одиниць та відділяють утворений осад. Далі розчин подають в блок механічної очистки (4) для відокремлення твердих нерозчинних домішок, потім подається в камеру для озонування (6) в якій знизу через розчин пропускають озон з озонатора (5). Далі відокремлюють осад оксидів/гідроксидів металів, а розчин подають на перший етап сорбційної очистки – в реактор з перемішуванням (7) та додають сорбент – бентоніт. Другий етап сорбційної очистки проводять в динамічних умовах – розчин подають в адсорбер (8) заповнений цеолітом. Розчин нерадіоактивних солей подають в випарний апарат (9) та отримують нерадіоактивний сольовий плав.

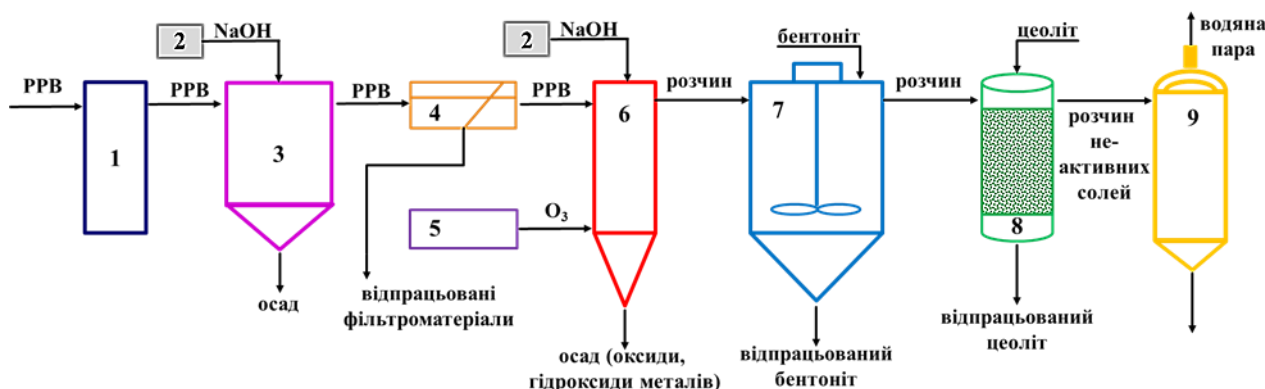


Рис. 5.3. Концептуальна блок-схема очищення РРВ АЕС: 1 – Бак-накопичувач РРВ; 2 – Баки для реагенту (NaOH); 3 – Відстійник; 4 – Блок механічної очистки; 5 – Озонатор; 6 – Камера для озонування; 7 – Хімічний реактор з перемішуванням; 8 – Адсорбційна колона; 9 – Випарний апарат.

Вторинні радіоактивні відходи від очищення пропонується змішувати та бетонувати. Очищення за даною схемою дозволить зменшити об'єм РРВ, а також дозволить перевести відходи в стан, придатний до довготривалого зберігання та захоронення.

5.2.1. Розрахунок зменшення об'ємів РРВ з використанням запропонованої концептуальної схеми

Мінералізація вихідного модельного розчину не упарених РРВ, використаного в роботі, складає 17,6 г солей/дм³. Отже, згідно з діючою на АЕС технологією глибокого упарювання РРВ при повному випаровуванні розчинника (води) з 1 дм³ розчину утворюється 17,6 г радіоактивних відходів (1,76%), масова частка радіонуклідів в яких мізерна. З використанням запропонованої технології кількісний склад відходів буде наступним: осадки оксидів та гідроксидів металів, що утворюються в процесі фільтрування, підлугування та проведення озонування (з постійним підлугуванням розчину в процесі) складуть до 0,1 г/дм³ розчину (0,01%); сума відпрацьованого бентоніту та цеоліту складе 10 г/дм³ розчину (1%). Тобто, сума відходів що утворяться в процесі очистки РРВ запропонованою схемою складе $10 + 0,1 = 10,1$ г/дм³ відходів (1,1%).

Таким чином, зменшення об'єму відходів в порівнянні з діючою схемою переробки шляхом глибокого упарювання складе $17,6 / 10,1 = 1,74$ рази. При оптимізації процесів в запропонованій схемі та визначенні чітких технологічних параметрів при розробці майбутньої технології очищення РРВ з використанням доробку представленого в даній роботі, можна зменшити об'єми РРВ принаймні в 2^{-а} рази. Окрім того, відходи отримані в результаті переробки з використанням даної схеми відповідатимуть критеріям їх приймання на довгострокове зберігання та захоронення.

Висновки до розділу 5

Наведені вище результати досліджень дозволили зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що за сукупністю параметрів адекватності (МАРЕ, МРЕ, R^2 , R^2_{adj} , χ^2 , F, BIC, AIC) математичних моделей кінетики сорбції всіх досліджуваних радіонуклідів (Co, Mn, Cs, Sr) визначеними раніше найефективнішими сорбентами (бентоніт ПБА-20 та лужно-модифікований цеоліт) найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених є «модель кінетики складних хімічних процесів».

2. Визначено, що найменш адекватними серед представлених математичних моделей кінетики сорбції радіонуклідів виявилися моделі зовнішньої та внутрішньої дифузії.

3. Розроблено концептуальну схему блок-схему екологічно безпечної дезактивації РРВ АЕС виходячи з логіки даної дисертаційної роботи. Розраховано, що зменшення об'єму відходів в порівнянні з діючою схемою переробки шляхом глибокого упарювання складе при оптимізації процесу до 2^{-x} разів. Відходи отримані в результаті переробки з використанням даної схеми відповідатимуть критеріям екологічної безпеки їх приймання на довгострокове зберігання та захоронення.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в процесі обробки органічних компонентів (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР) трапних вод АЕС озоном суттєво знижується величина рН, що призводить до зменшення ефективності їх деструкції, а сам процес деструкції відбувається в два етапи: швидкий (до 40 - 60 хв експерименту) та повільний, що, ймовірно, пов'язано зі швидкою витратою $\cdot\text{OH}$ та $\cdot\text{O}$ радикалів на першому етапі деструкції та необхідністю їх накопичення для окиснення на другому етапі.

2. Вперше показано, що найвища ефективність деструкції органічних компонентів досягається за умов постійного підлогування розчину та підтримуванні значень рН на рівні 11 - 12 од. В таких умовах ступінь деструкції ЕДТА значно вищий (86%) за ступінь деструкції щавлевої кислоти (51%), а ступінь деструкції органічних компонентів модельного розчину трапних вод АЕС складав 67%.

3. Показано, що в процесі озонування утворюються осади гідроксидів та оксидів металів (як приклад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , тощо), на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та абсорбції. Під час озонування концентрація Mn^{2+} зменшується на 94,3%, Co^{2+} – на 6%, активність ^{137}Cs знижується на 26%, а ^{90}Sr – на 15,7%.

4. Визначено, що сорбційна рівновага при поглинанні Co^{2+} , Mn^{2+} , ^{137}Cs з модельного розчину дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом однієї - семи діб, ^{90}Sr – двох - чотирнадцяти діб. Швидкість встановлення рівноваги та ступінь сорбції радіонуклідів як природними, так і модифікованими сорбентами практично не залежить від початкових значень рН розчину, а самі сорбенти мають високі буферні властивості.

5. Встановлено, що за визначеними сорбційними параметрами (ступінь сорбції, швидкість досягнення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції – кислоторозчинної та залишкової) серед досліджених сорбентів найбільш ефективними та екологічно безпечними є Na-модифіковані сорбенти: щодо ^{90}Sr , Co^{2+} , Mn^{2+} – модифікований содою бентоніт Черкаського родовища ПБА-20 (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr – 85%, Co^{2+} – 99%, Mn^{2+} – 99%); ^{137}Cs – лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища (ступінь сорбції ^{137}Cs – 99%). Таким чином, промислова модифікація бентонітів содою та лабораторна модифікація цеоліту лугом (NaOH) суттєво підвищує ступінь сорбції досліджених радіонуклідів у порівнянні з їх природними Ca-формами.

6. Проаналізовано можливість використання цеолітів як сорбентів у динамічних умовах для екологічно безпечного вилучення радіонуклідів з трапних вод АЕС та визначено, що доцільніше використовувати лужно-модифікований цеоліт для сорбції Co^{2+} , Mn^{2+} , ^{137}Cs та ^{90}Sr з модельного розчину. Показано, що для цеолітів характерна висока селективність щодо ^{137}Cs порівняно з його хімічним аналогом ^{40}K .

7. Виявлено, що проведення попереднього озонування розчину протягом 2 год ефективно руйнує органічні компоненти РРВ: ступінь сорбції радіонуклідів нижчий лише на 2 - 3% з розчину після проведеного озонування в порівнянні з контрольним розчином, що не містив органічних компонентів.

8. Встановлено, що за сукупністю параметрів адекватності (МАРЕ, МРЕ, R^2 , R^2_{adj} , χ^2 , F, ВІС, АІС) математичних моделей кінетики сорбції радіонуклідів (Co, Mn, Cs, Sr) визначеними найефективнішими сорбентами (бентоніт ПБА-20 та лужно-модифікований цеоліт) найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених є модель кінетики складних хімічних процесів.

9. Запропоновано концептуальну блок-схему екологічно безпечної дезактивації трапних вод АЕС, яка базується на використанні дешевої сировини (природних глин і цеолітів) та доступних реагентів для їхньої модифікації і не потребує складного технологічного обладнання. Розраховано очікуване зменшення об'єму відходів у порівнянні з діючою схемою переробки шляхом глибокого упарювання – до 2 разів, а вторинні відходи, отримані в результаті переробки будуть придатними до переведення їх у стан, що відповідатиме критеріям екологічної безпеки їх приймання на довгострокове зберігання та захоронення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом» – Звіт – Київ: ДП «НАЕК «Енергоатом», 2016. – 137 с.
2. Никифоров А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Nuclear power in Ukraine [Електронний ресурс] // World Nuclear Association. – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-t-z/ukraine.aspx>.
4. Чорнобильська атомна електростанція [Електронний ресурс] // Wikipedia – Режим доступу до ресурсу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Чорнобильська_атомна_електростанція#cite_note-6.
5. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / [Н.С. Бабаев, В.Ф. Демин, Л.А. Ильин та ін.]. – Москва: Энергоиздат, 1981.
6. Improvement of radioactive liquid waste treatment efficiency by sequential cationic and anionic ion exchangers / E.H. Borai, M.A. Hilal, M.F. Attallah, F.A. Shehata // *Radiochimica Acta*. – 2008. – № 96. – P. 441-447.
7. Радиоекологические проблемы ядерной энергетики / Р.М. Алексахин, И.И. Крышев, С.В. Фесенко, Н.И. Санжарова. // *Атомная энергия*. – 1990. – Т. 86. – Вип. 5. – С. 320-328.
8. Воронин А.П. Активность радионуклида в теплоносителе второго контура АЭС с ВВЭР-440/Л / А.П. Воронин, В.Ф. Волков, Козлов. // *Москва: Атомная энергия*. – 1999. – Т. 86. – Вип. 1. – С. 31.
9. Ядерная технология / В.П. Шведов, В.М. Седов, И.Л. Рыбальченко, И.Н. Власов. – Москва: Атомиздат, 1995.
10. Герасимов В.В. Водный режим атомных электростанций / В.В. Герасимов, А.И. Касперович, О.И. Мартынова. – Москва: Атомиздат, 1976.

11. Мамаев Л. А. Исследование возможности применения щавелевокислых растворов для дезактивации контура РВПК-1000 / Л.А. Мамаев, В.К. Лазаров, А.А. Малинин. // Атомная энергия. – 1990. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 186.

12. Хирлин З.Й. Методы дезактивации АЭС исследовательских центров и горячего оборудования / З.Й. Хирлин, М. Деак. – Москва: Атомиздат, 1989. – 220 с.

13. International Atomic Energy Agency. Standardization of Radioactive Waste Categories. TRS No. 101 – Vienna, Austria: IAEA, 1970.

14. International Atomic Energy Agency. Review of the Factors Affecting the Selection and Implementation of Waste Management Technologies. IAEA-TECDOC-1096 – Vienna, Austria: IAEA, 1999.

15. Technologies for the Solidification of High-level Wastes. Technical reports ser. № 176 – Vienna, Austria: IAEA, 1977.

16. Шевченко В.Б. Технология переработки ядерного горючего / В.Б. Шевченко. – Москва: Атомиздат, 1971.

17. Поводження з радіоактивними відходами / [А.В. Носовский, З.М. Алексеева, Г.П. Борозенець та ін.]. // Київ: Техніка. – 2007. – С. 84–135.

18. A process for Contaminant Removal and Waste Volume Reduction to Remediate Groundwater Containing Certain Radionuclides, Toxic Metals and Organics. Report No. DOE/CH-9201 / L.P. Buckley, R.W.D. Killey, S. Vijayan, C.F. Wong., 1992.

19. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2000 – Москва: Госатомнадзор России, 2000.

20. Ахмедзянов В.Р. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие / В.Р. Ахмедзянов, Т.Н. Лашёнова, О.А. Максимова. – Москва: Энергия, 2008. – 284 с.

21. Андронов О.Б. О создании современной системы обращения с жидкими радиоактивными отходами на АЭС Украины. Постановка задачи. /

О.Б. Андронов. // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобыля. – 2015. – Вып. 24. – С. 32-41.

22. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович. – Москва: Химия, 1977. – 376 с.

23. Метод ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций / [А.С. Арустамов, А.В. Зинин, П.В. Красников та ін.]. // Безопасность жизнедеятельности. – 2005. – № 4. – С. 23-31.

24. Проблемы обеспечения радиационной безопасности на предприятиях по сбору и хранению отходов АПЛ / [Ю. А. Рогожин, Л. Н. Смиренный, Г. А. Федосеев та ін.]. // Обнинск, Калужская обл., РФ: 8-я Российская научная конференция «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях». Тезисы докладов. – 2002. – С. 286-288.

25. Плахотник В.Н. Влияние нефтепродуктов на обменную ёмкость ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 / В.Н. Плахотник, Н.И. Сиволап. // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23 – № 1. – С. 50-53.

26. Серета В. Радіаційна небезпека в Україні. Основні джерела надходження радіації в навколишнє природне середовище / В. Серета, В. Гриньков. // Збірник наукових праць Національної академії Державної прикордонної служби України Серія: військові та технічні науки. – 2016. – № 3 (69). – С. 112-125.

27. Amphlett C.B. Inorganic ion exchangers / C.B. Amphlett. – Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1964. – 180 p.

28. Van de Voorde N. Development in treatment of low- and intermediate-level radioactive liquid wastes: at Mol. / N. Van de Voorde, K. Peelers. // Vienna: IAEA, Management of low- and intermediate-level radioactive wastes: Processes Of Symposium, Aix-en-Provence. – 7-11 September 1970. – P. 669-688.

29. Раузен Ф.В. Испытание жидких радиоактивных отходов с низким уровнем радиоактивности / Ф.В. Раузен, Н.Н. Трушков. // АЭ. – 1973. – Т. 35. – № 2. – С. 105-108.

30. Салдадзе К.М. Химически активные полимеры / К.М. Салдадзе, Б.Я. Кепьман. // Москва: Химия. – 1969. – С. 188-193.
31. Раузен Ф.В. Удаление радиоактивных изотопов из сбросных вод / Ф.В. Раузен, З.Я. Соловьев. // АЭ. – 1965. – Т. 18. – № 6. – С. 623-626.
32. Пушкарев В.В. Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотацией / В.В. Пушкарев, Ю.В. Егоров, Б.Н. Хрусталеv. – Москва: Атомиздат, 1969.
33. Егоров Е.В. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы / Е.В. Егоров, П.Д. Новиков. // Москва: Атомиздат. – 1965. – С. 23-35.
34. Operation and Control of Ion-Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes. Technical reports ser. No. 78 – Vienna, Austria: IAEA, 1967.
35. Oyen J. Updating radwaste processing, Storage / J. Oyen, R. Tucker. // Power. – 1979. – № 10. – P. 81-87.
36. Miles M.E. Environmental monitoring and disposal of radioactive waste from nuclear naval vessels and support facilities / M.E. Miles, G.J. Sjoblom, J.D. Eagles. // Nuclear Safety. – 1979. – Vol. 20. – № 4. – P. 446-458.
37. Опыт семилетней эксплуатации Московской станции по очистке и концентрированию радиоактивных стоков и некоторые данные по очистке малоактивных сбросных вод в присутствии моющих веществ / [Д.И. Трофимов, З.А. Зверькова, М.А. Белокурова та ін.]. // Vienna, Austria: IAEA, Practices in the Treatment of Low- and Intermediate-level Radioactive Wastes: Processes of Symposium. – 6-10 December 1965. – С. 449-474.
38. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных вод / А.А. Хоникевич. – Москва: Атомиздат, 1974.
39. Backer Ch. Advances in the application of precoat filters and filter demineralisers in nuclear power plants / Ch. Backer, J. Brown. // Chicago, Illinois, USA: Processes of the American Power Conference. – 1974. – Vol. 36. – P. 25.
40. Мартынова О. И. О перспективах очистки вод АЭС порошкообразными ионитами / О. И. Мартынова, Н. П. Субботина, А. С. Копылов. // Водные режимы водо-водяных реакторов, радиационный контроль теплоносителей и средства

снижения радиационной опасности теплоносителей: Третий симпозиум СЭВ. ГДР, Гера. – 10-16 ноября 1968. – С. 320.

41. Карпачева С.М. Сорбционное оборудование. Современное состояние и перспективы применения пульсационных сорбционных колонн. Разработка и применение пульсационной аппаратуры / С.М. Карпачева, Е.К. Захаров, В.Н. Кошкин. // Москва: Атомиздат. – 1974. – С. 184-191.

42. Aimmartino N.R. New ion-exchange options / N.R. Aimmartino. // Chemistry Engineering. – 1973. – Vol. 80. – № 1. – P. 60-62.

43. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнина и его производных / Г.Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1987.

44. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнителей / Ю.В. Кузнецов, В.К. Щebetковский, А.Г. Трусов. // Москва: Атомиздат. – 1974. – С. 184-191.

45. Berak L. Sorbents for the purification of low- and medium-level radioactive wastes. Rev. of developments, 1969 - 1974 / L. Berak, K. Uner, M. Mamol. // Atom. Energy Rev. – 1975. – Vol. 13. – № 2. – P. 325-366.

46. Use of local minerals in the treatment of radioactive waste. Technical reports ser. No. 136. // Vienna: IAEA. – 1972.

47. Исследование возможности применения болгарских природных сорбентов для дезактивации жидких радиоактивных отходов среднего и низкого уровней активности / Г.Д. Градев, М.В. Миланов, Я.Д. Проданов, Г.И. Стефанов. // Москва: Атомиздат, Материалы 4-й научно-технической конференции СЭВ. – 20-23 декабря 1976. – Вып. 1. – С. 125-134.

48. Очистка слабоактивных вод от долгоживущих изотопов природными сорбентами / [А.С. Султанов, Р.И. Радюк, Дж. Ташпулатов та ін.]. // Радиохимия. – 1976. – Т. 18. – № 4. – С. 672-675.

49. Шаронов Г. Е. О возможности очистки слабоактивных жидких сбросов АЭС от цезия-137 на гидробиотитовой руде / Г. Е. Шаронов, Р. И. Погодин. // Радиохимия. – 1980. – № 22. – С. 297-299.

50. Burns R.R. Harwell experience in waste management / R.R. Burns, Y.H. Clarke. // Vienna: IAEA, Management of low- and intermediate-level radioactive wastes: Processes of Symposium, Aix-en-Provence. – 7-11 September 1970. – P. 419-432.

51. Гончарук В.В. Очистка радиоактивно загрязненных вод природными сорбентами / В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович, В.В. Лукачина. // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18. – № 2. – С. 131-139.

52. Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин / Р.Е. Грим. – Москва: Мир, 1967. – 511 с.

53. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов / Б.Ю. Корнилович. – Київ: Наукова думка, 1994. – 128 с.

54. Kornilovich B.Ju. Experience in waste management / B.Ju. Kornilovich. // Proc. of the 7th Euro clay Conf. – 1991. – Vol. 2. – P. 622-628.

55. Ратько А.И. Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита / А.И. Ратько, А.С. Панасючин. // Радиохимия. – 1998. – Т. 38. – № 1. – С. 66-68.

56. Неорганические селективные сорбенты и опыт их применения для обезвреживания отходов низкого уровня активности с повышенной концентрацией солей / [Б.А. Зайцев, А.Н. Позняков, Е.И. Малинина та ін.]. // Москва: Атомиздат, Материалы 4-й научно-технической конференции СЭВ. – 20-23 декабря 1976. – Вып. 1. – С. 91-95.

57. Operational experience in the treatment of the radioactive waste at Oak Ridge National Laboratory and Brookhaven National Laboratory / K.E. Cowser, L.C. Lasher, L. Gemmel, S.G. Pearsall. // Vienna: IAEA, Practices in the Treatment of low- and intermediate-level Radioactive Wastes: Processes of Symposium. – 6-10 December 1965. – P. 381-401.

58. Кульский Л.А. Очистка вод атомных электростанций / під заг. ред. Л.А. Кульського. – Київ: Наукова думка, 1979.

59. Герасимов В.В. Водный режим атомных электростанций / В.В. Герасимов, А.И. Касперович, О.И. Мартынова. – Москва: Атомиздат, 1976.

60. Эффективность очистки радиоактивных отходов неорганическими гранулированными сорбентами / В.М. Комаровский, О.В. Степанец, Л.М. Шарыгин, С.А. Матвеев. // АЭ. – 1995. – Т. 83. – № 6. – С. 419-422.

61. Reactor waste management practices in the Federal Republic of Germany / [A. Ambros, H. Baatz, H. Nepp et al.]. // Zurich, Paris: Symposium on the on-site management of power reactor wastes. – 26-30 March 1970. – P. 31-52.

62. Recalde J.A. Operative experience in radioactive waste treatment in Atucha Nuclear Power Plant / J.A. Recalde // IAEA, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear fuel cycle. – 1976. – Vol. 1. – P. 153-167.

63. Переработка жидких радиоактивных отходов с использованием микроорганизмов / И.Ю. Мареев, В.Ф. Серик, В.Ф. Помыткин, М.П. Ховрычев. // АЭ. – 1993. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 123-127.

64. Ховрычев М.П. Очистка жидких отходов, содержащих радионуклиды и тяжелые металлы, с помощью микроорганизмов / М.П. Ховрычев, И.Ю. Мареев, В.Ф. Помыткин. // Пущино: Тезисы докладов 5-й конференции Российской Федерации «Новые направления биотехнологии». – 18-22 мая 1995. – С. 185.

65. Ильин В.А. Сорбционные способности целлюлолитических грибов к радионуклидам / В.А. Ильин, Н.Б. Градова, А.Н. Мокеев. // АЭ. – 1997. – Т. 83. – № 5. – С. 375-380.

66. Tseros M. Biosorption of uranium and thorium / M. Tseros, B. Volesky. // Biotechnological Bioengineering. – 1981. – Vol. 23. – № 3. – P. 583.

67. Radioactive wastes advanced management methods for medium active liquid waste / [K.W. Carley-Macaulay, R.G. Cutman, E.W. Hooper et al.]. // Brussels, Luxemburg: Harwood Academic Publishers. – 1981.

68. Clark D.E. Volume reduction options for the management of low-level radioactive wastes / D.E. Clark, R.E. Lerch. // New York: Pergamon Press, Management of low-level radioactive waste. – 1979. – Vol. 1. – P. 235-287.

69. Ghattas W.K. Some studies on the treatment of medium-active wastes / Ghattas. // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1977. – Vol. 35. – № 2. – P. 269-379.

70. Operational experience and development activities in waste management at Trombag / [M.P. Ramani, P.K. Panicker, A.L. Mohan et al.]. // *Vienna: IAEA, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle: Processes of Symposium*. – 22-26 March 1976. – Vol. 1. – P. 153-158.

71. Sipp J.R. Vermont Yankee's radwaste system / J.R. Sipp. // *Trans. ANS*. – 1977. – Vol. 26. – № 1. – P. 16-17.

72. Oven L.C. Radioactive waste management for BWR / L.C. Oven. // *Trans. ANS*. – 1977. – Vol. 26. – № 1. – P. 15.

73. Электрохимический метод переработки жидких радиоактивных отходов / [Б.В. Мартынов, В.В. Смирнов, В.В. Туголуков та ін.]. // *АЭ*. – 1995. – Т. 78. – № 1. – С. 37-41.

74. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов / [Ю.В. Островский, Г.М. Заборгуев, А.А. Шпак та ін.]. // *Радиохимия*. – 1999. – Т. 44. – № 4. – С. 364-367.

75. Григорьев Е.А. Тепловые и атомные электрические станции: Справочник / під заг. ред. Е.А. Григорьева, В.М. Зорина. – Москва: Энергоиздат, 1982. – С. 614-617.

76. Фильтровальное экстракционное оборудование для переработки радиоактивных растворов. Состояние и перспективы разработки / [И.М. Балакин, А.Н. Рощин, С.Л. Никулин та ін.] // *АЭ*. – 1997. – Вып. 6. – С. 455-462.

77. Lewi H.V. Some recent improvements in the low-level liquid effluent treatment process / H.V. Lewi, H. Melrer // *Vienna: IAEA, Practices in the Treatment of low- and intermediate-level Radioactive Wastes: Processes of Symposium*. – 6-10 December 1965. – P. 355-370.

78. Мінеральні сорбенти для захисного шару приповерхневих сховищ радіоактивних відходів / І.Л. Колябіна, А.Г. Субботін, К.І. Деревська, В.О. Шумлянський. – Київ: Логос, 2011. – 208 с.

79. Koliabina I. Thermodynamic modeling and safety assessment of radioactive waste repositories: state of the art in Ukraine / I. Koliabina, I. Shybetskyi, K. Yaroshenko. // XIV Int. Sc. Conf. "Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment". – Kyiv, Ukraine. – 10-13 November 2020.

80. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2000 – Москва: Госатомнадзор России, 2000.

81. Поводження з радіоактивними відходами / [А.В. Носовський, З.М. Алексеева, Г.П. Борозенець та ін.]. – За ред. А.В. Носовського. – Київ: Техніка, 2007. – С. 84-135.

82. Никифоров А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с. – повтор 2

83. Андронов О.Б. Очистка жидких радиоактивных отходов. Обзор методов и технологий / О.Б. Андронов, О.Л. Стрихарь. – Чернобыль: НАН Украины, МНТЦ "Укрытие", 2001. – 51 с.

84. Розробка оптимальної методики іон-селективного вилучення радіонуклідів з РРВ – Звіт / [Г.М. Бондаренко, Л.В. Кононенко, Б.Г. Шабалін та ін.]. – Київ : Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, 2010. – 71 с.

85. Білецький В.С. Мала гірнича енциклопедія / В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2004. – т. 1. – 640 с.

86. Беррі Л.Г. Мінералогія / Л.Г. Беррі, Б.Г. Мейсон, Р.В. Дітріх. – Москва: МИР, 1987. – 603 с.

87. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов / В.Г. Шлыков. – Москва: ГЕОС, 2006. – 176 с.

88. Генетичні типи і закономірності поширення родовищ бентонітів в СРСР / [Н.В. Кірсанов, М.А. Раті, А.А. Сабітов та ін.]. – Москва: Недра, 1981. – 214 с.

89. Baerlocher C. Database of Zeolite Structures [Електронний ресурс] / C. Baerlocher, L.B. McCusker // Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC). – 2007. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.iza-structure.org/databases/>.

90. Соболев В.С. Введение в минералогію силикатів / В.С. Соболев. – Львів: Львівський Державний Університет, 1949. – 20 с.

91. Natural Zeolites and Nuclear Waste Management; The Case of Yucca Mountain, Nevada, USA. In Natural Microporous Materials in Environmental Applications / [D.L. Bish, P. Misaelides, F. Macasek та ін.]. – The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.

92. Zeolites-applications [Електронний ресурс] // Lenntech B.V. – 1998-2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.lenntech.com/library/media-filtration/zeolites-applications.htm>.

93. Лазаренко Є.К. Палигорськіт. Мінералогічний словник / Є.К. Лазаренко, О.М. Винар. – Київ: Наукова думка, 1975. – 774 с.

94. Mandarino J.A. Fleischer's Glossary of Mineral Species / J.A. Mandarino, M. Bask., 2004.

95. Білецький В.С. Мала гірнича енциклопедія / В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, Т. 1-3. – 2004-2013.

96. Мінеральні адсорбенти. Палигорськіт [Електронний ресурс] // Світловодський завод адсорбентів. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.adsorbent.com.ua/uk/palygorskite.html>.

97. Білецький В.С. Палигорськіт. Мінералого-петрографічний словник / В.С. Білецький, В.Г. Суярко, Л.В. Іщенко. – Харків: НТУ "ХПІ", 2018. – Т. 1. – 444 с.

98. Методика: Активність бета-ізлучаючих радіонуклідів в счетних образцях водних об'єктів – Київ: НПП «Атом комплекс прилад».

99. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Ленинград: Химия, 1983. – 144 с.

100. Аналітична хімія: Навчальний посібник для фармацевтичних вузів та факультетів III – IV рівня акредитації / [В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, С.В. Колесник та ін.]. – Харків: НФаУ, 2004. – 480 с.

101. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Ленинград: Химия, 1977. – 464 с.

102. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами [Электронный ресурс] / А.Г. Муравьев // Санкт Петербург: Крисмас+. – 3-е изд. – 2004. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.anchem.ru/literature/books/muraviev/027.asp>.

103. Методы определения микроэлементов в природных объектах – Москва: МГУ, 1968. – 400 с.

104. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами / Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина, В.И. Маничев, Т.И. Коромысличенко. // Мінералогічний журнал. – Київ, 2010. – 32, № 3. – С. 89-95.

105. Долин В.В. Изучение миграционных форм радионуклидов методом последовательных вытяжек / В.В. Долин, Г.Н. Бондаренко. // Тр. всесоюзное совещания «Принципы и методы ландшафтно-геохимических исследований миграции радионуклидов». – 1989. – С. 97.

106. Изучение физико-химических условий образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / [А.И. Самчук, Г.Н. Бондаренко, В.В. Долин та ін.]. // Мінералогічний журнал. – Київ, 1998. – 20, № 2. – С. 48-59.

107. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф.И. Павлоцкая. – Москва: Атомиздат, 1974. – 215 с.

108. Долин В.В. Лимитирующие стадии миграции водорастворимых форм радионуклидов в почвах / В.В. Долин. // Геохимия. – Київ, 2001. – № 9. – С. 961-971.

109. Эколого-геохимическое картирование почв по мобильным формам химических элементов / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Л.Н. Даценко, Н.А. Шурпач. // Мінералогічний журнал. – Київ, 1998. – 20, № 5. – С. 62-71.

110. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / [Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бархударов та ін.]. – Москва: Наука, 1990. – 368 с.

111. Бондаренко Г.Н. Концепция формообразования в геохимии техногенных радионуклидов / Г.Н. Бондаренко. // Сборник научных трудов ГНЦ РОС Сер. Техногенно-экологическая безопасность. – Київ, 2000. – № 1. – С. 26-48.

112. Бондаренко Г.Н. Геохимические аспекты естественной деконтаминации наземных экосистем / Г.Н. Бондаренко. // Збірник доповідей науково-практичної конференції «Наука. Чорнобиль-96». – Київ, 11-12 лютого 1997. – С. 84-72.

113. Бондаренко Г.Н. Роль процессов иммобилизации радионуклидов в естественной реабилитации загрязненных экосистем / Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко. // Мінералогічний журнал. – Київ, 1996. – 18, № 4. – С. 63-72.

114. Собонович Э.В. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС / Э.В. Собонович, Г.Н. Бондаренко, Ю.А. Ольховик, Л.В. Кононенко, С.И. Чебаненко. – Київ: Наукова думка. – 1992. – 146 с.

115. Бондаренко Г.Н. Распределение форм нахождения ^{90}Sr и ^{137}Cs по вертикальным почвенным разрезам Зоны отчуждения ЧАЭС / Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко // Проблеми Чорнобильської зони відчуження. – Вип. 2. – 1995. – С. 176-185.

116. Бондаренко Г.Н. Кинетика трансформации форм нахождения стронция-90 и цезия-137 в почвах / Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко // Минералогический журнал. – 1996. – т. 18, № 3. – С. 48-57.

117. Самойленко С.О. Короткий конспект лекцій з дисципліни «Хімічні основи харчових технологій». Фізична та колоїдна хімія. [Електронний ресурс] / С.О. Самойленко // Харківська державний університет харчування і торгівлі. – Харків, 2016. – 48 с. – Режим доступу до ресурсу: <https://studfile.net/preview/5063889/page:19/>.

118. Дацюк Ю.Р. Скануюча електронна мікроскопія і рентгеноспектральний мікроаналіз [Електронний ресурс] / Ю.Р. Дацюк // Львівський національний університет, кафедра фізики Землі. – Львів, 2010. – Режим доступу до ресурсу: http://old.geology.lnu.edu.ua/phis_geo/Datsyuk/SEM.html.

119. Казіміров В.П. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навчальний посібник / В.П. Казіміров, Е.Б. Русанов. – Київ: ВПЦ "Київський університет", 2016. – 287 с.

120. Pecharsky V. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials / V. Pecharsky, P. Zavalij, Springer Science + Business Media LLC, 2009. – 2-nd ed.

121. Biletskyi V. Derivatography as the method of water structure studying on solid mineral surface / V. Biletskyi, T. Shendrik, P. Sergeev. // Geomechanical Processes During Underground Mining - Proceedings of the School of Underground Mining. – London, 2012. – С. 181.

122. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Ленинград: Недра, 1974. – 400 с.

123. Досвід застосування дериватографії для оцінки структури води на вугільній поверхні / В.С. Білецький, П.В. Сергеев, Т.Г. Шендрік, Ю.К. Гаркушин. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія гірничо-електромеханічна. – Донецьк, 2008. – № 15 (131). – С. 51-65.

124. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – Москва: Мир, 1978. – 527 с.

125. Larkin P.J. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation / Larkin P.J., Elsevier, 2011. – 230 с.

126. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит. – пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, под ред. А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.

127. Бёккер Ю. Спектроскопия = Spektroskopie / Ю. Бёккер. – пер. с нем. Л.Н. Казанцевой, под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. – Москва: Техносфера, 2009. – 528 с.

128. Комбинированные физико-химические методы окислительного разрушения органических соединений при переработке ЖРО / [Б.Г. Ершов, А.Ф. Селиверстов, Н.М. Панич та ін.]. // Материалы 5-й международной научно-технической конференции: «Обращение с радиоактивными отходами». – Москва: «ВНИИФЭС». – 2006. – С. 30-31.

129. Басиев А.Г. Способ переработки жидких радиоактивных отходов [Электронный ресурс] / А.Г. Басиев, А.А. Басиев, А.Ф. Селиверстов // FindPatent.ru. – 2006. – Режим доступа до ресурсу: <https://findpatent.ru/patent/246/2465666.html>.

130. Ершов Б.Г. Кинетика разложения озона в воде, влияние рН и температуры / Б.Г. Ершов, П.А. Морозов. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 8. – С. 1457-1462.

131. Kinetics of the Reaction of Fe^{II}(EDTA) with Oxygen in Aqueous Solutions / F. Gambardella, I.J. Ganzeveld, J.G.M. Winkelman, E.J. Heeres. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – № 44. – P. 8190-8198.

132. Шестопалов В.М. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект TACIS U4.03/04 / під ред. В.М. Шестопалова. – Київ: «Промінь», 2008. – Т.1. – 500 с. – Т.2. – 320 с.

133. Moratis D. Ion exchange equilibrium and structural changes in clinoptilolite irradiated with β - and γ -radiation: monovalent cations / D. Moratis, G.E. Christidis, V. Perdikatsis // The American mineralogist. – 2007. – Vol. 92. – P. 1714-1730.

134. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – Київ: Наукова думка, 1981 р. – 206 с.

135. Милютин В.В. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Р.А. Пензин // Радиохимия. – 1993. – Т. 35, № 3. – С. 76-82.
136. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.
137. Rajec P. Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites / P. Rajec, K. Dominova // Radioanalytical Nuclear Chemistry – 2008. – Vol. 275, № 3. – P. 503-508.
138. Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites / A. Deer, R. Howie, W.S. Wise, J. Zussman. – London: The Geological Society, 2004. – 982 с.
139. Соботович Э.В. Геохимия техногенных радионуклидов / Э.В. Соботович, Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко [и др.]. – Київ: Наукова думка, 2002. – 333 с.
140. Полуэктов Н.С. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. Москва: Наука, 1978. – 224 с.
141. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – Москва: Химия, 1985. – 396 с.
142. Vaughan D.E.W. Properties of Natural Zeolites. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. / D.E.W. Vaughan, L.B. Sand, F.A. Mumpton. // Elmsford, New York: Pergamon Press. – 1978. – P. 353-371.
143. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н.Ф. Челищев, В.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. – Москва: Недра, 1987. – 176 с.
144. Powder diffraction file. // PDF-2 Database. – 2003. – Sef. 1-89.
145. Лыгина Т.З. Рациональный комплекс методов изучения состава и свойств природных сорбентов как основа выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования минерального сырья

/ Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, Н.И. Наумкина [и др.] // Москва: Георесурсы. – 2015. – Т. 1, № 4 (63). – С. 57-61.

146. Wilson M.J. Clay Mineralogy / M.J. Wilson. – New York: Chapman and Hall. – 1994. – 95 p.

147. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto. – New York: Wiley. – 1981. – 411 p.

148. Кинетика сорбции ионов тяжёлых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / [Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин та ін.]. // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 87-95.

149. Belakhov V.V. The Application of Microfine Ionites for the Improvement of the Efficiency of Sorption Processes in Drug Production / V.V. Belakhov, N.N. Momot. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – № 9. – P. 1683-1689.

150. Бондаренко Г.Н. Кинетика формообразования радионуклидов в почвах как ключевой фактор прогнозирования экологического состояния природной среды / Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина. – Київ: Наукова думка, 2014. – 203 с.

151. Одейчук А.Н. Обобщенный критерий эффективности моделей прогнозирования временных рядов в информационных системах / А.Н. Одейчук. // Харьковский физико-технический институт НАН Украины. – 2009.

ДОДАТОК А

Таблиця А1

**Визначені параметри оцінки адекватності математичних моделей
кінетики сорбції радіонуклідів (Cs, Sr, Co, Mn)
Na-модифікованим бентонітом ПБА-20**

Назва моделі	Нуклід	Параметри оцінки адекватності моделі							
		MAPE	MPE	R ²	R ² _{adj}	χ ²	F	BIC	AIC
Модель псевдо-першого порядку	Co ²⁺	1,14	0,13	0,9986	0,9981	8,58·10 ⁻⁵	4407,31	-13,57	-13,60
	Mn ²⁺	1,13	0,16	0,9982	0,9975	2,35·10 ⁻⁵	3371,58	-16,14	-16,17
	⁹⁰ Sr	523,87	-518,32	0,3316	0,0642	2,27·10 ⁻¹	2,98	-4,27	-4,30
	¹³⁷ Cs	2,76	-0,07	0,9923	0,9892	1,40·10 ⁻³	771,26	-9,55	-9,58
Модель псевдо-другого порядку	Co ²⁺	5,77	-4,14	0,9586	0,9420	3,05·10 ⁻³	138,87	-10,15	-10,18
	Mn ²⁺	1,87	-1,13	0,9924	0,9893	1,15·10 ⁻⁴	778,47	-14,68	-14,71
	⁹⁰ Sr	57,97	-7,83	0,4924	0,2902	4,76·10 ⁻¹	5,83	-4,55	-4,58
	¹³⁷ Cs	2,36	1,47	0,9949	0,9929	1,05·10 ⁻³	1173,45	-9,97	-10,00
Рівняння Єловича	Co ²⁺	9,91	-1,60	0,9336	0,9070	4,51·10 ⁻³	84,33	-9,68	-9,71
	Mn ²⁺	4,25	-0,12	0,9829	0,9760	2,42·10 ⁻⁴	344,41	-13,87	-13,90
	⁹⁰ Sr	204,65	-188,16	0,8324	0,7654	1,12·10 ⁻¹	29,80	-5,66	-5,69
	¹³⁷ Cs	6,68	-0,82	0,9655	0,9517	7,22·10 ⁻³	167,98	-8,05	-8,08
Параболічна модель Веббера - Морріса	Co ²⁺	11,03	-0,80	0,9161	0,8826	5,51·10 ⁻³	65,55	-9,45	-9,48
	Mn ²⁺	4,37	-0,23	0,9818	0,9746	2,57·10 ⁻⁴	324,42	-13,81	-13,84
	⁹⁰ Sr	89,53	-42,97	-0,4879	-1,0830	6,46·10 ⁻¹	-1,97	-3,47	-3,50
	¹³⁷ Cs	7,63	-0,38	0,9550	0,9370	9,11·10 ⁻³	127,29	-7,79	-7,62
Модель кінетики складних хімічних процесів	Co ²⁺	0,35	-0,03	0,9998	0,9161	9,95·10 ⁻⁶	4249,78	-14,83	-14,89
	Mn ²⁺	0,28	-0,09	0,9999	0,9995	1,94·10 ⁻⁶	5065,62	-17,84	-17,90
	⁹⁰ Sr	133,32	-128,08	0,9512	0,8293	5,33·10 ⁻²	14,63	-6,11	-6,17
	¹³⁷ Cs	0,82	0,02	0,9992	0,9971	1,56·10 ⁻⁴	904,90	-11,00	-11,06
Модель зовнішньої дифузії	Co ²⁺	10,90	-7,09	-0,0508	-0,4711	8,61·10 ⁻³	-0,29	-6,92	-6,95
	Mn ²⁺	4,02	-1,60	-0,0686	-0,4961	4,31·10 ⁻⁴	-0,39	-9,74	-9,77
	⁹⁰ Sr	345,07	-322,01	0,3702	0,1183	1,80·10 ⁻¹	3,53	-4,33	-4,36
	¹³⁷ Cs	8,54	-0,75	0,2041	-0,1142	1,39·10 ⁻²	1,54	-4,91	-4,94
Модель внутрішньої дифузії	Co ²⁺	16,69	-7,44	0,4293	0,2011	1,88·10 ⁻²	4,51	-7,53	-7,56
	Mn ²⁺	15,79	9,15	0,3442	0,0818	3,78·10 ⁻³	3,15	-10,23	-10,26
	⁹⁰ Sr	1053,14	-1053,14	-92,7371	-130,2319	4,87	-5,94	0,67	0,64
	¹³⁷ Cs	14,73	8,25	0,4647	0,2505	4,91·10 ⁻²	5,21	-5,31	-5,34

* - Зеленим кольором виділено найбільш адекватну модель (модель кінетики складних хімічних процесів); червоним – найменш адекватні моделі, які неможна використовувати для опису сорбційних процесів в даному випадку (дифузійні моделі)

Таблиця А2

**Визначені параметри оцінки адекватності математичних моделей
кінетики сорбції радіонуклідів (Cs, Sr, Co, Mn)
лужно-модифікованим цеолітом**

Назва моделі	Нуклід	Сумарні параметри оцінки адекватності моделі							
		MAPE	MPE	R ²	R ² _{adj}	χ ²	F	BIC	AIC
Модель псевдо-першого порядку	Co ²⁺	11,41	3,56	0,9387	0,9141	7,84·10 ⁻³	91,82	-9,84	-9,87
	Mn ²⁺	8,53	4,82	0,9802	0,9723	1,10·10 ⁻³	297,08	-13,65	-13,68
	⁹⁰ Sr	12,37	3,51	0,9227	0,8918	1,70·10 ⁻²	71,63	-7,58	-7,61
	¹³⁷ Cs	2,06	-0,11	0,9947	0,9926	1,28·10 ⁻³	1126,06	-9,26	-9,29
Модель псевдо-другого порядку	Co ²⁺	5,76	1,38	0,9833	0,9766	1,93·10 ⁻³	352,86	-11,14	-11,17
	Mn ²⁺	5,12	0,89	0,9937	0,9912	2,45·10 ⁻⁴	947,66	-14,79	-14,82
	⁹⁰ Sr	14,18	6,35	0,9444	0,8056	1,78·10 ⁻²	12,75	-7,13	-7,19
	¹³⁷ Cs	3,47	2,55	0,9865	0,9811	4,50·10 ⁻³	439,42	-8,33	-8,36
Рівняння Словича	Co ²⁺	4,38	-0,64	0,9843	0,9781	9,45·10 ⁻⁴	376,83	-11,20	-11,23
	Mn ²⁺	8,19	-2,17	0,9781	0,9693	4,69·10 ⁻⁴	267,95	-13,57	-13,57
	⁹⁰ Sr	31,75	-31,75	0,6773	0,5482	5,22·10 ⁻²	12,59	-6,15	-6,18
	¹³⁷ Cs	4,49	-0,41	0,9819	0,9746	4,95·10 ⁻³	324,62	-8,03	-8,06
Параболічна модель Веббера - Морріса	Co ²⁺	7,12	-0,36	0,9603	0,9444	2,25·10 ⁻³	145,14	-10,27	-10,30
	Mn ²⁺	11,53	-1,04	0,9130	0,8782	1,45·10 ⁻³	62,95	-12,17	-12,20
	⁹⁰ Sr	13,01	-1,08	0,9495	0,9292	1,21·10 ⁻²	112,70	-8,01	-8,04
	¹³⁷ Cs	4,92	-0,19	0,9790	0,9707	5,61·10 ⁻³	280,30	-7,89	-7,92
Модель кінетики складних хімічних процесів	Co ²⁺	1,23	0,00	0,9988	0,9960	7,50·10 ⁻⁵	649,57	-13,03	-13,09
	Mn ²⁺	3,30	-0,10	0,9941	0,9794	1,10·10 ⁻⁴	126,89	-14,08	-14,14
	⁹⁰ Sr	1,59	0,4	0,9993	0,9975	1,98·10 ⁻⁴	1029,99	-11,47	-11,53
	¹³⁷ Cs	0,53	-0,11	0,9996	0,9985	1,05·10 ⁻⁴	1763,04	-11,00	-11,06
Модель внутрішньої дифузії	Co ²⁺	11,08	-4,09	0,4818	0,2745	5,19·10 ⁻³	5,58	-7,70	-7,73
	Mn ²⁺	21,46	-9,75	0,6708	0,5391	2,57·10 ⁻³	12,22	-10,84	-10,87
	⁹⁰ Sr	12,76	-4,17	0,4521	0,2357	4,12·10 ⁻³	6,62	-8,24	-8,92
	¹³⁷ Cs	5,81	1,14	0,1689	-0,16335	9,53·10 ⁻³	1,22	-4,21	-4,23
Модель зовнішньої дифузії	Co ²⁺	16,92	-16,92	0,8012	0,7230	7,54·10 ⁻³	24,32	-9,02	-9,05
	Mn ²⁺	17,60	2,03	0,8062	0,7287	2,80·10 ⁻³	24,96	-11,37	-11,40
	⁹⁰ Sr	14,33	3,07	0,8012	0,7354	3,60·10 ⁻³	24,47	-10,12	-10,49
	¹³⁷ Cs	15,33	8,94	0,4132	0,1785	6,52·10 ⁻²	4,23	-4,55	-4,58

* - Зеленим кольором виділено найбільш адекватну модель (модель кінетики складних хімічних процесів); червоним – найменш адекватні моделі, які неможна використовувати для опису сорбційних процесів в даному випадку (дифузійні моделі)

ДОДАТОК Б

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних (Google Scholar, PІНЦ):

1. Ярошенко К.К. Оптимальні умови окислення озоном органічних компонентів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко, Г.М. Бондаренко. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2012. – Вип. 21. – С. 45-51.
2. Ярошенко К.К. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 модифікованими цеолітами Сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, Г.М. Бондаренко. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – Київ : ДУ «ІГНС НАН України». – Кременчук : Викон. ком. Кременчуцької міської ради. – 2013. – Вип. 6. – С. 60-66.
3. Особливості динаміки сорбції стронцію-90 бентонітами / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, І.Л. Колябіна та ін.]. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2014. – Вип. 23. – С. 199-203.
4. Особливості кінетики сорбції кобальту-60 та марганцю-54 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2016. – Вип. 25. – С. 64-73.
5. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 та цезію-137 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – Київ : ДУ «ІГНС НАН України». – Кременчук : Викон. ком. Кременчуцької міської ради. – 2017. – Вип. 12. – С. 70-79.
6. Шабалін Б.Г. Сорбція ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів РРВ на бентонітових глинах Черкаського і Горбківського родовищ / Б.Г. Шабалін, І.Л. Колябіна, К.К. Ярошенко. // Екологічна безпека та технології захисту довкілля. – Київ. – 2019. – № 2. – С. – 63-69.

7. Сорбція ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів природним та модифікованим цеолітами сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, Б.Г. Шабалін, І.Л. Колябіна, Г.М. Бондаренко. // *Геохімія техногенезу*. – Київ. – 2019. – Вип. 2 (30). – С. 99-105.

8. Шабалін Б.Г. Дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs природним, кислотно- та лужно-модифікованим кліноптилолітами Сокирницького родовища / Б.Г. Шабалін, К.К. Ярошенко, І.Л. Колябіна. // *Ядерна енергетика та довкілля*. – Київ. – 2020. – Вип. 1 (16). – С. 99-111.

9. Ярошенко К.К. Дослідження процесів озонолізу органічних компонентів модельних розчинів рідких радіоактивних відходів реакторів ВВЕР / К.К. Ярошенко, Б.Г. Шабалін, Г.М. Бондаренко. // *Ядерна енергетика та довкілля*. – Київ. – 2020. – Вип. 4 (19). – С. 31-38.

Статті у наукових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних SCOPUS та Web of Science:

10. Koliabina I. Thermodynamic modeling and safety assessment of radioactive waste repositories: state of the art in Ukraine / I. Koliabina, I. Shybetskyi, K. Yaroshenko. // XIV Int. Sc. Conf. “Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment”. – Kyiv, Ukraine. – 10-13 November 2020. (*Включено до SCOPUS*).

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. Лутай С.А. Вилучення ^{90}Sr природними сорбентами з радіоактивно забруднених розчинів / С.А. Лутай, К.К. Ярошенко. // Зб. тез XIV наук.-практ. конф. «Екологія. Людина. Суспільство.». – Київ. – 22 травня 2011 р. – С. 74-76.

12. Ярошенко К.К. Окислення органічних компонентів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко. // Зб. тез II міжнар. наук. конф. «Хімія та хімічні технології 2011». – Львів. – 24-26 листопада 2011 р. – С. 190-191.

13. Ярошенко К.К. Особливості кінетики поглинання стронцію-90 цеолітом сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, С.А. Лутай. // Зб. статей VII Всеукраїнської наук.-практ. конф. «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України». – Запоріжжя: ЗДІА. – 15 грудня 2011 р. – С. 151-154.

14. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 та цезію-137 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Праці та повідомлення III міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення». – Київ. – 19-22 травня 2015 р. – С. 51.

15. Features of kinetics of cobalt-60 and magnesium-54 extraction on nature and modified sorbents from model solutions / [К.К. Yaroshenko, I.L. Koliabina, S.V. Kuzenko та ін.]. // Праці та повідомлення IV міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення». – Київ. – 17-20 травня 2016 р. – С. 70.

16. Ярошенко К.К. Дослідження сорбції радіонуклідів цеолітами з багатокомпонентних розчинів у динамічних умовах / К.К. Ярошенко. // Зб. тез наук. конф. «Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні». – Київ : ІГМР НАН України. – 14-15 травня 2019 р. – Т. 2. – С. 166-168.

17. Кінетика сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs бентонітовими глинами Черкаського і Горбківського родовищ з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко, І.Л. Колябіна, Б.Г. Шабалін, Г.М. Бондаренко. // Зб. наук. статей XV міжнар. наук.-практ. конф. «ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА: проблеми і шляхи вирішення». – Харків. – 9-13 вересня 2019 р. – С. 308-313.

ДОДАТОК В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
ДУ «ІНС НАН України»
член-кор. НАН України
Г.В. Лисиченко
2014.09.12



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ДП «Бар'єр»
А.О. Плешаков



АКТ

**впровадження (використання) результатів НДР
у народному господарстві,**

одержаних ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» в результаті виконання науково-дослідницьких робіт темами «Геохімія радіонуклідів у природно-техногенних екосистемах» та «Розробка та випробування нових технічних засобів та методик комплексного радіогеохімічного моніторингу типових об'єктів видобування та переробки уранової сировини», що оформлені у вигляді окремої науково-дослідної розробки «Основні результати визначення вмісту природних радіонуклідів та мікроелементів у ґрунтах дніпродзержинського промислового вузла» (автори: І.Л. Колябіна, О.В. Марініч, К.С. Перкатий, К.К. Ярошенко) загальним обсягом 18 сторінок тексту в друкованому і електронному варіантах.

Впроваджені (використані) у виробництві результати мають наступні переваги:

1). Апробовано та використано метод визначення активності ^{235}U і ^{210}Pb в зразках ґрунтів по результатам бета-спектрометрії. Апробація методу виконана на прикладі зразків ґрунтів території Дніпродзержинського промислового вузла. Порівняння отриманих результатів з даними, отриманими методом гамма-спектрометрії, показало придатність даного методу для визначення активності зазначених радіонуклідів у зразках ґрунтів та порід. Переваги запропонованого методу полягають у мінімізації інструментальної складової похибки вимірювань в результаті одночасного визначення активності ^{235}U і ^{210}Pb на одному приладі, а також мінімізації значень потужностей доз у приміщенні за рахунок зменшення маси досліджуваного матеріалу та тривалості вимірювання.

2). При обґрунтуванні природоохоронних заходів на території Дніпродзержинського промислового вузла та організації радіаційного моніторингу використані наступні результати НДР:





2.1). У результаті визначення активності радіонуклідів ^{235}U і ^{210}Pb у ґрунтах Дніпродзержинського промислового вузла встановлено високий вміст зазначених радіонуклідів не тільки в зразках ґрунтів, відібраних з поверхні хвостосховищ колишнього ВО «ПХЗ», але й в зразках, відібраних на значній відстані від них. Забруднення ґрунтів ^{235}U і ^{210}Pb за межами хвостосховищ може пояснюватися наступним чином. В результаті висхідної міграції з поровими водами частина радіонуклідів накопичується в верхньому шарі хвостосховищ. Після випаровування вологи тверді частинки матеріалів хвостосховищ, які містять радіонукліди, в результаті вітряної ерозії та шляхом площинного змиву можуть бути перенесені на значні відстані, де вони осідають і починають мігрувати вниз по профілю ґрунтів вже на новому місці. Наявність такого механізму забруднення ґрунтів за межами хвостосховищ свідчить про вірогідне часткове порушення покривного шару хвостосховищ.

Іншою причиною забруднення може бути повітряний перенос радіонуклідів з інших об'єктів ВО «ПХЗ», наприклад будівель, які розташовані на промайданчику.

2.2). Встановлено, що обчислені співвідношення $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в відібраних зразках ґрунтів нижчі за характерні для аналогічних ґрунтів величини. За відсутності техногенного навантаження у ґрунтах, типових для території Дніпродзержинського промислового вузла, активність ^{210}Pb приблизно вдвічі більша за активність ^{238}U . Вплив техногенно підсиленних джерел природних радіонуклідів, якими є хвостосховища колишнього ВО «ПХЗ», може проявлятися у зміщенні природного співвідношення активностей ^{210}Pb і материнського ^{238}U . Отже, отримані для ґрунтів Дніпродзержинського промислового вузла занижені співвідношення $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ свідчать про те, що в початкових формах надходження радіонуклідів вміст ^{238}U є підвищеним відносно незабруднених ґрунтів. Таким чином, величини співвідношень $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ є індикатором забруднення ґрунтів цими радіонуклідами в результаті їх виносу з техногенно підсиленних джерел.

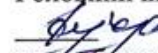

Від ДУ «ІГНС НАН України»

Виконавці:

 к.г.н. І.Л. Колябіна
 м.н.с. О.В. Марініч
 м.н.с. К.С. Перкатий
 м.н.с. К.К. Ярошенко

Від ДП «Бар'єр»

Головний інженер

 С.В. Кучук
зав. лабораторією
 Т.А. Гейдарова

ДОДАТОК Г

«Затверджую»

Директор Державної установи
шахти «Інститут геохімії навколишнього
середовища НАН України»
член-кореспондент НАН України



Г.В. Лисиченко

2017 р.

«Затверджую»

Директор Новокостянтинівської
шахти Державного підприємства
«Східний гірничо-
збагачувальний комбінат»



В.А. Косаренко

21.08. 2017 р.

Акт

**впровадження (використання) результатів НДР
у народному господарстві**

одержаних ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» при виконанні у 2016 році науково-дослідної роботи за темою: «Розробка науково-методичних основ вдосконалення системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу». Частина 1 (договір від 01.04.2016 р. № К-2-5/2016) і переданих Новокостянтинівській шахті ДП «Східний ГЗК» у вигляді електронної версії Звіту про роботи Етапу 1 (автори: Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов, В.Г. Верховцев, Ю.Є. Тищенко, І.Л. Колябіна, Л.С. Осьмачко, О.В. Марініч, А.О. Студзінська, О.Ю. Тищенко, Є.Б. Краснов, І.Б. Краснова, К.К. Ярошенко та інші) загальним обсягом 205 сторінок тексту А4.

Робота виконувалася в рамках Цільової програми наукових досліджень Відділення ядерної фізики та енергетики НАН України: «Розвиток перспективних напрямів фундаментальних досліджень в ядерній, радіаційній фізиці та ядерній енергетиці». Термін виконання роботи: 2012 – 2016 рр.

Запропонована розробка присвячена вдосконаленню системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу.

Основні завдання, які вирішувалися:

- визначення загальних загроз, що можуть виникати в зонах впливу господарської діяльності типових об'єктів ядерно-паливного циклу (ЯПЦ);
- оцінка радіаційних та екологічних ризиків та заходи щодо мінімізації впливів основних чинників радіаційно-екологічної небезпеки на навколишнє природне середовище, населення і персонал об'єктів;
- створення окремих елементів геоінформаційної системи (ГІС-системи) безпеки об'єктів ЯПЦ, що плануються для використання при обґрунтуванні управлінських рішень під час виникнення НС на різних рівнях реагування (загальнодержавному, регіональному та об'єктовому);
- вдосконалення методичних аспектів щодо функціонування окремих елементів системи комплексного радіоекологічного та геодинамічного моніторингу і технічних засобів щодо їх практичної реалізації;
- обґрунтування видів контролю значущих динамічних показників стану об'єктів ЯПЦ, які доцільно застосовувати як критерії потенційного ризику в системах управління техногенно-екологічною безпекою об'єктів ЯПЦ.

За отриманими результатами зроблені наступні висновки:

Розроблено методологію комплексного оцінювання радіоекологічних станів та картографування територій розташування об'єктів початкової стадії ЯПЦ та прогнозування їх змін у часі, що досягається шляхом системного узагальнення результатів геолого-пошукових, екологічних, радіометричних та радіогеохімічних обстежень територій, що досліджуються.

Перевірка інформативності та ефективності розробленої методології здійснена для зони впливу Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ, території запланованого будівництва заводу по виробництву ядерного палива для реакторів ВВЕР-1000 в околиці смт. Смоліне Маловиськівського району Кіровоградської області, а також для інших об'єктів, в тому числі, промислової зони колишнього виробництва з переробки та збагачення уранових руд ВО «Придніпровський хімічний завод» та території промислово-міської агломерації м. Кам'янське (колишнє м. Дніпродзержинськ). За результатами цих вишукувань встановлено:

1. В межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ натрій-уранової формації, що розробляються, встановлено, що на обох уранових родовищах просторовий розподіл показників потужності експозиційної дози гамма-випромінювання середовища (прилад СРП-88Н) і потужності еквівалентної дози (прилад «Ритм-5ВД») характеризується локалізацією аномально високих показників на ділянках, розташованих в межах території шахт, що пов'язане з наслідками видобувних робіт. Прилегла до шахт територія у радіоекологічному відношенні є безпечною.

2. На Ватутінському і Новокосятинівському родовищах за даними досліджень 2016 р. зафіксовані перевищення потужності експозиційної та еквівалентної дози в 8...10 разів в межах площ розташування обох шахт над фоновими показниками прилеглої території. Водночас, у 2015 р. у повітрі Ватутінського родовища були зафіксовані перевищення доз над фоновими у 25...30 разів. Суттєве зниження гамма-радіоактивності середовища на території Ватутінської шахти найвірогідніше досягнуте за рахунок майже повної переробки накопичених відвалів урановмісної породи та прибирання шламів у 2016 році. Однак, існуючі рівні дозового навантаження на персонал обох об'єктів все ще залишаються близькими до граничних показників радіаційного впливу виробничого середовища за НРБУ-97 – 5 мЗв/рік (для населення – 1 мЗв/рік), що вимагає посилення заходів з радіаційного контролю та захисту, включаючи часткову дезактивацію забрудненої території.

3. Вимірювання щільності потоку радону з поверхні ґрунту в межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ показали, що аномально високі рівні даного параметра (перевищення на 1-2 порядки), очевидно, пов'язані з поверхневим відображенням розломних структур, які виділені у рельєфі:

- на площі розміщення Ватутінського родовища (проявлені балкою Курнікова), яка простягається східніше шахти, безпосередньо прилягаючи до нього;
- на площі розміщення Новокосятинівського родовища – Волошинським ярмом – лівою притокою р. Мала Вись.

4. За результатами проведених досліджень рекомендується проведення періодичного моніторингу радону на територіях шахт Ватутінського та Новокосятинівського родовищ і прилеглих до них площ.

5. Виміряні в лабораторних умовах проби ґрунту на показники альфа-, бета- (прилад «Супутник») та гамма-радіоактивності (прилад «Food Light»), відібрані в межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ, не додають суттєвої додаткової радіоекологічної інформації, однак, в цілому, підтверджують просторову приуроченість полів поширення аномально високої активності до територій розробки уранових родовищ. Кратність перевищення по активності гамма-випромінюючих радіонуклідів складає 5 разів, альфа-випромінюючих – середня 8...12, максимальна 100 разів, бета-випромінюючих – 10...30 разів.

6. Експериментально доведено, що:

- найбільш інформативні результати про радіоекологічну ситуацію можна отримати за допомогою польових дозиметричних вимірювань;
- найбільш інформативні дані для геоструктурного аналізу дають матеріали поверхневих радіаційних зйомок вимірювання щільності потоку радону.

7. За матеріалами досліджень, виконаних в промисловій зоні колишнього виробництва з переробки та збагачення уранових руд ВО «Придніпровський хімічний завод» та на території промислово-міської агломерації Кам'янське (колишнє м. Дніпродзержинськ), отримано такі науково-практичні результати:

7.1. Встановлено, що середній вміст урану у відходах хвостосховищ знаходиться на нижній межі його вмісту у промислових рудах. Таким чином, за кількісними показниками

хвостосховища є потенційно привабливими об'єктами – як техногенно-утворені вторинні уранові родовища, з яких можливо вилучити певну кількість цінної мінеральної сировини.


7.2. На прикладі хвостосховищ «Західне» та «Дніпровське», розташованих у промзоні колишнього ВО «Придніпровський хімічний завод», вперше обґрунтовано можливість застосування методу нерівноважних співвідношень генетично пов'язаних радіонуклідів для розрахунку кількісних параметрів виносу і оцінки прогнозного виносу ^{226}Ra з хвостосховищ уранопереробної промисловості. Одержані результати узгоджуються з даними вмісту рухомих форм ^{226}Ra у матеріалах цих хвостосховищ.


7.3. Для території промислово-міської агломерації Кам'янське розроблено методологічні засади та програмно-технічні засоби створення системи комплексного автоматизованого радіоекологічного моніторингу, що враховували ландшафтно-геохімічні, структурно-геологічні особливості району досліджень та техногенні чинники радіаційного впливу на персонал та населення міста. У запропонованій системі моніторингу виділено чотири підсистеми: атмосферного повітря (на відстані 1-1,5 м від поверхні землі), безпосередньо поверхні ґрунтів, ґрунтів зони аерації (в шпурах на глибині 1 м), ґрунтових та підземних вод (в криницях, свердловинах та джерельних витоках).


7.4. З урахуванням даних територіального розміщення основних джерел радіаційного впливу м. Кам'янське, особливостей ландшафтно-геоморфологічних умов та гідрокліматичних особливостей регіону, а також нормативів на створення системи радіоекологічного моніторингу, здійснено оптимізацію розміщення мережі пунктів спостереження, що дасть змогу у повному обсязі контролювати радіаційну обстановку у промислово-міській агломерації м. Кам'янське та своєчасно реагувати на зафіксовані системою зміни параметрів, у тому числі для випадків виникнення НС.


Від ДУ «ІГНС НАН України»



 _____ Г.В. Лисиченко



 _____ Ю.Л. Забулонов



 _____ В.Г. Верховцев



 _____ Ю.С. Тищенко



 _____ О.Ю. Тищенко


 _____ Є.Б. Краснов


 _____ І.Б. Краснова


 _____ Л.С. Осьмачко


 _____ А.О. Студзінська


 _____ К.К. Ярошенко

Від Новокостянтинівської шахти
 ДП «Східний ГЗК»



ДОДАТОК Д

«Затверджую»

Директор Державної установи
«Інститут геохімії навколишнього
середовища НАН України»
член-кореспондент НАН України



Г.В. Лисиченко

01.09. 2017 р.

«Затверджую»

Директор Смолінської шахти
Державного підприємства
«Східний гірничо-
збагачувальний комбінат»



В.А. Косаренко

01.09. 2017 р.

Акт

**впровадження (використання) результатів НДР
у народному господарстві**

одержаних ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» при виконанні у 2016 році науково-дослідної роботи за темою: «Розробка науково-методичних основ вдосконалення системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу». Частина 1 (договір від 01.04.2016 р. № К-2-5/2016) і переданих Смолінській шахті ДП «Східний ГЗК» у вигляді електронної версії Звіту про роботи Етапу 1 (автори: Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов, В.Г. Верховцев, Ю.Є. Тищенко, І.Л. Колябіна, Л.С. Осьмачко, О.В. Марініч, А.О. Студзінська, О.Ю. Тищенко, Є.Б. Краснов, І.Б. Краснова, К.К. Ярошенко та інші) загальним обсягом 205 сторінок тексту А4.

Робота виконувалася в рамках Цільової програми наукових досліджень Відділення ядерної фізики та енергетики НАН України: «Розвиток перспективних напрямів фундаментальних досліджень в ядерній, радіаційній фізиці та ядерній енергетиці». Термін виконання роботи: 2012 – 2016 рр.

Запропонована розробка присвячена вдосконаленню системи радіаційно-екологічної безпеки об'єктів ядерно-паливного циклу.

Основні завдання, які вирішувалися:

- визначення загальних загроз, що можуть виникати в зонах впливу господарської діяльності типових об'єктів ядерно-паливного циклу (ЯПЦ);
- оцінка радіаційних та екологічних ризиків та заходи щодо мінімізації впливів основних чинників радіаційно-екологічної небезпеки на навколишнє природне середовище, населення і персонал об'єктів;
- створення окремих елементів геоінформаційної системи (ГІС-системи) безпеки об'єктів ЯПЦ, що плануються для використання при обґрунтуванні управлінських рішень під час виникнення НС на різних рівнях реагування (загальнодержавному, регіональному та об'єктовому);
- вдосконалення методичних аспектів щодо функціонування окремих елементів системи комплексного радіоекологічного та геодинамічного моніторингу і технічних засобів щодо їх практичної реалізації;
- обґрунтування видів контролю значущих динамічних показників стану об'єктів ЯПЦ, які доцільно застосовувати як критерії потенційного ризику в системах управління техногенно-екологічною безпекою об'єктів ЯПЦ.

За отриманими результатами зроблені наступні висновки:

Розроблено методологію комплексного оцінювання радіоекологічних станів та картографування територій розташування об'єктів початкової стадії ЯПЦ та прогнозування їх змін у часі, що досягається шляхом системного узагальнення результатів геолого-пошукових, екологічних, радіометричних та радіогеохімічних обстежень територій, що досліджуються.

Перевірка інформативності та ефективності розробленої методології здійснена для зони впливу Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ, території запланованого будівництва заводу по виробництву ядерного палива для реакторів ВВЕР-1000 в околиці смт. Смоліно Маловиськівського району Кіровоградської області, а також для інших об'єктів, в тому числі, промислової зони колишнього виробництва з переробки та збагачення уранових руд ВО «Придніпровський хімічний завод» та території промислово-міської агломерації м. Кам'янське (колишнє м. Дніпродзержинськ). За результатами цих вишукувань встановлено:

1. В межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ натрій-уранової формації, що розробляються, встановлено, що на обох уранових родовищах просторовий розподіл показників потужності експозиційної дози гамма-випромінювання середовища (прилад СРП-88Н) і потужності еквівалентної дози (прилад «Ритм-5ВД») характеризується локалізацією аномально високих показників на ділянках, розташованих в межах території шахт, що пов'язане з наслідками видобувних робіт. Прилегла до шахт територія у радіоекологічному відношенні є безпечною.

2. На Ватутінському і Новокосятинівському родовищах за даними досліджень 2016 р. зафіксовані перевищення потужності експозиційної та еквівалентної дози в 8...10 разів в межах площ розташування обох шахт над фоновими показниками прилеглої території. Водночас, у 2015 р. у повітрі Ватутінського родовища були зафіксовані перевищення доз над фоновими у 25...30 разів. Суттєве зниження гамма-радіоактивності середовища на території Ватутінської шахти найвірогідніше досягнуте за рахунок майже повної переробки накопичених відвалів урановмісної породи та прибирання шламів у 2016 році. Однак, існуючі рівні дозового навантаження на персонал обох об'єктів все ще залишаються близькими до граничних показників радіаційного впливу виробничого середовища за НРБУ-97 – 5 мЗв/рік (для населення – 1 мЗв/рік), що вимагає посилення заходів з радіаційного контролю та захисту, включаючи часткову дезактивацію забрудненої території.

3. Вимірювання щільності потоку радону з поверхні ґрунту в межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ показали, що аномально високі рівні даного параметра (перевищення на 1-2 порядки), очевидно, пов'язані з поверхневим відображенням розломних структур, які виділені у рельєфі:

- на площі розміщення Ватутінського родовища (проявлені балкою Курнікова), яка простягається східніше шахти, безпосередньо прилягаючи до нього;
- на площі розміщення Новокосятинівського родовища – Волошинським яром – лівою притокою р. Мала Вись.

4. За результатами проведених досліджень рекомендується проведення періодичного моніторингу радону на територіях шахт Ватутінського та Новокосятинівського родовищ і прилеглих до них площ.

5. Виміряні в лабораторних умовах проби ґрунту на показники альфа-, бета- (прилад «Супутник») та гамма-радіоактивності (прилад «Food Light»), відібрані в межах Ватутінського і Новокосятинівського уранових родовищ, не додають суттєвої додаткової радіоекологічної інформації, однак, в цілому, підтверджують просторову приуроченість полів поширення аномально високої активності до територій розробки уранових родовищ. Кратність перевищення по активності гамма-випромінюючих радіонуклідів складає 5 разів, альфа-випромінюючих – середня 8...12, максимальна 100 разів, бета-випромінюючих – 10...30 разів.

6. Експериментально доведено, що:

- найбільш інформативні результати про радіоекологічну ситуацію можна отримати за допомогою польових дозиметричних вимірювань;
- найбільш інформативні дані для геоструктурного аналізу дають матеріали поверхневих радіаційних зйомок вимірювання щільності потоку радону.

7. За матеріалами досліджень, виконаних в промисловій зоні колишнього виробництва з переробки та збагачення уранових руд ВО «Придніпровський хімічний завод» та на території промислово-міської агломерації Кам'янське (колишнє м. Дніпродзержинськ), отримано такі науково-практичні результати:

7.1. Встановлено, що середній вміст урану у відходах хвостосховищ знаходиться на нижній межі його вмісту у промислових рудах. Таким чином, за кількісними показниками

хвостосховища є потенційно привабливими об'єктами – як техногенно-утворені вторинні уранові родовища, з яких можливо вилучити певну кількість цінної мінеральної сировини.


7.2. На прикладі хвостосховищ «Західне» та «Дніпровське», розташованих у промзоні колишнього ВО «Придніпровський хімічний завод», вперше обґрунтовано можливість застосування методу нерівноважних співвідношень генетично пов'язаних радіонуклідів для розрахунку кількісних параметрів виносу і оцінки прогнозного виносу ^{226}Ra з хвостосховищ уранопереробної промисловості. Одержані результати узгоджуються з даними вмісту рухомих форм ^{226}Ra у матеріалах цих хвостосховищ.

7.3. Для території промислово-міської агломерації Кам'янське розроблено методологічні засади та програмно-технічні засоби створення системи комплексного автоматизованого радіоекологічного моніторингу, що враховували ландшафтно-геохімічні, структурно-геологічні особливості району досліджень та техногенні чинники радіаційного впливу на персонал та населення міста. У запропонованій системі моніторингу виділено чотири підсистеми: атмосферного повітря (на відстані 1-1,5 м від поверхні землі), безпосередньо поверхні ґрунтів, ґрунтів зони аерації (в шпурах на глибині 1 м), ґрунтових та підземних вод (в криницях, свердловинах та джерельних витоках).

7.4. З урахуванням даних територіального розміщення основних джерел радіаційного впливу м. Кам'янське, особливостей ландшафтно-геоморфологічних умов та гідрокліматичних особливостей регіону, а також нормативів на створення системи радіоекологічного моніторингу, здійснено оптимізацію розміщення мережі пунктів спостереження, що дасть змогу у повному обсязі контролювати радіаційну обстановку у промислово-міській агломерації м. Кам'янське та своєчасно реагувати на зафіксовані системою зміни параметрів, у тому числі для випадків виникнення НС.


Від ДУ «ІНС НАН України»

 Г.В. Лисиченко

 Ю.Л. Забулонов

 В.Г. Верховцев

 Ю.С. Тищенко

 О.Ю. Тищенко

 Є.Б. Краснов

 І.Б. Краснова

 Л.С. Осьмачко

 А.О. Студзінська

 К.К. Ярошенко

Від Смолінської шахти ДП
«Східний ГЗК»

_____ / _____ /

ДОДАТОК Є

«Затверджую»



Г.В.о. директора Державної установи
«Інститут геохімії навколишнього
середовища НАН України»

М.М. Дівізінюк

2018 р.

«Затверджую»



Генеральний директор
ТОВ «Атомні енергетичні
системи України»

Ю.А. Бакаржієв

2018 р.

Акт

**впровадження (використання) результатів НДР
у народному господарстві**

одержаних ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» при виконанні відомчої фундаментальної науково-дослідної теми за тематичним планом ВЯФЕ НАН України П-07-16 «Металогенія урану, торію і супутніх елементів в геологічних структурах України та вдосконалення методів пошуку і науковий супровід видобування», відомчої фундаментальної цільової теми П-01-17 «Дослідження загроз виникнення надзвичайних ситуацій на об'єктах ядерно-паливного циклу та розробка пропозицій щодо превентивних заходів безпеки» (2017-2021) за цільовою програмою наукових досліджень ВЯФЕ НАН України «Фундаментальні проблеми фізики ядра, радіаційної безпеки, ядерного матеріалознавства та енергетики» і конкурсної прикладної наукової теми П-05-16 «Комплексна оцінка та геолого-економічне обґрунтування перспектив освоєння екзогенних родовищ урану осадового чохла Українського щита» (2016-2018) за цільовою комплексною програмою наукових досліджень НАН України «Наукове забезпечення розвитку ядерно-енергетичного комплексу та перспективних ядерних технологій» (етапи 1, 2) і переданих ТОВ «Атомні енергетичні системи України» у вигляді електронної версії «Рекомендації щодо використання досліджуваних у 2016-2017 роках радіаційних параметрів при визначенні загроз виникнення надзвичайних ситуацій при планованій розробці Сафонівського уранового родовища методом підземного свердловинного вилуговування» (автори: В.Г. Верховцев, Ю.Є. Тищенко, О.В. Вайло, О.В. Ноженко, В.М. Кулібаба, О.Ю. Тищенко, К.К. Ярошенко, С.Ф. Чупринова) загальним обсягом 31 сторінка тексту А4.

Запропонована розробка присвячена розвитку мінерально-сировинної бази ядерної енергетики України на основі комплексної оцінки та геолого-економічного обґрунтування перспектив пошуків та освоєння екзогенних родовищ урану осадового чохла УЩ, вдосконалення і апробації пошукових методів та методик.

Роботи виконувались як в камеральних – комплексний аналіз друкованих, фондкових і власних матеріалів, лабораторна аналітика, так і експедиційних умовах – дозиметричні, радіометричні, радіогеохімічні, структурні-геологічні дослідження, відбір проб ґрунтів у шпурах на глибині від 0 до 1 м та підземних і поверхневих вод тощо – головним чином, з метою встановлення пошукових критеріїв уранових родовищ різного генезису та радіоекологічного обстеження урановорудних районів.

Комплексні польові та лабораторні радіаційні дослідження території Східного покладу Сафонівського уранового родовища екзогенного (епігенетично-інфільтраційного) типу у 2016 році дозволили установити наступне:

1. Під час комплексних радіаційних вишукувань, проведених у рамках експедиційних робіт у 2016 р., успішно апробовано та відпрацьовано нову методологію досліджень навколишнього середовища в частині дозиметричної та радіометричної зйомки поверхневого та приповерхневого горизонту ґрунтів, яка за допомогою геопросторової інтерпретації отриманих результатів дозволяє: 1) визначати існуючі радіоекологічні параметри території та 2) встановлювати поля аномальної активності різних радіаційних показників для співставлення отриманих результатів з геологічними даними.
2. Польові дозиметричні вимірювання показали, що прилегла до родовища територія у радіоекологічному відношенні є досить безпечною. Водночас, просторовий розподіл потужності еквівалентної дози характеризується локалізацією аномально високих показників на ділянках, приурочених до території родовища, де зафіксовані рівні перевищення потужності еквівалентної дози над фоновими показниками прилеглої території, які досягають 5 разів, що у 3,5 рази перевищує граничні показники радіаційного впливу для населення (1 мЗв/рік). Таким чином, у випадку початку розробки родовища, необхідно буде передбачити адекватні заходи з радіаційного контролю та захисту території і населення. Також існують певні підстави вважати, що простежується вплив розломних структур даної території на рівні ПЕД.
3. Вимірювання щільності потоку радону з поверхні ґрунту показали, що аномально високі рівні даного показника, очевидно, пов'язані з поверхневим відображенням найбільшого за розмірами рудного тіла. Подальші дослідження можуть виявити непрямим методом існування інших рудних тіл.
4. Виміряні в лабораторних умовах показники альфа-, бета- та гамма-радіоактивності у відібраних пробах ґрунту не додають суттєвої додаткової інформації, однак, в цілому, підтверджують існування певних полів поширення аномально високої активності на території Сафонівського уранового родовища.
5. Результати гамма-спектрометричних аналізів відібраних проб ґрунтів показують, в цілому, невисокі рівні активності радіонуклідів уранового і торієвого рядів, які можуть бути співставлені з глобальними показниками. Деяко підвищені рівні активності, зафіксовані в окремих пробах, не дають підстав для висновків про незадовільні радіоекологічні показники поверхневого шару ґрунту даної території.
6. У цілому, найбільш інформативні результати про радіоекологічну ситуацію отримані за допомогою польових дозиметричних вимірювань, найбільш інформативні матеріали щодо інтерпретації поверхневих радіаційних досліджень з точки зору наявних геологічних, геофізичних, геоморфологічних даних – за допомогою вимірювань щільності потоку радону.

Під час польових робіт 2017 р. територія досліджень була суттєво розширена у східному та західному напрямках порівняно з попереднім роком.

Результати дозиметричних вимірювань експозиційної та еквівалентної доз 2016 та 2017 років показують близькі значення. Поля розподілу показників, відображені на картах, також подібні – виділяється зона підвищеної активності в центральній частині території досліджень.

Вимірювання ЩПР у 2017 р. дало нижчі середні результати, порівняно з попереднім роком (на результати вимірювань еманції радону значно впливають погодні умови – вітер, вологість повітря і ґрунту). У 2016 р. зафіксовано зону аномальної активності показника в центральній частині родовища (поблизу рудного тіла № 3). У 2017 р. також зафіксовано аномалію, але в іншій частині території досліджень – у крайньому північно-східному пункті опробувань.

Проби, відібрані у 2017 р., показали дещо вищу інтенсивність альфа- і бета-випромінювання, порівняно з попереднім роком: у 1,5-2 рази. Аномальні поля розташовані близько до попередніх: по альфа-випромінюванню – в північній, північно-східній частині карти, по бета-випромінюванню – в центральній та північній частині.

Інтегральна гамма-активність проб як і минулого року однорідна і коливається в межах 70-100 Бк/кг.




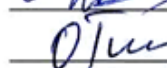
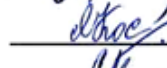
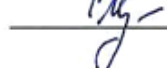

Результати гамма-спектрометричних вимірювань, проведених у 2017 р., показали дещо вищі усереднені активності визначених радіонуклідів, порівняно з результатами попереднього року. Розподіл аномальних полів подібний, особливо по радіонуклідам ряду торію-232 та сумі всіх радіонуклідів.

Висновок. Методологія комплексних польових і стаціонарних досліджень та відображення їх результатів, апробована у попередніх роботах, успішно відпрацьовується. Необхідне продовження робіт для накопичення фактичного матеріалу.

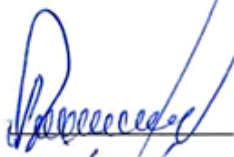
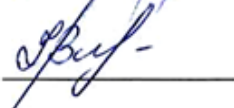
Радіоекологічні показники території Сафонівського родовища на даний момент не викликають занепокоєння.

Від ДУ «ІГНС НАН України»

Виконавці:

 В.Г. Верховцев
 Ю.Є. Тищенко
 О.В. Вайло
 О.В. Ноженко
 О.Ю. Тищенко
 К.К. Ярошенко
 С.Ф. Чупринова

Від ТОВ «Атомні енергетичні системи України»

 А. Колесніков
 В. Винніков