

ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В ДРЕВЕСНЫХ ЗОЛАХ ЧЕРНОБЫЛЬСКОГО РАЙОНА

Ф. В. Белкин, С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, Н. С. Полтавцев,
Л. М. Литвиненко, Т. П. Рыжова

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков

Исследованы элементный и фазовый составы зол, полученных сжиганием древесины из Бориспольского и Чернобыльского районов Киевской области. Основным элементом в золе выступает кальций. По фазовому составу все золы представлены оксифосфатом кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Введение цезия в золу приводит к образованию еще одного фосфата CaP_2O_6 . Образование самостоятельных фаз цезия не отмечается. С увеличением температуры термообработки до 700°C наблюдается частичное разрушение фосфатов, которое коррелирует с уменьшением содержания цезия в золе. В интервале температур $20 - 500^\circ\text{C}$ цезий находится в составе фосфатов.

Введение

В настоящее время основным источником радиоактивности зоны отчуждения являются радионуклиды цезия. Плотность загрязнения территории в зоне радионуклидом ^{137}Cs варьируется в широких пределах. Так, в пунктах захоронения радиоактивных отходов (РАО) и в пунктах временной локализации РАО сосредоточено $4,5$ Бк [1].

Произрастание лесных массивов в районе временных могильников приводит к проникновению через корневую систему из почвы в древесину, а также в хвою и листья деревьев, вместе с полезными элементами и цезия. В древесине сосен, растущих на территории зоны отчуждения, загрязненность цезием, по состоянию на 2006 г., составляет $30 - 90$ Бк/кг, в коре порядка 700 Бк/кг, а при сжигании в золе возрастает до 15000 Бк/кг (юго-восточный сектор зоны). В северо-западном секторе показатели загрязненности выше - $140 - 570$ Бк/кг, $1500 - 8600$ Бк/кг и 36000 Бк/кг соответственно [1]. Эти данные показывают, что при сгорании коры и древесины образуется зольный остаток с уровнем загрязнения характерным для среднеактивных отходов [2].

Принимая во внимание, что одним из основных принципов захоронения РАО является минимизация объема отходов, древесину целесообразно переводить в зольный остаток. В настоящее время перевод древесины в золу является основным подходом при утилизации древесины лесов, растущих на загрязненных территориях.

Исследование такого объекта как зола, в состав которой входит ^{137}Cs , осложняется, не смотря на высокую активность, малым содержанием цезия ($\sim 0,01 - 0,5\%$). При исследовании реальных объектов по этой причине трудно получить достоверные данные о фазах, содержащих цезий в золе. Данная проблема решается введением в чистую, нерадиоактивную, золу заведомо большего количества стабильного цезия. Целью работы является моделирование поведения цезия в золе, т.е. исследование изменения фазового состава и содержания цезия в золе при термообработке.

Методика эксперимента

Элементный и фазовый составы зол были определены методами спектрального и рентгенофазового анализов соответственно. Спектральный анализ проводился на спектрометре средней дисперсии ИСП-30. Рентгенодифрактометрическая съемка производилась на дифрактометре ДРОН-1 на отражение по схеме $\theta-2\theta$ с фокусировкой по Брегу - Brentano в излучении медного анода, с применением никелевого селективного фильтра. Для экспериментов были взяты пробы золы из граничных районов зоны отчуждения. В работе использовали в качестве объектов исследования пробы зол, взятых из Бориспольского района (зола из древесины сосны) и Чернобыльского района (зола из порубочной древесины смешанных по-

род), а также зола после пиролитической переработки сосновой щепы Чернобыльского района. Для моделирования поведения цезия в золе была приготовлена, а затем термически обработана зола с введенным цезием при температурах отжига 430–450 °С в течение 50 ч, при 500, 600 и 700 °С по 7 ч. Введение цезия осуществлялось двумя способами: в первом случае цезий вводился в виде водного раствора нитрата цезия, во втором - в виде водного раствора карбоната цезия. Выдержка золы в водных растворах проводилась в течение 3 - 10 сут, затем золу сушили при температуре 25 - 40 °С в течение 2 сут. В обоих случаях вводилось 10 % масс соответствующих солей.

Результаты и их обсуждение

По результатам спектрального анализа у всех видов золы основным элементом является кальций. В золах из древесины сосны и порубочной древесины смешанных пород наблюдается также в значительной мере натрий. В золе после пиролитической обработки отмечается значительное присутствие железа и кремния, а также обнаружены следы урана и бериллия. Определение серы и фосфора не проводилось. Элементный состав всех трех видов золы приведен в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав зол после сжигания чистой древесины (сосны), порубочной древесины смешанных пород и после пиролитической переработки сосновой щепы

Оценочное содержание элементов, % мас.	№ 1	№ 2	№ 3
	Зола после сжигания чистой древесины (сосны)	Зола после сжигания порубочной древесины смешанных пород	Зола после пиролитической переработки сосновой щепы
>10	Ca	Ca	Ca, Fe
10 –1,0	-	Na	Si
1,0 –10 ⁻¹	Na	-	-
10 ⁻² –10 ⁻³	K, Mg, Si	Pb, Mg, K, Si	Na, K, Mg, Mn
10 ⁻³ –10 ⁻⁴	Pb, Al, Cu, Fe, Mn	Al, Cu, Fe, Mn	Ni, Cu, Pb, Zn, Al, Sr
10 ⁻⁴ –10 ⁻⁵	Zn	Ti, Sn, Zn	U, Be

Сравнение дифрактограмм образцов золы после сжигания чистой древесины (рис. 1) и образцов золы после сжигания порубочной древесины смешанных пород показывает (рис. 2), что расположение большинства рентгеновских линий и их интенсивности практически совпадают. Это указывает на подобный фазовый состав проб зол.

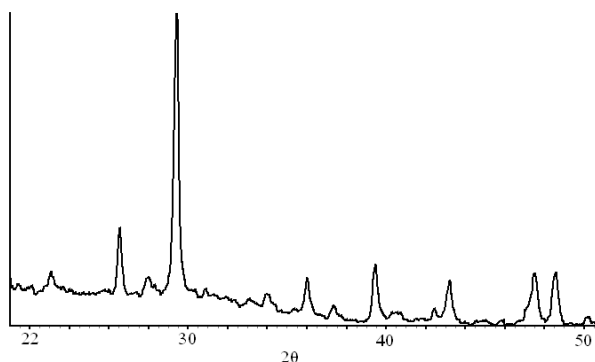


Рис. 1. Дифрактограмма образца золы после сжигания чистой древесины (сосны).

Сравнение результатов исследования с базой дифракционных данных показало, что эти золы являются однофазным материалом, представленным оксифосфатом кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Отсутствие некоторых линий на дифрактограмме (см. рис. 2) можно объяснить тем, что в пробах № 1 и № 2 помимо основных фазообразующих элементов, согласно спектральному анализу (см. табл. 1), имеются и другие элементы, которые выступают в качестве

примесей в представленной фазе. Из результатов спектрального анализа проб № 1 и № 2 видно, что имеется некоторое различие в содержании второстепенных элементов. Это влияет на атомный множитель рассеяния рентгеновского излучения, что сказывается на появлении тех или иных дифракционных отражений при рентгенодифрактометрической съемке.

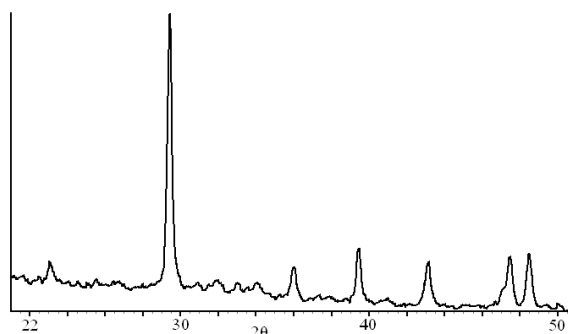


Рис. 2. Дифрактограмма образца золы после сжигания порубочной древесины смешанных пород.

Фазовый состав золы после пиролитической переработки сосновой щепы (проба № 3) согласно дифрактограмме (рис. 3) также подобен фазовому составу зол, рассмотренных ранее, она также состоит из оксифосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

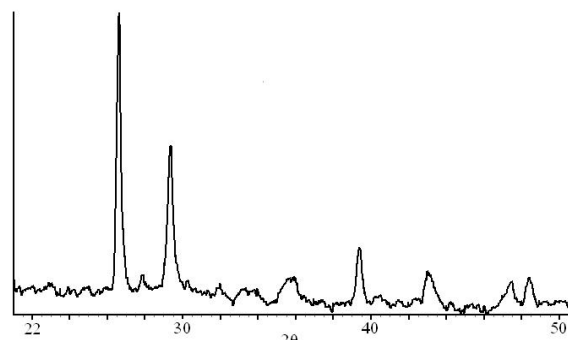


Рис. 3. Дифрактограмма образца золы после пиролитической переработки сосновой щепы (исходная)

Существенным отличием дифрактограммы золы пробы № 3, состоит в том, что под углом 2θ , равном $26,60^\circ$, находится самая сильная линия, которая может быть отнесена к линии графита с индексами отражающего семейства плоскостей hkl (002).

Визуально в пробе № 3 нами были обнаружены темные чешуйки и зерна, похожие на графит. Для выяснения фазовой принадлежности этих образований путем отбора темных зерен и чешуек был приготовлен образец № 3б. Установлено, что дифрактограмма этого образца аналогична дифрактограммам, полученным от проб № 1 и № 2 (рис. 4). Основная линия графита на дифрактограмме образца 3б отсутствует. Это подтверждает то, что отобранные чешуйки и зерна представляют собой графит.

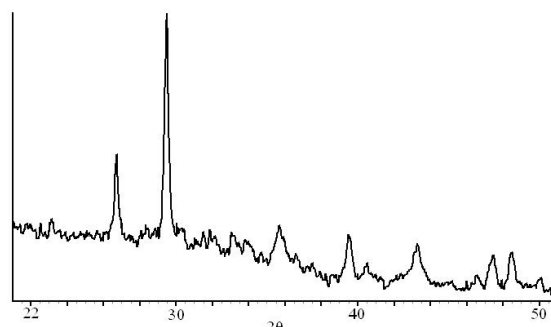


Рис. 4. Дифрактограмма золы после пиролитической переработки сосновой щепы (после отбора чешуек графита).

Таким образом, рентгенодифракционные исследования фазового состава зол, полученных после сжигания чистой древесины сосны, порубочной древесины смешанных пород и пиролизической переработки сосновой щепы, показали, что все золы состоят из оксифосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ с моноклинной кристаллической решеткой. Зола после пиролизической переработки сосновой щепы содержит дополнительную фазу – графит.

Для выявления фаз, в которых находится цезий, были проведены эксперименты по выдержке в водных растворах солей цезия золы сосны обыкновенной Бориспольского района. Зола, полученная сжиганием древесины сосны Бориспольского района, выдерживалась в водных растворах карбоната цезия Cs_2CO_3 и нитрата цезия CsNO_3 .

Для оценки содержания цезия в золе был проведен спектральный анализ пробы золы сосны Бориспольского района после ряда термообработок. Результаты спектрального исследования прошедшей термообработку золы, включающей цезий, введенный через нитрат, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Элементный состав золы сосны Бориспольского района, содержащей цезий, после сушки и термообработки

Термо-обработка золы	Содержание элементов					
	>10	10 –1,0	1,0 –10 ⁻¹	10 ⁻² –10 ⁻³	10 ⁻³ –10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ –10 ⁻⁵
После сушки	Ca	Cs	Na	K, Mg, Si	Pb, Al, Cu, Fe, Mn	Zn
430°С	Ca	Cs	Na	K, Mg, Si	Pb, Al, Cu, Fe, Mn	Zn
600°С	Ca	-	Na, Cs	K, Mg, Si	Pb, Al, Cu, Fe, Mn	Zn
700°С	Ca	-	Na, Cs	K, Mg, Si	Pb, Al, Cu, Fe, Mn	Zn

Как видно из табл. 2 при введении цезия через нитрат в системе после сушки содержание цезия соответствует ~ 10 % мас. Дальнейшая термообработка при 430 °С существенно не сказывается на количестве цезия в системе. Повышение температуры термообработки приводит к уменьшению содержания цезия. После термообработки при 600°С содержание цезия находится около 1 %, а после термообработки при 700°С содержание цезия находится на уровне 0,1 % мас. Таким образом, при повышении температуры термообработки золы, содержащей цезий, часть его покидает золу.

Рентгенодифрактометрические исследования показали, что добавление цезия в золу и последующая термообработка при 430 - 450°С в течение 50 ч способствует образованию, наряду с уже присутствующим оксифосфатом кальция ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$), еще одной фазы - фосфата кальция CaP_2O_6 , независимо от раствора соли, через которую вводился цезий. Дифрактограммы этих образцов приведены на рис. 5.

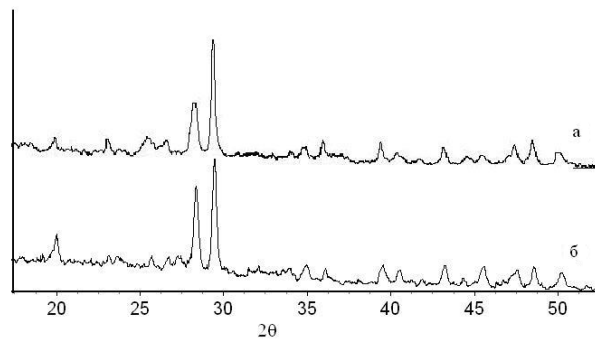


Рис. 5. Дифрактограммы золы сосны Бориспольского района, выдержанной в растворе солей цезия и прошедшей термообработку при температурах 430 - 450°С в течение 50 ч:

а – в растворе карбоната цезия; *б* – в растворе нитрата цезия.

Согласно рентгеновским данным, цезий, присутствующий в золе, не образует собственных соединений, а лишь вызывает появление еще одного фосфата кальция. Это позволяет предположить, что цезий входит в решетки фосфатов. Последующая термообработка при температурах 500, 600 и 700 °С на протяжении 7 ч каждая не приводит к изменению фазового состава полученных проб. Результаты обработки дифракционных данных этих образцов также показали, что интенсивности основных линий зарегистрированных фаз CaP_2O_6 и $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ зависят от температуры термообработки золы.

Данные по интегральным интенсивностям основных линий фаз в случае введения цезия из раствора карбоната представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, с ростом температуры интенсивность основной линии фосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ практически не меняется (с учетом точности измерений) в интервале температур 430 - 600 °С. При температуре 700 °С интенсивность линии уменьшается более чем в два раза. Интенсивность основной рентгеновской линии фосфата кальция CaP_2O_6 практически не меняется в интервале температур 430 - 500 °С. При 600 °С интенсивность линии существенно уменьшилась. Это свидетельствует о разложении части оксифосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ при температуре 700 °С, а фосфата кальция CaP_2O_6 – при 600 °С.

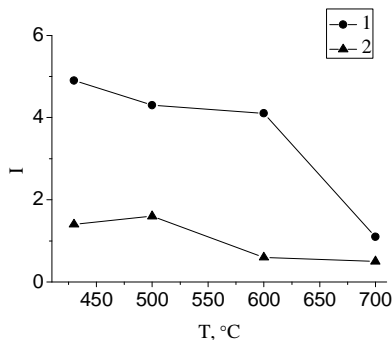


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности основных рентгеновских линий фосфатов кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (1) и CaP_2O_6 (2) от температуры термообработки золы, выдержанной в водном растворе карбоната цезия.

При введении цезия из раствора нитрата также наблюдается разрушение фаз, находящихся в золе, под действием температуры. На рис. 7 приведены данные по интегральным интенсивностям основных линий данных фаз в процессе термообработки.

С ростом температуры интенсивность основной линии фосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ практически не меняется (с учетом точности измерений) в интервале температур 430 - 500 °С, а при температуре 600 °С значительно, более чем в два раза, убывает. С ростом температуры до 700 °С интенсивность основной линии продолжает уменьшаться. Интенсивность основной рентгеновской линии фосфата кальция CaP_2O_6 практически не меняется в интервале температур 430 - 600 °С, а при 700 °С наблюдается тенденция уменьшения ее интенсивности. Это свидетельствует о разложении части оксифосфата кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ при температурах 600 - 700 °С, а фосфата кальция CaP_2O_6 – при 700 °С.

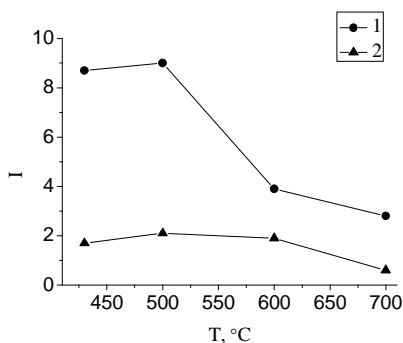


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности основных рентгеновских линий фосфатов кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (1) и CaP_2O_6 (2) от температуры термообработки золы, выдержанной в водном растворе нитратов цезия.

Учитывая, что разрушение фосфатов кальция сопровождается выходом цезия из золы, можно предположить, что цезий, входя в решетку фосфатов, образует твердый раствор за-

мещения. Иными словами атомы цезия, входя в соединение, частично заменяют атомы кальция, т.е. цезий находится в связанном состоянии. Поэтому при выходе цезия из фаз происходит разрыв химических связей, что и приводит к разрушению самой кристаллической структуры.

Выводы

Результаты исследований проб золы, взятой из разных районов Киевской области, и пробы, полученной после пиролитической обработки древесины, показали, что в зольном остатке основными элементами являются кальций и в меньшей степени натрий. При проведении пиролитической обработки такими элементами являются кальций и железо и в меньшей степени кремний. Несмотря на некоторое отличие содержания второстепенных элементов фазовый состав всех проб одинаков и представлен оксифосфатом кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, за исключением золы после пиролитической обработки, в которой обнаружен углерод в виде графита.

Введение значительного количества цезия в золу Бориспольского района инициирует образование еще одного фосфата CaP_2O_6 и не приводит к образованию самостоятельных фаз цезия. Частичное разрушение фосфатов, которое коррелирует с уменьшением цезия в золе, свидетельствует о том, что цезий, предположительно, находится в связанном состоянии в составе фосфатов в интервале температур 20 - 500 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к частичному разрушению фосфатов и выходу цезия из золы. Формулы фосфатов, предположительно, можно записать в виде $(\text{Cs}, \text{Ca})_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{Cs}, \text{Ca})\text{P}_2\text{O}_6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 20 лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее: Национальный доклад Украины. - К.: Атика, 2006. - 232 с.
2. Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України (видання офіційне). - К., 2005. - 62 с.

Поступила в редакцію 17.06.08