

**ИЗЫСКАНИЕ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ,  
СТРОИТЕЛЬСТВО И МОНТАЖ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ  
ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ**

УДК 621.039.743

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ  
СВОЙСТВ ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ СОРБИРУЮЩЕГО  
МАТРИЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО  
ЦЕОЛИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ<sup>1</sup>**

© 2017 Ю.А. Убаськина\*, П.А. Парагузов\*\*, Н.В. Шарова\*\*,  
Е.В. Панкратова \*\*\*

*\* НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА, Москва, Россия*

*\*\*ООО «Сталкер», Ульяновск, Ульяновская обл., Россия*

*\*\*\*ООО «Керамзит», Ульяновск, Ульяновская обл., Россия*

Работа посвящена исследованию отдельных эксплуатационных свойств лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов на основе отечественных цеолитсодержащих пород. Показано, что цеолитсодержащие породы достаточно термически устойчивы для того, чтобы их можно было использовать в качестве сырья для изготовления сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов. Приведены стадии обработки цеолитсодержащих пород с целью получения сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов. Найдены оптимальные параметры ультразвуковой обработки сырья. Показано, что начальный гранулометрический состав цеолитсодержащих пород практически не влияет на значения ключевых эксплуатационных свойств изготавливаемого сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов.

*Ключевые слова:* цеолитсодержащие породы, радионуклиды, скорость выщелачивания по цезию, суммарная сорбционная емкость, термическая устойчивость, ультразвук, пропаривание.

Поступила в редакцию: 17.11.2017

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема изоляции радиоактивных отходов – одна из самых острых нерешенных задач науки. Общие принципы решения данной проблемы в последнее десятилетие были сформулированы МАГАТЭ – это отверждение жидких радиоактивных отходов путем включения их в состав химически и механически стойких матриц и последующее захоронение их в глубоких геологических формациях.

Исходя из данных принципов, одной из наиболее важных проблем является создание максимально устойчивых матричных материалов для длительной иммобилизации радионуклидов [1]. Эти матрицы должны минимально взаимодействовать с вмещающей породой и не растворяться в поровых и трещинных растворах. Такими матричными материалами могут служить минералы и их твердые растворы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 26892)

Как правило, в этих целях применяется бентонит. Например, его планируют применять в хранилище отработанного ядерного топлива Onkalo [2] – глубокоом геологическом захоронении для окончательного захоронения отработанного ядерного топлива, первом хранилище такого рода в мире. Процесс утилизации будет включать помещение двенадцати топливных сборок в канистру из борсодержащей стали и её запечатывание в медную капсулу. Каждую капсулу затем поместят в отдельное отверстие в ответвлении хранилища и зальют бентонитом. Хранилище Onkalo, как ожидается, будет достаточно большим, чтобы принимать пенылы с отработанным топливом около ста лет, то есть примерно до 2120 года. Тогда, после последней инкапсуляции и захоронения, вход в туннель будет забетонирован и засыпан грунтом.

Однако применение бентонита в качестве сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов вызывает серьезные сомнения, связанные с возможностью растворения части бентонита при вероятном контакте с грунтовыми водами [3, 4].

Проводимые в последние 15-20 лет исследовательские работы в США, Канаде, Болгарии, Франции, ФРГ, Великобритании, Японии показали, что в качестве матричного материала могут быть использованы природные цеолиты. Они могут быть использованы и в ядерной энергетике, так как они устойчивы к ядерной деградации и дешевле органических ионообменных смол [5]. Цеолиты быстро реагируют с цементом и стеклом, что позволяет создавать надежные бетонные хранилища для радиоактивных материалов [6].

Цеолитсодержащие породы достаточно широко распространены на территории России. Благодаря уникальным ионообменным свойствам, они имеют успешную историю применения в качестве сорбентов тяжелых металлов и радионуклидов при очистке разных типов жидкостей.

Однако практическим вопросом применения данного типа сырья именно в качестве матрицы, иммобилизирующей радионуклиды, ранее не занимались, в первую очередь, из-за отсутствия согласованной концепции направления исследований в условиях недостаточного технологического задела.

В связи с этим целью данной работы стало исследование некоторых эксплуатационных свойств лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов, созданного на основе природного цеолита.

## МЕТОДОЛОГИЯ

Объектами исследования стали лабораторные образцы сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов, полученные на основе цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения (цеолит активированный 0-40 мкм (ТУ 2163-001-27860096-2016)) (производитель – ООО «Цеолиты Поволжья»), Юшанского месторождения (цеолит фракций 0-80 мкм и 100-300 мкм (производитель – ООО «Керамзит»)).

Лабораторные образцы сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов получали по следующей методике. К образцу цеолитсодержащей породы добавляли воду в соотношении Т:Ж=1:5. Затем полученную водную суспензию нагревали на водяной бане в течение часа, после чего на установке «Молот» 2В при частоте преобразования  $20 \pm 2$  кГц суспензию подвергали воздействию ультразвука. Варьировали время пребывания материала в установке: 0, 30, 45 и 60 минут. Затем обработанную ультразвуком суспензию отмучивали, осадок подсушивали и

пересыпали в сито 325 Mesh по Тайлеру, на предварительно размещенный в нем вырезанный по размеру сита круг пористой фильтровальной бумаги, высотой слоя в 1 см. Сито помещали на водяную баню, образец в сите нагревали и пропаривали в течение часа после закипания воды. Затем сито вынимали, просушивали в сушильном шкафу при 105°C. Далее сито с образцом охлаждали до комнатной температуры, готовый лабораторный образец из сита пересыпали в чистую, сухую емкость.

Химический состав исследуемых цеолитсодержащих пород определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Термогравиметрический анализ цеолитов выполняли на термоанализаторе SDT Q600. Гранулометрический состав цеолитов определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22.

Эксплуатационные свойства лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов – суммарную сорбционную ёмкость и скорость выщелачивания по цезию, определяли следующим образом. К навеске образца добавляли раствор CsOH, затем через 6 часов титрованием раствором HCl определяли в надосадочной жидкости концентрацию оставшихся в растворе ионов Cs<sup>+</sup>.

На основании полученных данных рассчитывали суммарную сорбционную ёмкость, мг/100 г образца, с учетом того, что поглощение катионов Cs<sup>+</sup> составляет в среднем 6,5% от суммарной сорбционной емкости образца цеолита.

Затем осторожно удаляли пипеткой надосадочную жидкость, осадок сушили, добавляли к нему дистиллированную воду. Через 6 часов в надосадочной жидкости титрованием раствором HCl определяли концентрацию в растворе ионов Cs<sup>+</sup>.

На основании полученных данных рассчитывали скорость выщелачивания по цезию.

Регрессионный анализ данных проводили с помощью программы Microsoft Excel. Для характеристики исследуемых корреляционных зависимостей рассчитывали коэффициент Пирсона и определяли уровень значимости, используя программу Microsoft Excel и таблицы критических значений коэффициента корреляции Пирсона (r) для различных уровней значимости и различного числа степеней свободы (размеров выборки).

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Цеолитсодержащие породы Татарско-Шатрашанского и Юшанского месторождения – природные сорбенты, в составе которых в равной мере представлены цеолиты (в виде клиноптилолита), монтмориллониты (глинистые минералы с отличной поглощающей способностью и высокой удельной поверхностью (700 – 840 м<sup>2</sup>/г [7]), опал-кристобалит-тридимитовая фаза (в основном, представленная глобулами опала [8]), а также кварц и кальцит. Для исследования использовали фракции 0-40 мкм (Татарско-Шатрашанского месторождения), 0-80 и 100-300 мкм (Юшанского месторождения).

Химический состав исследуемых цеолитсодержащих пород различается незначительно (табл. 1).

Анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что значимое различие по химическому составу между цеолитсодержащими породами Татарско-Шатрашанского и Юшанского месторождений состоит в количестве Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,60±0,16 % – Татарско-Шатрашанское, 5,44±0,33 % – Юшанское), в количестве Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,80±0,02 % – Татарско-Шатрашанское, 2,37±0,13 % – Юшанское), в количестве CaO (13,85±1,74 % – Татарско-Шатрашанское, 15,21±1,21 % – Юшанское), в количестве MgO (2,04±0,04 % – Татарско-Шатрашанское, 1,30±0,09 % – Юшанское), в количестве Na<sub>2</sub>O (0,25±0,02 % –

Татарско-Шатрашанское,  $0,15 \pm 0,02$  % – Юшанское). Таким образом, в Юшанской цеолитсодержащей породе больше CaO и  $Fe_2O_3$ , меньше  $Al_2O_3$ , MgO,  $Na_2O$ .

**Таблица 1.** – Химический состав цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского и Юшанского месторождений [Chemical composition of zeolite-bearing rocks of the Tatar-Shatrashan and Yushan deposits]

Оксиды в составе цеолитсодержащих пород	Наименование месторождения цеолитсодержащих пород	
	Татарско-Шатрашанское	Юшанское
SiO <sub>2</sub>	57,33±1,65	56,35±2,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,60±0,16	5,44±0,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80±0,02	2,37±0,13
CaO	13,85±1,74	15,21±1,21
MgO	2,04±0,04	1,30±0,09
TiO <sub>2</sub>	0,31±0,04	0,31±0,04
K <sub>2</sub> O	1,66±0,24	1,26±0,09
Na <sub>2</sub> O	0,25±0,02	0,15±0,02
п.п.п.	17,62±0,60	16,18±0,49

Различие в химических составах цеолитсодержащих пород может оказывать влияние на ключевые эксплуатационные свойства, в частности на термостойкость лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов на основе природного цеолита. Например, авторы работы [9] обнаружили, что после обработки природного цеолита, богатого кальцием, раствором соли натрия происходит увеличение термостойкости цеолита от 150 до 400 °С.

Термогравиметрический анализ фракций показал, что цеолиты данных месторождений имеют схожие экзотермические эффекты (при 931,27°С, 1427,68°С (0-40 мкм (Татарско-Шатрашанского месторождения); при 918,36°С, 1406,16°С (0-80 мкм (Юшанского месторождения); при 918,34 °С; 1406,16 °С (100-300 мкм (Юшанского месторождения)), схожие эндотермические эффекты (при 740,46 °С, 1120,65 °С (0-40 мкм (Татарско-Шатрашанского месторождения)); при 724,68°С, 1110,61 °С (0-80 мкм (Юшанского месторождения); при 723,70 °С; 1110,61 °С (100-300 мкм (Юшанского месторождения)).

Однако есть отличия – кривые ТГА фракций 0-80 и 100-300 мкм Юшанского месторождения указывают на эндотермический эффект при прокаливании породы в диапазоне температур 1200-1355 °С. Данный эндотермический эффект может быть связан с повышенным содержанием оксида кальция в цеолитсодержащей породе Юшанского месторождения. Повышение количества данного оксида в породе приводит к снижению ее термостойкости, так как эвтектики бинарных систем  $Al_2O_3$ –CaO и  $SiO_2$ –CaO плавятся при более низких температурах (1400 и 1445 °С) по сравнению с чистыми оксидами  $Al_2O_3$  (2050 °С),  $SiO_2$  (1710 °С) и CaO (2570 °С) [10].

На основании данных химического и термогравиметрического анализа цеолитсодержащих пород исследуемых месторождений можно сделать вывод, что цеолитсодержащие породы достаточно термически устойчивы для того, чтобы можно было использовать их в качестве сырья для изготовления сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов.

Изготовление лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов на основе цеолитсодержащих пород состоит из двух

основных стадий:

I стадия – модификация цеолитсодержащих пород ультразвуком с целью увеличения их суммарной сорбционной емкости;

II стадия – модификация обработанного ультразвуком цеолита пропариванием с целью снижения скорости выщелачивания адсорбированных радиоактивных веществ из цеолита.

При обработке ультразвуком цеолитсодержащих пород происходит очистка пор каркасных алюмосиликатов от примесей, разделение агрегированных частиц, возрастает удельная поверхность материала, которая прямо пропорционально связана с его суммарной сорбционной емкостью. Положительное влияние ультразвука на адсорбционные свойства цеолита описано в работе [11].

При обработке паром происходит деалюминирование цеолита, как это описано в заявке на изобретение [12]. Деалюминирование способствует снижению скорости выщелачивания адсорбированных радиоактивных веществ из цеолита. Пропаривание цеолитов приводит к увеличению активности цеолитов в 2 раза (при концентрации воды 1,5 ммоль на 1 г цеолита) [13]. Это происходит вследствие увеличения количества активных центров – протонов, в алюмосиликатном каркасе. Обработка паром увеличивает стойкость цеолитов к выщелачиванию радиоактивных катионов, так как определенное соотношение протонов и двухвалентных катионов в отрицательно заряженном алюмосиликатном каркасе позволяет стабилизировать радиоактивные катионы, удерживая их в цеолите. В работе [14] отмечено, что полизарядные катионы более эффективно компенсируют общий отрицательный заряд гексагональной призмы структуры цеолита, и цеолит, содержащий такие ионы, будет способен выдерживать более высокие температуры. Причем, чем выше заряд катиона, тем стабильнее цеолит. В работе [15] отмечено, что воздействие перегретого пара при высоких температурах способствует удалению атомов алюминия из каркаса цеолита, что ведет к его перестройке, а так же к изменению характера распределения кислотно-основных центров на поверхности и в объеме цеолита, что вызывает изменение силикатного модуля носителя. Сделан вывод, что увеличение силикатного модуля приводит к росту эффективности и селективности процесса катионного обмена.

При изготовлении лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов на основе фракций цеолитсодержащих пород 0-40 мкм (Татарско-Шатрашанского месторождения), 0-80 и 100-300 мкм (Юшанского месторождения) варьировали время пребывания материала в ультразвуковой установке – 0, 30, 45 и 60 минут.

Для фракции 0-40 мкм (Татарско-Шатрашанского месторождения) были обнаружены следующие закономерности.

В таблице 2 приведен гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения начальной фракции 0-40 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.

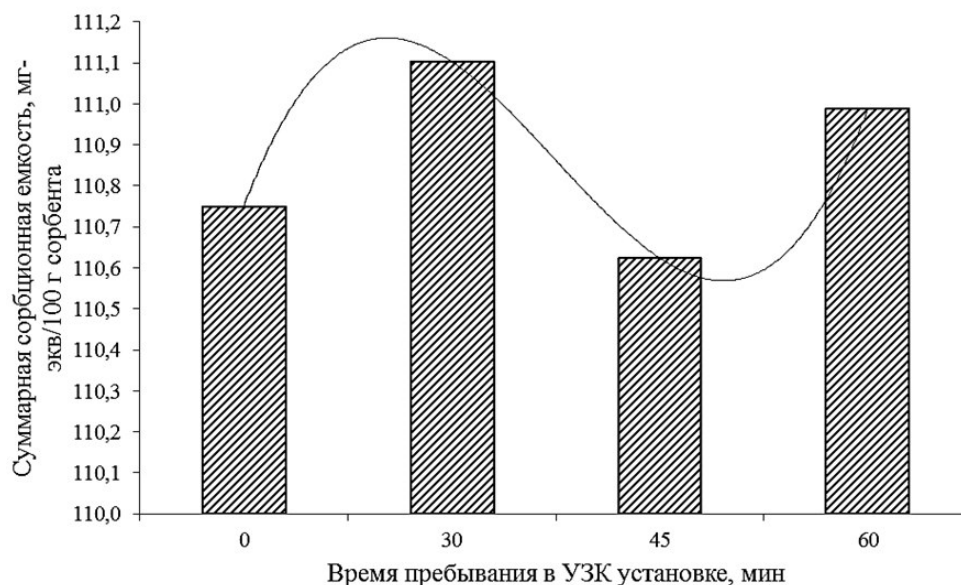
Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что при времени пребывания материала в ультразвуковой установке, равном 30 мин, количество фракции менее 5 мкм (63,84 %) и величина удельной поверхности материала (22481,31 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) максимальны.

На рисунке 1 приведена суммарная сорбционную ёмкость цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения начальной фракции 0-40 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.

**Таблица 2.** – Гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения начальной фракции 0-40 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The granulometric composition of Tatar-Shatrashan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction is 0-40  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Количество фракции, %	Время пребывания материала в ультразвуковой установке, мин			
	0	30	45	60
менее 5 мкм	52,91	63,84	45,44	60,90
5-45 мкм	47,09	36,16	54,56	39,10
более 45 мкм	0,00	0,00	0,00	0,00
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	19120,22	22481,31	17179,23	21577,33

Анализ данных, приведенных на рисунке 1, показывает, что при пребывании материала в ультразвуковой установке в течение 30 мин достигается максимум суммарной сорбционной емкости (111,1 мг-экв/100 г) (уравнение регрессии:  $y = 0,2796x^3 - 2,0945x^2 + 4,6803x + 107,88$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 1$ ).



**Рис. 1.** – Суммарная сорбционная ёмкость цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения начальной фракции 0-40 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The total sorption capacity of Tatar-Shatrashan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction of 0-40  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Было обнаружено, что скорость выщелачивания по цезию из лабораторных образцов, полученных на основе фракции 0-40 мкм цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения, не зависит от времени пребывания материала в ультразвуковой установке и равна  $0 \text{ мг}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что качество сырья для изготовления сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов –

цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 0-40 мкм, повышается при обработке ультразвуком и достигает максимума при времени пребывания в ультразвуковой установке, равном 30 мин.

Для фракции 0-80 мкм (Юшанского месторождения) были обнаружены следующие закономерности.

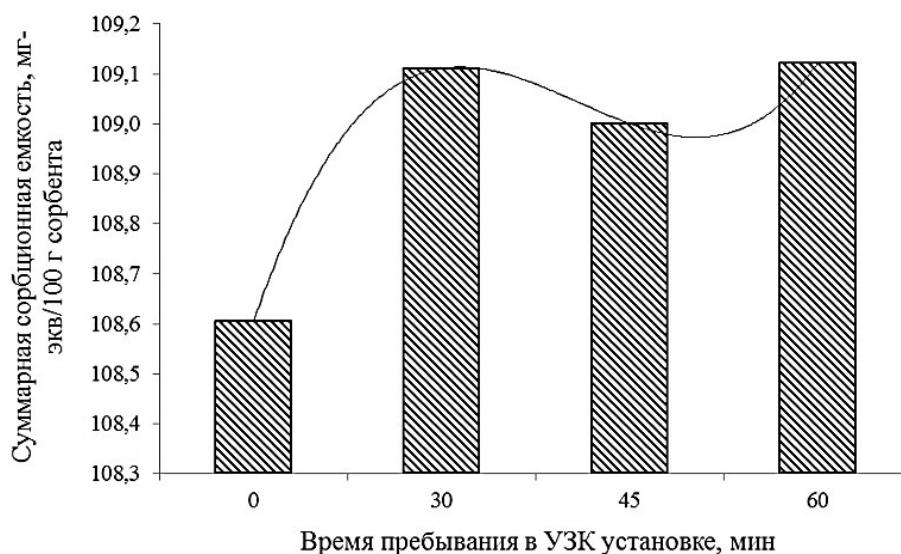
В таблице 3 приведен гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.

**Таблица 3.** – Гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The granulometric composition of Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction is 0-80  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Количество фракции, %	Время пребывания материала в ультразвуковой установке, мин			
	0	30	45	60
менее 5 мкм	48,33	67,79	64,90	71,08
5-45 мкм	45,16	32,21	35,10	28,92
более 45 мкм	6,51	0,00	0,00	0,00
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	20522,15	25362,07	24267,82	26798,64

Данные таблицы 3 позволяют сделать вывод, что при увеличении времени пребывания материала в ультразвуковой установке количество фракции менее 5 мкм и величина удельной поверхности материала повышаются.

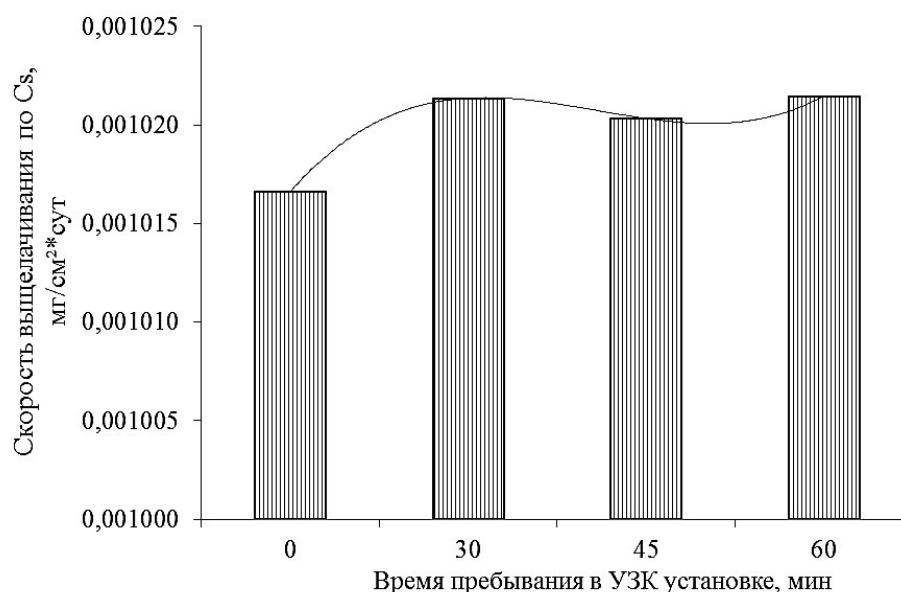
На рисунке 2 приведена суммарная сорбционная ёмкость цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.



**Рис. 2.** – Суммарная сорбционная ёмкость цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The total sorption capacity of Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction of 0-80  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что суммарная сорбционная емкость материала повышается при увеличении времени пребывания цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в ультразвуковой установке (уравнение регрессии:  $y = 0,1414x^3 - 1,1568x^2 + 2,9867x + 106,63$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 1$ ).

Была исследована скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке (рис. 3).



**Рис. 3.** – Скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The cesium leaching rate for Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction is 0-80  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Данные рисунка 3 указывают на то, что скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм зависит от времени пребывания материала в ультразвуковой установке: скорость выщелачивания по цезию максимальна при 30 и 60 мин, но несколько снижается при 45 мин (уравнение регрессии зависимости:  $y = 10^{-6}x^3 - 10^{-5}x^2 + 3 \times 10^{-5}x + 0,001$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 1$ ).

При времени пребывания материала в ультразвуковой установке, равному 45 мин, суммарная сорбционная емкость цеолитсодержащей породы составляет 109,0 мг-экв./100 г сорбента (рис. 2), что сравнимо с суммарной сорбционной емкостью цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 0-40 мкм (111,1 мг-экв./100 г). В связи с этим, был сделан вывод, что оптимальное время пребывания в ультразвуковой установке цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 0-80 мкм при изготовлении сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов должно составлять 45 мин.

Для цеолитсодержащих пород Юшанского месторождения фракции 100-300 мкм были обнаружены следующие закономерности.

В таблице 4 приведен гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.

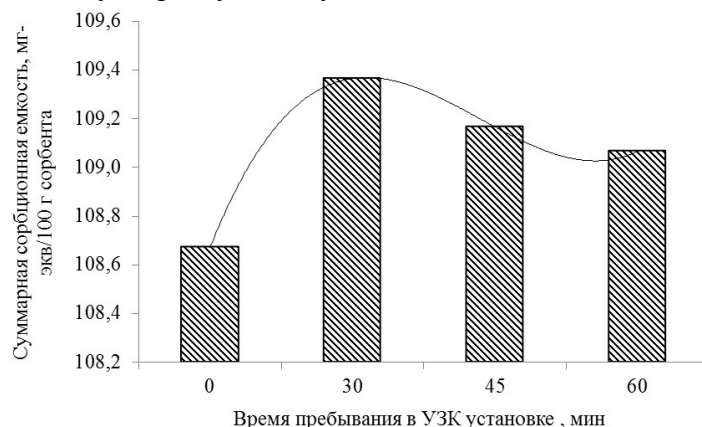


**Таблица 4.** – Гранулометрический состав цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The granulometric composition of Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction is 100-300  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

Количество фракции, %	Время пребывания материала в ультразвуковой установке, мин			
	0	30	45	60
менее 5 мкм	22,61	55,70	67,93	65,75
5-45 мкм	21,53	33,90	32,07	27,55
более 45 мкм	55,86	10,40	0	6,7
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	10747,46	22091,04	23912,86	24628,23

Анализ полученных результатов гранулометрического анализа свидетельствует о том, что при времени пребывания в ультразвуковой установке, равном 45 мин, количество фракции менее 5 мкм максимально. При времени пребывания в ультразвуковой установке, равном 60 мин, величина удельной поверхности материала максимальна.

Анализируя изменения гранулометрического состава цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальных фракций 0-80 и 100-300 мкм под действием ультразвука, можно выявить следующие тенденции. При повышении времени пребывания фракции 0-80 мкм в ультразвуковой установке, количество фракции 5-45 мкм в ней понижается (табл. 3). Для фракции 100-300 мкм количество фракции 5-45 мкм сначала повышается, затем понижается, что связано с диспергированием агрегированного материала под действием ультразвука (табл. 4). Сравнение данных таблиц 3 и 4 позволяет сделать вывод, что при обработке цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальных фракций 0-80 и 100-300 мкм в ультразвуковой установке с повышением времени пребывания материала в установке количество фракции 5-45 мкм становится примерно одинаковым для обеих начальных фракций – 0-80 и 100-300 мкм (коэффициент корреляции Пирсона  $r = 0,99$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 6$ ). На рисунке 4 приведена суммарная сорбционная ёмкость цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке.



**Рис. 4.** – Суммарная сорбционная ёмкость цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The total sorption capacity of Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction of 100-300  $\mu\text{m}$ , depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

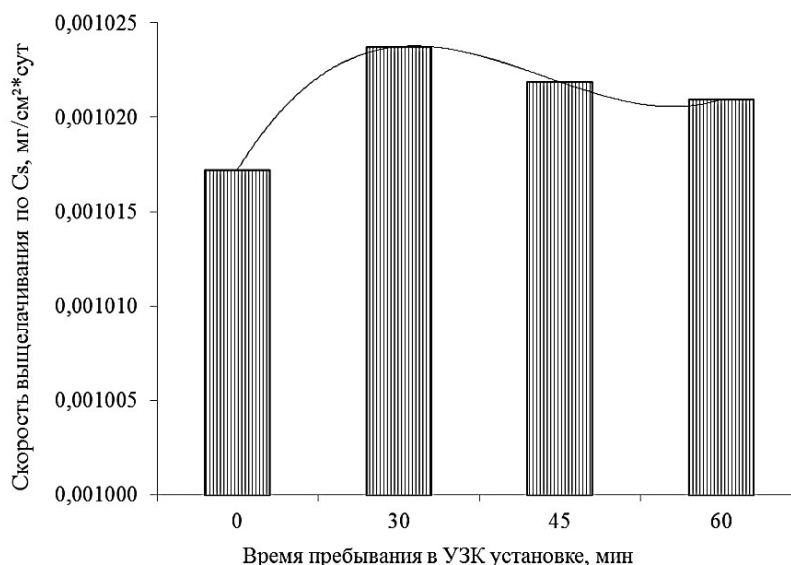
Анализ данных, приведенных на рисунке 4, показывает, что суммарная сорбционная емкость цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в ультразвуковой установке максимальна при пребывании материала в ультразвуковой установке в течение 30 мин, затем начинает снижаться (уравнение регрессии:  $y = 0,1658x^3 - 1,4423x^2 + 3,8614x + 106,09$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 1$ ).

Была исследована скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке (рис. 4).

Данные рисунка 5 указывают на то, что скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм зависит от времени пребывания материала в ультразвуковой установке: скорость выщелачивания по цезию максимальна при 30 мин, затем начинает снижаться (уравнение регрессии:  $y = 2 \times 10^{-6}x^3 - 10^{-5}x^2 + 4 \times 10^{-5}x + 0,001$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 1$ ).

Анализируя данные рисунков 4 и 5, можно сделать вывод, что при условии пребывания цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в течение 45 мин в ультразвуковой установке будет достигнута приемлемая величина суммарной сорбционной емкости (109,2 мг-экв./100 г сорбента). Эта величина сравнима с суммарной сорбционной емкостью цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 0-40 мкм (111,1 мг-экв./100 г). При времени пребывания цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в ультразвуковой установке, равном 45 мин, скорость выщелачивания по цезию остается невысокой –  $1,02 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>2</sup>\*сут.

В связи с этим, был сделан вывод, что оптимальное время пребывания в ультразвуковой установке цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм при изготовлении сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов также должно составлять 45 мин.



**Рис. 5.** – Скорость выщелачивания по цезию цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения начальной фракции 100-300 мкм в зависимости от времени пребывания материала в ультразвуковой установке [The cesium leaching rate for Yushan deposit zeolite-bearing rock of initial fraction is 100-300 μm, depending on the time of the material being in the ultrasonic unit]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы отдельные эксплуатационные свойства лабораторных образцов сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов, полученных на основе цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского и Юшанского месторождений. Исследован химический состав и термическая устойчивость цеолитсодержащих пород. Найдено, что в Юшанской цеолитсодержащей породе содержится больше  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , меньше  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , чем в цеолитсодержащей породе Татарско-Шатрашанского месторождения. Показано, что данные цеолитсодержащие породы достаточно термически устойчивы для того, чтобы их можно было использовать в качестве сырья для изготовления сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов. Приведены стадии обработки цеолитсодержащих пород с целью получения сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов. Сделан вывод о том, что качество сырья для изготовления сорбирующего матричного материала для иммобилизации радионуклидов – цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 0–40 мкм, повышается при обработке ультразвуком и пропариванием, достигая оптимума при времени пребывания в ультразвуковой установке, равном 30 мин. Найдено, что оптимальное время обработки ультразвуком Юшанской цеолитсодержащей породы, вне зависимости от начального размера фракций, составляет 45 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников, А.Р. и др. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов [Текст] / А.Р. Котельников, В.А. Суворова, В.И. Тихомирова, Г.М. Ахмеджанова, Т.А. Десятова, А.М. Ковальский // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. Т. 2. – М.: Наука, 2004. – С. 209–240.
2. TKS-2009. Nuclear Waste Management at Olkiluoto and Loviisa Power Plants: Review of Current Status and Future Plans for 2010-2012. Olkiluoto: POSIVA OY, 2010, 553 p. Available at: [http://www.posiva.fi/files/1078/TKS2009\\_Eng\\_web\\_rev1\\_low.pdf](http://www.posiva.fi/files/1078/TKS2009_Eng_web_rev1_low.pdf)
3. Reijonen H.M., Marcos N. Chemical erosion of the bentonite buffer: do we observe it in nature? Geological Society, London, Special Publications, 2017, Vol. 443, №1, pp. 307–317.
4. Kočová M., Říhová Z., Zatloukal J. The Issue of Underground Depositing of High Radioactive Waste. Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, 2017, Vol. 722, pp. 59–65.
5. Васильянова, Л.С. и др. Цеолиты в экологии [Текст] / Л.С. Васильянова, Е.А. Лазарева // Новости науки Казахстана. – 2016. – №1(127). – С. 61–85.
6. Kim C.K., Kong J.Y., Chun B.S., Park J.W. Radioactive removal by adsorption on Yesan clay and zeolite. Environmental earth Sciences, 2013, Vol. 68(8), pp. 2393–2398.
7. Осипов, В.И. Микроструктура глинистых пород [Текст] / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – С. 42.
8. Тюрин, А.Н. Минералого-литологическая характеристика цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения : дис. канд. геол.–минерал. наук [Текст] / А.Н. Тюрин. – Казань, 2003. – 208 с.
9. Liang Z., Ni J. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 166, №1, pp. 52–60.
10. Балкевич, В.Л. Техническая керамика. Учебное пособие для ВТУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
11. Шарапова, А.В. Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов под действием ультразвука и утилизация противобледенительных жидкостей с применением природных сорбентов: дис. ... канд. хим. наук [Текст] / А.В. Шарапова. – Нижний Новгород, 2015. – 114 с.
12. Заявка на изобретение RU 2011118502 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01J 29/18. Селективное dealюминирование цеолитов структурного типа морденита [Текст] / Армитидж Г.Д., Санли Д.Г.; заявитель и патентообладатель БП Кемикэлз Лимитед. – № 2011118502/04; заявл.

29.09.2009; опубл. 20.11.2012, Бюл. № 32. – 2 с.

13. Основы предвидения каталитического действия [Текст]: Труды IV Международного конгресса по катализу. Том 2 / Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР; отв. ред. Я.Т. Эйдус. – М.: Наука, 1970. – 480 с.
14. Мустафаева Р.М. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов: Монография. [Текст] / Р.М. Мустафаева – Баку, 2012. – 175 с.
15. Немцов А. А. Модифицирование носителей на основе морденита, шабазита и фожазита [Текст] / А.А. Немцов, М.И. Пакина, Ю.В. Александрова, Е.А. Власов, С.В. Мякин, Ш.О. Омаров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – №. 31. – С. 25-29.

#### REFERENCES

- [1] Kotelnikov A.R., Suvorova V.A., Tihomirova V.I., Ahmedzhanova G.M., Desyatova T.A., Kovalskiy A.M. Mineralnyie matrichnyie materialy dlya immobilizatsii radionuklidov [Mineral matrix materials for the immobilization of radionuclides] [Experimental mineralogy: some results at the turn of the century. Vol. 2.]. M. Pub. Nauka [Science], 2004, p. 209–240. (in Russian)
- [2] TKS-2009. Nuclear Waste Management at Olkiluoto and Loviisa Power Plants: Review of Current Status and Future Plans for 2010–2012. Olkiluoto: POSIVA OY, 2010, 553 p. Available at: [http://www.posiva.fi/files/1078/TKS2009\\_Eng\\_web\\_rev1\\_low.pdf](http://www.posiva.fi/files/1078/TKS2009_Eng_web_rev1_low.pdf) (in English)
- [3] Reijonen H.M., Marcos N. Chemical erosion of the bentonite buffer: do we observe it in nature? Geological Society, London, Special Publications, 2017, Vol. 443, №1, pp. 307–317. Available at: <https://doi.org/10.1144/SP443.13> (in English)
- [4] Kočová M., Řihová Z., Zatloukal J. The Issue of Underground Depositing of High Radioactive Waste. Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, 2017, Vol. 722, pp. 59–65. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.722.59 (in English)
- [5] Vasilyanova L.S., Lazareva E.A. Tseolity v ekologii [Zeolites in ecology] [Science news of Kazakhstan], 2016, №1(127), pp. 61–85. (in Russian)
- [6] Kim C.K., Kong J.Y., Chun B.S., Park J.W. Radioactive removal by adsorption on Yesan clay and zeolite. Environmental earth Sciences, 2013, Vol. 68(8), pp. 2393–2398. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1923-5> (in English)
- [7] Osipov V.I. Mikrostruktura glinistyykh porod [Microstructure of clay rocks]. Moscow. Nedra, 1989. p. 42. (in Russian)
- [8] Tyurin A.N. Mineralogo-litologicheskaya kharakteristika tseolitsoderzhashchikh porod Tatarsko-Shatrashanskogo mestorozhdeniya [Mineralogical and lithological characteristics of zeolite-bearing rocks of the Tatar-Shatrashan deposit]. PhD dissertation (Lithology). Kazan, 2003, 208 p. (in Russian)
- [9] Liang, Z., Ni J. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 166. №1, pp. 52–60. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002> (in English)
- [10] Balkevich V.L. Tehnicheskaya keramika [Technical ceramics]. M. Stroyizdat, 1984, 256 p. (in Russian)
- [11] Sharapova A.V. Obezvrezhivanie stochnykh vod ot tyazhelykh metallov pod deystviem ultrazvuka i utilizatsiya protivooledenitelnykh zhidkostey s primeneniem prirodnykh sorbentov [Disinfection of sewage from heavy metals under the influence of ultrasound and salvaging of anti-icing fluids using natural sorbents]. PhD dissertation (Ecology). Nizhniy Novgorod, 2015, 114 p. (in Russian)
- [12] Armitidzh G.D., Sanli D.G. Selektivnoe dealuminirovaniye tseolitov strukturnogo tipa mordenita [Selective dealumination of structural type mordenite zeolites]. Patent application RF, №2011118502, 2009. 2 p. (in Russian)
- [13] Osnovyi predvideniya kataliticheskogo deystviya. Trudy IV Mezhdunarodnogo kongressa po katalizu. [Basics of catalytic action foresight] Vol. 2. [Zelinsky Institute of Organic Chemistry (ZIOC)]. M. Nauka [Science], 1970, 480 p. (in Russian)
- [14] Mustafayeva R.M. Tseolitsoderzhashchiye katalizatory v protsessakh polucheniya aromaticeskikh uglevodородov: Monografiya. [Zeolite-containing catalysts in the production of aromatic hydrocarbons: Monograph]. Baku, 2012, 175 p. (in Russian)
- [15] Nemtsov A.A., Pakina M.I., Aleksandrova Z. Yu.V., Vlasov E.A., Myakin S.V., Omarov Sh.O. Modifitsirovaniye nositeley na osnove mordenita, shabazita i fozhazita [Modification of carriers based on mordenite, chabazite and faujasite]. Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) [Bulletin of the Saint Petersburg State

Institute of Technology (Technical University) / Bulletin of St PbSIT(TU)], 2015, №. 31, pp. 25-29.  
(in Russian)

## The Research of Selected Operational Properties of Sorbing Matrix Material Laboratory Samples on the Base of Natural Zeolite for Radionuclide Immobilization

**J.A. Ubaskina\***, **P.A. Paraguzov\*\***, **N.V. Sharova\*\***, **E.V. Pankratova\*\*\***

*\* NRC «Kurchatov Institute» – IREA*

*Russia, 107076, Moscow, Bogorodsky shaft, 3*

*e-mail: juliabasjo@gmail.com*

*ORCID: 0000-0002-5927-3121*

*WoS Researcher ID: K-4368-2015*

*\*\*LLC «Stalker»*

*Russia, 432027, Ulyanovsk, ul. Dokuchaeva, 24/176, apt. 6*

*e-mail: post.continental@gmail.com*

*ORCID: 0000-0003-4278-6454*

*WoS Researcher ID: R-3153-2017*

*e-mail: ns.new.73@mail.ru*

*ORCID: 0000-0003-0377-4653*

*WoS Researcher ID: R-3100-2017*

*\*\*\* LLC "Keramzit"*

*Russia, 432045, Ulyanovsk, Moskovskoe shosse, 22*

*e-mail: elenapankratova3@yandex.ru*

*ORCID: 0000-0001-8410-9246*

*WoS Researcher ID: R-3331-2017*

**Abstract** – The work is devoted to the research of selected operational properties of the sorbing matrix material laboratory samples for the immobilization of radionuclides on the basis of local zeolite-containing rocks. It is shown that zeolite-containing rocks are sufficiently thermally stable for use as a raw material for producing of the sorbent matrix material for immobilizing radionuclides. The stages of processing zeolite-containing rocks for the purpose of sorbing matrix material obtaining for the immobilization of radionuclides are given. Optimum parameters of ultrasonic processing of raw materials are found. It is shown that the initial particle size of zeolite-containing rocks practically does not influence the values of the main operational properties of the produced sorbing matrix material for the immobilization of radionuclides.

**Keywords:** zeolite-bearing rocks, radionuclides, cesium leaching rate, total sorption capacity, thermal stability, ultrasound, steaming.