

ФЕРОЦІАНІДНІ СОРБЕНТИ НА ГЛИНИСТІЙ МАТРИЦІ У ПРОЦЕСАХ СОРБЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ*

В. В. Токаревський¹, Г. О. Лобач¹, І. М. Кріп², Т. В. Шимчук², М. В. Токарчук^{2,3}

¹Державне спеціалізоване підприємство «Техноцентр», Чорнобиль

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів

³Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів

Синтезовано експериментальні партії залізовмісних фероціанідних сорбційних матеріалів, нанесених на глинисту матрицю. Проведено серію експериментів на дезактиваційних установках зони відчуження. Запропоновано залізовмісний фероціанідний глинистий сорбент для дезактивації відпрацьованого технологічного розчину з метою його багатократного використання, що дає змогу створити установку для дезактивації піщаних ґрунтів із замкнутим циклом. Досліджено процес вимивання сорбованих радіонуклідів із відпрацьованого сорбційного матеріалу, одержаного при дезактивації технологічного розчину, та вивчено динаміку процесу. Одержані дані інтерпретовано як фізичну модель захисного інженерного бар'єра.

Вступ

Проведені раніше [1, 2] теоретичні та експериментальні дослідження дозволили розробити оптимальний склад та запропонувати технологію одержання високоефективних фероціанідних сорбційних матеріалів на основі модифікованої глинистої сировини для запобігання міграції радіонуклідів до незабруднених водоносних шарів і створення радіоекологічних бар'єрів у районах радіоактивного забруднення. Ці питання особливо актуальні для України в першу чергу у зв'язку з проблемою подолання наслідків катастрофи на ЧАЕС.

Було проведено унікальні експерименти в зоні відчуження ЧАЕС з метою апробації розроблених сорбційно-бар'єрних матеріалів для дезактивації реальних рідких радіоактивних відходів - „блочної” води об'єкта „Укриття” та відходів дезактивації піщаних ґрунтів [3]. Одержані результати стали підставою для продовження робіт, метою яких є експериментальне обґрунтування використання розроблених фероціанідних сорбційних матеріалів на глинистій матриці в процесах сорбції на дезактиваційних установках зони відчуження ЧАЕС.

Основним завданням даної роботи є проведення комплексу експериментальних робіт на пілотній установці для дезактивації радіоактивних ґрунтів та розрахунок хімічної кінетики процесу сорбції і дифузії сорбованих радіонуклідів.

Відпрацювання режимів роботи пілотної установки для дезактивації радіоактивних ґрунтів з використанням реальних рідких радіоактивних відходів та сорбційних матеріалів дозволить розробити принципову технологічну схему пілотної установки для дезактивації радіоактивних ґрунтів із замкнутим циклом. При цьому дані фізичних досліджень стануть підставою для прогнозування тривалості ефективної дії сорбційних матеріалів та визначення розрахункової величини запірного шару при створенні інженерних бар'єрних конструкцій.

Синтез укрупнених партій сорбційних матеріалів оптимального складу та їх апробація в умовах роботи пілотної установки гідрокласифікації радіоактивного ґрунту

Проведення багатократних синтезів за розробленою раніше методикою дозволило внести удосконалення в принципову технологічну схему процесу одержання фероціанідних сорбційних матеріалів, нанесених на глинисту матрицю. Так, зокрема, з метою економного використання води та отримання концентрованих розчинів хлористого кальцію нами прове-

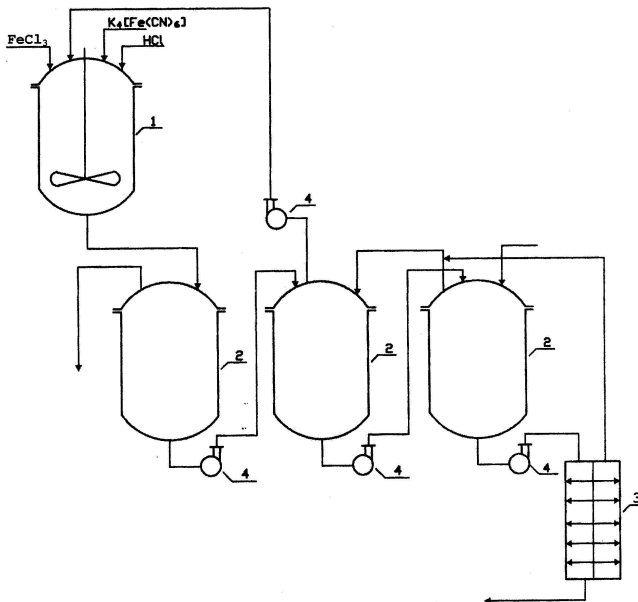
* Роботи виконані при фінансовій підтримці Науково-технологічного центру в Україні (проект 1706).

дено експерименти із синтезу залізовмісних глинистих матеріалів в концентрованих розчинах хлористого кальцію (до 25 %). Проведені експерименти показали, що синтез в таких розчинах протікає за тим же механізмом, що й у воді, і такі глинисті матеріали після відмивання можна використовувати для подальшого одержання фероціанідних глинистих сорбентів. З використанням цих даних нами запропоновано принципову технологічну схему одержання фероціанідних глинистих сорбентів, яка включає стадії синтезу залізовмісного глинистого матеріалу, синтезу сорбенту і каскадного відмивання отриманого матеріалу від продуктів синтезу.

Принципову технологічну схему одержання фероціанідних глинистих сорбентів показано на рисунку.

На стадії синтезу залізовмісного глинистого матеріалу в апарат з мішалкою 1 при інтенсивному перемішуванні додають необхідну кількість концентрованого розчину хлористого заліза (FeCl_3) або відходу, який містить цю речовину. Після проходження реакції туди ж подається строго дозована кількість розчинів фероціаніду калію та соляної кислоти.

Отримана суспензія надходить на стадію відмивання та концентрування осаду. Відмивання й відстоювання проводять згідно з принципом протитечії: осад послідовно подається насосами 4 з першого відстійника до останнього 2, а вода – у напрямку, зворотному до руху осаду. Промивні води повторно використовують для приготування суспензії вихідної глини.



Принципова технологічна схема одержання залізовмісних фероціанідних глинистих сорбентів: 1 – апарат з мішалкою; 2 – промивні ємності-відстійники; 3 – центрифуга; 4 – насоси.

При необхідності осадження глинистого сорбенту для зменшення його вологості, тобто видалення залишкової кількості розчину, його можна піддати центрифугуванню в центрифугі 3.

Для апробації сорбційних матеріалів оптимального складу та відпрацювання режимів роботи пілотної установки гідрокласифікації радіоактивного ґрунту синтезовано укрупнені лабораторні партії залізовмісних фероціанідних глинистих сорбентів.

Залізовмісний фероціанідний глинистий сорбційний матеріал був використаний для відпрацювання технологічних режимів роботи пілотної установки для дезактивації ґрунтів. На заключній стадії роботи установки сорбент суспендували в об'ємі відпрацьованого технологічного розчину (1 кг сорбенту в 100 л розчину). Тривалість процесу сорбції складала 1 год, після чого сорбент відділяли від відпрацьованого технологічного розчину на проточній центрифугі. Таким чином, для дезактивації ґрунту та сорбційного очищення відпрацьованого технологічного розчину використовували те ж обладнання без модифікації основної технологічної схеми.

Результати технологічного експерименту з використанням сорбційного очищення відпрацьованого технологічного розчину наведено в табл. 1. Як видно з результатів, наведених у таблиці, застосування залізовмісного фероціанідного сорбенту забезпечує ефективну дезактивацію відпрацьованого технологічного розчину. Особливо це помітно для радіонуклідів ^{134}Cs , ^{137}Cs . Для досягнення аналогічного ефекту для інших радіонуклідів поряд із залізовмісним сорбентом доцільно використовувати інший сорбційний матеріал, здатний сорбувати ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$.

Таблиця 1. Результати сорбційного очищення відпрацьованого технологічного розчину установки для дезактивації піщаних ґрунтів

Зразок	Об'єм, маса	Питома активність радіонукліда, Бк/кг					
		^{134}Cs	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$
Вихідний розчин	100 л	$5,9 \cdot 10^{+01}$	$5,0 \cdot 10^{+04}$	$2,2 \cdot 10^{+04}$	$8,8 \cdot 10^{+02}$	$3,1 \cdot 10^{+02}$	$6,3 \cdot 10^{+02}$
Розчин після очищення	100 л	$3,7 \cdot 10^{+00}$	$3,5 \cdot 10^{+03}$	$1,2 \cdot 10^{+04}$	$5,4 \cdot 10^{+02}$	$1,8 \cdot 10^{+02}$	$3,9 \cdot 10^{+02}$
Відпрацьований сорбент	1 кг	$2,1 \cdot 10^{+01}$	$2,0 \cdot 10^{+04}$	$2,1 \cdot 10^{+03}$	$5,0 \cdot 10^{+02}$	$1,7 \cdot 10^{+02}$	$3,6 \cdot 10^{+02}$
Ефект дезактивації, %		93,7	93,0	45,5	38,6	41,9	38,0

Апробація фізичної моделі захисних інженерних бар'єрів

Синтезовані фероціанідні глинисті сорбційні матеріали в компактному стані проявляють високі водозапірні властивості. При спробі просочування крізь шар такого сорбційного матеріалу розчину радіонуклідів відбувається набухання з подальшим розбуханням і припиненням процесу. Очевидно, що при використанні розроблених матеріалів для створення інженерних конструкцій унаслідок тривалого використання можна прогнозувати протікання певних процесів міграції радіонуклідів. Тому для апробації фізичної моделі захисного інженерного бар'єра нами проведено дослідження процесів вимивання сорбованих радіонуклідів із відпрацьованого сорбційного матеріалу, одержаного при дезактивації технологічного розчину на пілотній установці. Вихідні дані для розрахунків наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Вихідні дані для розрахунків

Радіонуклід	Питома активність продукту		
	Сорбент після використання для очищення технологічного розчину, Бк/кг сухої речовини	Технологічний розчин після очищення, Бк/м ³	Розчин після промивання сорбенту, Бк/м ³
^{134}Cs	$2,10 \cdot 10^1$	$3,70 \cdot 10^0$	$6,00 \cdot 10^0$
^{137}Cs	$2,00 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^3$	$5,70 \cdot 10^3$
^{90}Sr	$2,10 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^4$	$2,80 \cdot 10^4$
^{241}Am	$5,00 \cdot 10^2$	$5,40 \cdot 10^2$	0,00
^{238}Pu	$1,70 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^2$	0,00
$^{239,240}\text{Pu}$	$3,60 \cdot 10^2$	$3,90 \cdot 10^2$	0,00

Знаючи вологість сорбенту після використання його для очищення технологічного розчину, можна визначити вміст сухої речовини. При цьому вважали, що активність радіонукліда в сорбенті після використання для дезактивації розчину є сумою активності сорбованого радіонукліда та активності радіонукліда в залишковій кількості технологічного розчину, що міститься у використаному сорбенті.

Припускається, що залишкова кількість очищеного технологічного розчину, який міститься у використаному сорбенті, при промиванні останнього вимивається й розподіляється в об'ємі промивної води. Це дає змогу визначити питому активність промивної води за рахунок вимивання із сорбенту залишкової кількості очищеного технологічного розчину.

В експерименті з вимивання радіонуклідів використовували 20 г сорбенту з вмістом сухої речовини 0,6768. Відповідно маса сухого зразка сорбенту становила 0,0135 кг. Розрахований об'єм технологічного розчину в цій кількості сорбенту становить $6,464 \cdot 10^{-6}$ м³. За цими даними розраховано питому активність промивної води за рахунок вимивання із сорбенту залишкової кількості очищеного технологічного розчину при додаванні до нього дистильованої води в кількості 2 л. Експеримент проводили в статичних умовах протягом

24 год. Результати розрахунку значень питомої активності промивної води для радіонуклідів, що визначалися, і порівняння її з вимірними значеннями наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Питома активність промивної води

Радіонуклід	Питома активність продукту		
	Розчин після промивання сорбенту, Бк/м ³ , розрахункова величина	Розчин після промивання сорбенту, Бк/м ³	Промивна вода, Бк/м ³
¹³⁴ Cs	$1,192 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \cdot 10^0$	$5,99 \cdot 10^0$
¹³⁷ Cs	$1,1276 \cdot 10^1$	$5,70 \cdot 10^3$	$5,69 \cdot 10^3$
⁹⁰ Sr	$3,8659 \cdot 10^1$	$2,80 \cdot 10^4$	$2,80 \cdot 10^4$
²⁴¹ Am	$1,7397 \cdot 10^0$	0,00	$-1,73 \cdot 10^0$
²³⁸ Pu	$5,7989 \cdot 10^{-1}$	0,00	$-5,78 \cdot 10^1$
^{239,240} Pu	$1,2564 \cdot 10^0$	0,00	$-1,25 \cdot 10^0$

Значення питомої активності для ²⁴¹Am, ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu виявилися нижче від межі детектування. Тому ступінь десорбції радіонуклідів із сорбенту при його промиванні розраховували лише для радіонуклідів ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr.

Із одержаних даних розраховано ступінь вилуговування радіонуклідів. Результати розрахунків наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Ступені вилуговування радіонуклідів

Радіонуклід	Активність вилугованих радіонуклідів, Бк	Активність сорбованих радіонуклідів, Бк	Ступінь вилуговування
¹³⁴ Cs	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-1}$	$4,23 \cdot 10^0$
¹³⁷ Cs	$3,14 \cdot 10^1$	$2,70 \cdot 10^2$	$4,23 \cdot 10^0$
⁹⁰ Sr	$5,60 \cdot 10^1$	$2,83 \cdot 10^1$	$1,97 \cdot 10^2$

Результати, наведені в таблиці, свідчать про те, що ступінь вилуговування радіоізотопів цезію (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) дуже низька (не більше декількох процентів) на відміну від ⁹⁰Sr, який, очевидно, вилуговується практично повністю. При цьому цікаво простежити динаміку вимивання радіонуклідів. Такі дослідження було проведено для радіонуклідів ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu, ²⁴¹Am. Для одержання більш чіткої картини щодо зміни концентрації радіонуклідів у промивній воді нами було збільшено вміст відпрацьованого сорбенту до 56 г й одночасно зменшено кількість промивної дистильованої води до 1 л. Значення питомої активності (ПА) проб водних розчинів наведено в табл. 5.

Таблиця 5. Результати радіохімічного та спектрометричного аналізів проб водних розчинів

Час вилуговування радіонуклідів, год	Радіонукліди, Бк/м ³ , похибка (%)				
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am
2	$1,5 \cdot 10^3$ (23)	$6,9 \cdot 10^5$ (10)	$3,2 \cdot 10^1$ (23)	$1,6 \cdot 10^1$ (27)	$4,7 \cdot 10^1$ (26)
4	$1,9 \cdot 10^3$ (27)	$6,8 \cdot 10^5$ (10)	$2,9 \cdot 10^1$ (22)	$1,4 \cdot 10^1$ (27)	$4,4 \cdot 10^1$ (23)
8	$5,4 \cdot 10^3$ (23)	$7,4 \cdot 10^5$ (8)	$3,4 \cdot 10^1$ (21)	$1,6 \cdot 10^1$ (26)	$4,9 \cdot 10^1$ (27)
12	$1,2 \cdot 10^4$ (24)	$6,3 \cdot 10^5$ (10)	$2,5 \cdot 10^1$ (23)	$1,2 \cdot 10^1$ (27)	$3,6 \cdot 10^1$ (25)
24	$2,1 \cdot 10^3$ (24)	$1,8 \cdot 10^5$ (12)	$3,7 \cdot 10^0$ (63)	$8,2 \cdot 10^0$ (69)	$1,1 \cdot 10^1$ (53)

Одержані дані показують, що вимивання радіонуклідів ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs спостерігається на початкових стадіях експерименту, причому для цезію процес проходить значно повільніше, ніж для стронцію. Характерно, що для радіонуклідів ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu, ²⁴¹Am концентрації в межах похибки експерименту практично не змінюються. Оскільки одержані раніше дані показали, що глиниста матриця має значно меншу ефективність сорбційної дії, слід вважати ефективним сорбційним матеріалом для сорбції вищезазначених радіонуклідів саме фероціанідну складову.

Висновки

Удосконалено принципову технологічну схему одержання фероціанідних глинистих сорбентів та запропоновано проведення процесу модифікування глинистого мінералу в концентрованих розчинах хлориду кальцію. Проведені експерименти показали, що синтез у таких розчинах протікає за тим же механізмом, що й у воді, і такі глинисті матеріали можуть бути використані для подальшого одержання фероціанідних сорбентів.

Показано, що використання залізовмісного фероціанідного сорбенту на глинистій матриці забезпечує ефективну дезактивацію відпрацьованого технологічного розчину пілотної установки дезактивації піщаних ґрунтів. Особливо це помітно для радіонуклідів ^{134}Cs , ^{137}Cs .

Запропоновано удосконалену принципову технологічну схему установки для дезактивації ґрунту з замкнутим циклом, що включає стадію дезактивації забрудненого технологічного розчину та його багатократне використання.

Для апробації фізичної моделі захисного інженерного бар'єра проведено дослідження процесів вимивання сорбованих радіонуклідів із відпрацьованого сорбційного матеріалу, одержаного при дезактивації технологічного розчину. Показано, що ступінь вилуговування радіоізоотопів ^{134}Cs , ^{137}Cs становить не більше 2 – 4 % на відміну від ^{90}Sr , який, очевидно, вилуговується практично повністю. Радіоізоотопи ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am міцно утримуються сорбційним матеріалом і практично не вимиваються. Одержані дані дозволяють запропонувати розроблені матеріали для створення інженерних бар'єрних конструкцій на шляху міграції радіонуклідів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Крип І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. Сорбційні матеріали для сорбції радіонуклідів у процесах переробки паливовмісних матеріалів об'єкта "Укриття" // Проблеми Чорнобиля. - 2002. - Вип. 11. - С. 51 - 72.
2. Крип І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. Синтез та дослідження сорбційних матеріалів на основі природних і синтетичних дисперсних оксидних систем для сорбції активних продуктів вилуговування лавоподібних паливовмісних матеріалів // Там же. – 2004. – Вип. 14. – С. 23 – 28.
3. Токаревський В.В., Крип І.М., Токарчук М.В. та ін. Модифіковані глинисті мінерали для сорбції радіонуклідів та створення радіоекологічних бар'єрів // Тези доп. Міжнар. наук. сем. "Радіоекологія Чорнобильської зони", 27 - 29 вер. 2006 р., Славутич. - Славутич, 2006. – С. 99 - 102.

3 ФЕРРОЦИАНИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ГЛИНИСТОЙ МАТРИЦЕ В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

В.В. Токаревский, Г.А. Лобач, І.М. Крип, Т.В. Шимчук, М.В. Токарчук

Синтезированы экспериментальные партии железосодержащих фероцианидных сорбентов, нанесенных на глинистую матрицу. Проведена серия экспериментов на дезактивационных установках зоны отчуждения. Предложен железосодержащий фероцианидный глинистый сорбент для дезактивации отработанного технологического раствора с целью его многократного использования. Это дает возможность создать установку для дезактивации песчаных ґрунтов с замкнутым циклом. Проведены исследования процессов вымывания сорбированных радионуклидов из отработанного сорбционного материала, полученного при дезактивации технологического раствора, и изучена динамика процесса. Полученные данные следует интерпретировать как физическую модель защитного инженерного барьера.

3 FERROCYANIDE SORBENTS ON CLAY MATRIX IN PROCESS OF RADIONUCLIDES SORPTION

V.V. Tokarevskyy, H.A. Lobach, I.M. Krip, T.V. Shymchuk, M.V. Tokarchuk

The pilot lot of ferric-ferrocyanide deposited on clay sorption material has been synthesized. The set of experiments on decontamination units of right-of-way zone was carried out. The ferric-ferrocyanide containing sorbent was proposed for decontamination of used technological solution. The sorbent is planned

for recurring use which enables development of closed cycle unit for sandy ground decontamination. Additionally, the process of radionuclides wash-out from used sorption material and its dynamics were examined. Obtained data were interpreted to create physical model of protective engineer barrier.