

Л. Н. Москальчук, зав. лаб.; А. А. Баклай, науч. сотрудник; В. С. Лабко, мл. науч. сотрудник;  
Э. И. Поволанский, мл. науч. сотрудник (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАПАСОВ ТРЕПЕЛА БЕЛАРУСИ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

The kinetics and the equilibrium of Cs-137 and Sr-85 sorption process at natural material tripoli are studied. It is shown that sorption educating of Cs-137 and Sr-85 on tripoli from water solutions realized in two stages differing in the speeds of sorption. The influence of sorption parameters (period of sorption, pH, content of salt and chemical composition of solutions) on the radionuclide extraction efficiency by tripoli from solutions at static conditions is determined. The coefficient of distribution and the capacity of tripoli are determined. The availability of tripoli developing for purification of low-level radioactive effluent (content of salt no more than 4 g/l and content of organic substance no more than 0,2 g/l) is presented.

**Введение.** Согласно литературным данным [1–4] при эксплуатации АЭС образуются значительные объемы жидких радиоактивных отходов (ЖРО) разного радиохимического состава. Концепция о дифференцированном сборе ЖРО в зависимости от химического состава и уровня радиоактивности открывает широкие возможности внедрения сорбционных процессов для непосредственной очистки отходов сразу после их сбора. Сорбционная очистка ЖРО значительно облегчит дальнейшее обращение с водно-солевыми растворами после извлечения из них радионуклидов и предотвратит дальнейшее накопление концентрированных жидких радиоактивных отходов (КЖРО), образующихся при выпаривании начальных ЖРО, исключит необходимость дальнейшего расширения и обслуживания временных хранилищ КЖРО, устранит в будущем использование трудоемкой и дорогостоящей технологии переработки и отверждения КЖРО [5].

Применение природных неорганических материалов, обладающих сорбционными свойствами, привлекательно тем, что они в отличие от дорогостоящих синтетических сорбентов широко распространены, доступны и относительно дешевы благодаря наличию крупных освоенных или перспективных месторождений.

Основные преимущества природных сорбентов в виде тонкодисперсных порошков по сравнению с гранулированными сорбентами состоят в том, что их применение повысит производительность процесса очистки ЖРО за счет большей скорости сорбции, увеличит эффективность извлечения радионуклидов из жидких отходов, снизит затраты на подготовку сорбентов, которым не требуется гранулирование.

Использование природных материалов в виде тонкодисперсных порошков основывается на принципе разработки и применения специальных микропористых мембранных фильтров, предназначенных для отделения подобных взвесей от водно-солевых растворов.

В рамках данной работы изучены сорбционные свойства природного карбонатсодержа-

щего минерала трепела (далее трепел) месторождения «Стальное» Хотимского района Могилевской области Республики Беларусь.

Исследовано влияние основных параметров процесса сорбции на эффективность очистки низкоактивных водно-солевых растворов от радионуклидов Cs-137 и Sr-85 тонкодисперсным трепелом.

Сходство указанного материала по структурообразующим группам и элементарному составу обеспечит совместимость выбранного природного сорбента трепела для его кондиционирования после очистки ЖРО со шлакошелочной вяжущей системой и позволит получить водоустойчивую минералоподобную матрицу (геоцементный камень) для надежной изоляции радионуклидов от окружающей среды [6].

**Методика эксперимента и методы исследования.** В качестве объекта исследования использованы образцы карбонатсодержащего трепела (месторождение «Стальное», скважина № 786).

Сорбционные свойства трепела изучали методом радиоактивных индикаторов с использованием модельных растворов. Химический состав этих растворов по основным компонентам близок составу отдельных групп ЖРО (например дезактивационным и обмывочным водам, фильтратам хранилищ жидких отходов), образующихся при работе АЭС. Применили модельные растворы с суммарным солесодержанием 1,0 г/л, 2,5 г/л и 4,0 г/л. Основные компоненты этих растворов –  $\text{NaNO}_3$  (0,5–3,0 г/л), щавелевая кислота, трилон Б, синтетическое моющее средство (по 0,1 г/л, 0,4 г/л и 0,05–0,50 г/л каждого соответственно).

В работе использовали растворы радионуклидов Cs-137 ( $\text{CsCl}$  ( $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) + Cs-137) и Sr-85 ( $\text{SrCl}_2$  ( $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л) + Sr-85). В качестве жидкой фазы для приготовления растворов применяли дистиллированную воду. Активность растворов по цезию и стронцию составляла соответственно  $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^5$  Бк/л и  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$  Бк/л. Сорбцию радионуклидов

Cs-137 и Sr-85 на образцах трепела изучали в статических условиях методом «ограниченного объема». Эксперименты проводили при температуре  $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$  и соотношении твердое тело : жидкость, равном 1 : 50.

Подготовка трепела включала его измельчение и отбор фракции меньше 0,1 мм. При изучении сорбции навеску образца трепела массой 0,2 г смешивали с 10 мл раствора, содержащего радионуклид, и периодически перемешивали. После заданной продолжительности контакта сорбента с раствором жидкую фазу отделяли от трепела центрифугированием (6000 об/мин) с последующей фильтрацией раствора через фильтр «синяя лента». Повторность опыта двукратная.

Контроль процесса сорбции осуществляли радиометрическим методом по изменению активности Cs-137 и Sr-85 в жидкой фазе до и после сорбции. Содержание Cs-137 и Sr-85 в жидкой фазе определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии с использованием NaJ(Tl) – детектора размером  $63 \times 63$  мм, многоканального анализатора импульсов и компьютерной обработкой спектрометрической информации.

Для определения механизма сорбции изучаемых радионуклидов на трепеле проведен эксперимент по их десорбции различными реагентами: дистиллированной водой (десорбируются радионуклиды, сорбированные за счет физической адсорбции), 0,5 моль/л KCl и 0,5 моль/л CaCl<sub>2</sub> (извлекаются те формы, которые сорбируются по механизму ионного обмена), 0,1 моль/л HCl (взаимодействующие с трепелом по механизму поверхностного комплексообразования с гидроксильными группами).

Для оценки влияния основных параметров процесса сорбции на эффективность очистки низкоактивных водно-солевых растворов от радионуклидов получены зависимости сорбции радионуклидов трепелом от времени, pH, соле-содержания и химического состава растворов.

Свободную удельную поверхность и минералогический состав трепела определяли методом БЭТ и методом рентгенофазового анализа (РФА).

Критерием эффективности сорбционного извлечения радионуклидов служили следующие параметры:  $S$  – степень сорбции, %, и  $K_d$  – коэффициент распределения, см<sup>3</sup>/г.

Степень сорбции и коэффициент распределения рассчитывали по формулам

$$S = \frac{A_o - A_p}{A_p} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_o - A_p}{A_p} B, \quad (2)$$

где  $A_o$ ,  $A_p$  – исходная и равновесная активности, Бк/л;  $B$  ( $V / m$ ) – соотношение жидкой и твердой фаз, см<sup>3</sup>/г.

Статическую емкость сорбента оценивали из изотерм сорбции радионуклида при достижении состояния, близкого к насыщению.

**Результаты и их обсуждение.** Трепел – многокомпонентный материал, в состав которого в основном входит кальцит, опалкристобалит, монтмориллонит и цеолиты (клиноптилолит, гейланит).

Удельная поверхность трепела, определенная по тепловой десорбции азота, составляет  $(62,8 \pm 2,2) \text{ м}^2/\text{г}$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа, содержание монтмориллонита и цеолитов в трепеле составляет соответственно  $(13,2 \pm 1,5)$  мас. % и  $(15,1 \pm 2,1)$  мас. %.

Исследование кинетики сорбции (рис. 1, 2) показало, что процесс сорбционного выделения Cs-137 и Sr-85 на трепеле из водных растворов протекает в две стадии, отличающихся скоростями сорбции, а сорбционное равновесие радионуклидов в системе трепел – раствор наступает примерно через сутки и двое.

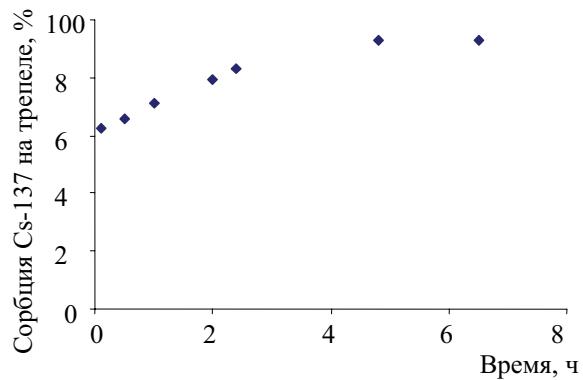


Рис. 1. Кинетика сорбции Cs-137 на трепеле из водных растворов

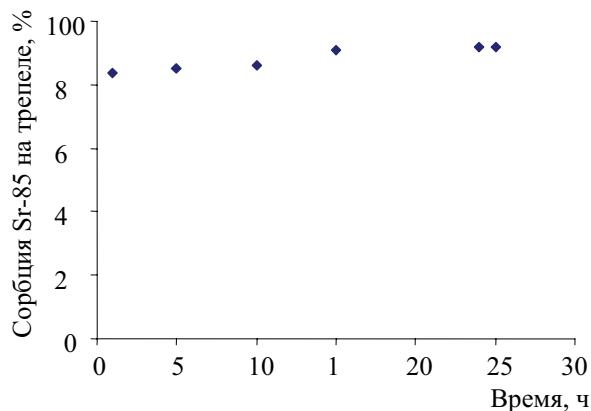


Рис. 2. Кинетика сорбции Sr-85 на трепеле из водных растворов

Первая быстрая стадия связана, по-видимому, с сорбией Cs-137 и Sr-85 на поверхности мелкодисперсных частиц трепела. На этой стадии на трепеле в течение часа из водного раствора сорбируется  $(62,4 \pm 1,2)\%$  Cs-137 и  $(83,5 \pm 1,7)\%$  Sr-85.

Вторая стадия характеризуется медленной скоростью сорбции Cs-137 и Sr-85 на образце трепела. Сорбция радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на этой стадии достигает соответственно  $(92,1 \pm 1,1)\%$  и  $(93,1 \pm 1,0)\%$ .

Доля водорастворимых, обменных и фиксированных форм радионуклидов в системе трепел – раствор составляет для Cs-137 – 6,9; 74,0 и 19,1%, а для Sr-85 – 7,9; 76,5 и 15,6%.

Основным механизмом сорбции радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле является катионный обмен, о чем говорит соотношение их обменных и фиксированных форм.

В работе [7] показано, что между водорастворимыми и обменно-сорбированными формами радионуклида в почвах устанавливается соотношение, определяемое уравнением ионообменного равновесия. Время установления ионообменного равновесия измеряется часами и сутками в отличие от времени обмена обменно-сорбированных и фиксированных форм.

Поэтому опыты были разделены на краткосрочные – при контакте растворов Cs-137 и Sr-85 и трепела от нескольких часов до двух суток – и долговременные – с взаимодействием фаз в течение месяцев, что близко к равновесным состояниям.

Исследование сорбции (десорбции) Cs-137 и Sr-85 на трепеле с течением времени позволило установить, что продолжительность второй стадии сорбции радионуклидов на трепеле составляет около 60 сут.

При этом степень сорбции ( $S$ ) Cs-137 и Sr-85 на трепеле достигает соответственно 99,4 и 99,6%, а коэффициент межфазного распределения ( $K_d$ ) составляет  $8,3 \cdot 10^3$  и  $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ . Доля фиксированных форм Cs-137 и Sr-85 на трепеле равна 31,5 и 39,6%.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей доли подвижных форм (водорастворимая + обменно-сорбированная) радионуклидов в системе трепел – раствор от времени показывают, что диффузационная модель фиксации радионуклидов [8] достаточно хорошо описывает кинетику их фиксации в диапазоне времен от нескольких десятков часов до 60 сут.

Экспериментальные значения и прямые регрессии, полученные методом наименьших квадратов, приведены на рис. 3, 4.

Рассчитанные с помощью экспериментальных данных диффузионные параметры фиксации Cs-137 и Sr-85 трепелом составляют соответственно  $0,20 \text{ сут}^{0,5}$  и  $0,47 \text{ сут}^{0,5}$ .

Из анализа представленных данных следует, что pH влияет на эффективность сорбции Cs-137 трепелом, которая возрастает при изменении значения pH от 2,0 до 5,0 (рис. 5).

Как видно на рис. 5, цезий селективно сорбируется трепелом в интервале pH от 5,0 до 11,0. Для сорбционного извлечения Sr-85 тре-

пелом значение pH раствора также играет существенную роль (рис. 6).

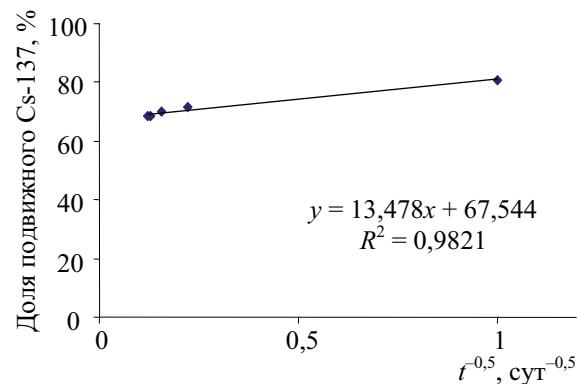


Рис. 3. Зависимость доли подвижного Cs-137 в системе трепел – раствор от  $t^{-0,5}$

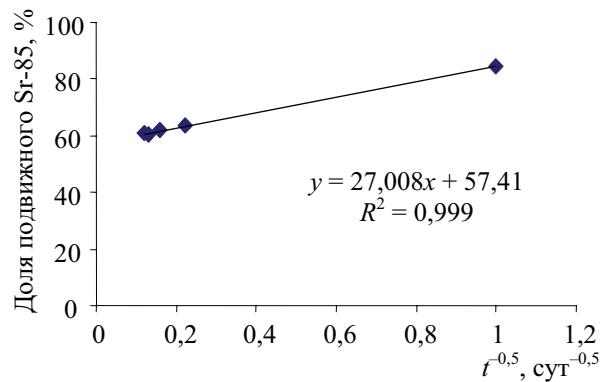


Рис. 4. Зависимость доли подвижного Sr-85 в системе трепел – раствор от  $t^{-0,5}$

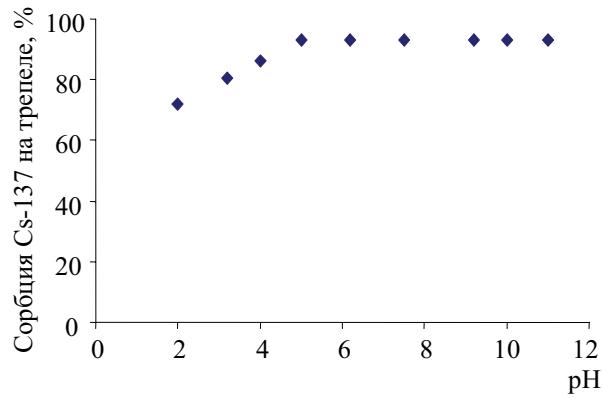


Рис. 5. Зависимость доли сорбированного Cs-137 на трепеле от pH раствора

Так, возрастает эффективность сорбции Sr-85 в сильнощелочной среде (pH 10,0–11,5). Основной «скачок» сорбции для Sr-85 находится в пределах pH растворов от 7,0 до 11,5.

Степень очистки жидких радиоактивных растворов трепелом зависит от содержания солей в этих растворах. Было установлено, что при содержании солей (в основном  $\text{NaNO}_3$ ) в растворе до 1 г/л степень извлечения практически не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации солей до 4 г/л приводит

к снижению степени извлечения радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на 10–20%.

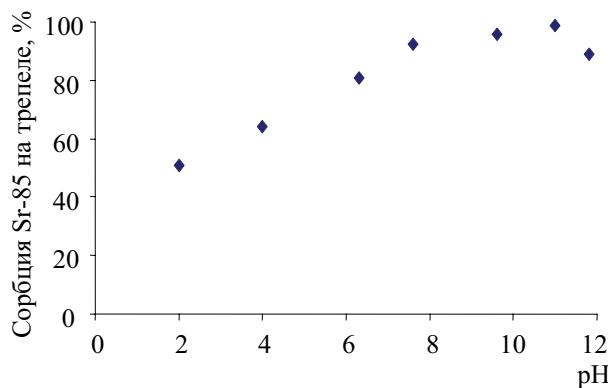


Рис. 6. Зависимость доли сорбированного Sr-85 на трепеле от pH раствора

Присутствие поверхностно-активных веществ в растворе до 0,2 г/л практически не влияет на сорбцию Cs-137 и Sr-85 трепелом.

Рассчитанные из аппроксимации линейного уравнения Лэнгмюра значения максимальной обменной емкости для  $\text{Cs}^+$  составили  $(0,21 \pm 0,02)$  мэкв/г и для  $\text{Sr}^{2+}$  –  $(0,78 \pm 0,05)$  мэкв/г.

**Заключение.** При исследовании кинетики сорбции было установлено, что лимитирующей стадией, определяющей скорость установления сорбционного квазивесия в системе трепел – раствор, является диффузия радионуклидов Cs-137 и Sr-85 в микропоры сорбента.

Сорбция Cs-137 и Sr-85 на трепеле является двухстадийным процессом: быстрая стадия обусловлена сорбцией на внешней поверхности сорбента, а медленная – диффузией в микропоры.

Установлено, что основным механизмом сорбции радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле является катионный обмен.

Исследование зависимости сорбции Cs-137 от pH раствора показало, что цезий селективно сорбируется трепелом в интервале pH от 5,0 до 11,0.

Обнаружено, что фиксация радионуклидов Cs-137 и Sr-85 на трепеле с течением времени увеличивается и достигает максимального значения примерно через 60 сут.

Анализ экспериментальных данных, полученных в работе, позволяет предположить, что сорбенты на основе трепела будут комплексными и обеспечат одновременную очистку ЖРО от Cs-137 и Sr-85.

Учитывая имеющиеся в республике большие промышленные ресурсы трепела (78,1 млн. т), хорошие физико-химические, кинетические и емкостные характеристики, данный природный минерал можно рассматривать как весьма перспективный в решении проблем обращения с ЖРО.

### Литература

1. Епимахов, В. Н. Переработка жидких радиоактивных отходов ЯЭУ на мобильных автономных очистных установках / В. Н. Епимахов, Л. Н. Москвин // Атомная энергия. – 2005. – Т. 99, вып. 4. – С. 283–289.
2. Василенко, В. А. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой: сборник / В. А. Василенко; под общ. ред. В. А. Василенко. – СПб.: ООО «НИЦ Моринтех», 2005. – 304 с.
3. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю. В. Кузнецов. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
4. Иваненко, В. И. Сорбционная технология дезактивации жидких радиоактивных отходов с повышенным солесодержанием и перспективы ее использования для реабилитации загрязненных территорий / В. И. Иваненко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 2. – С. 133–139.
5. Исследование сорбционных свойств природных неорганических материалов: извлечение Cs-137 и Sr-90 мелкодисперсными сорбентами в статических условиях / Н. Г. Боданович [и др.] // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 345–350.
6. Коновалов, Э. Е. Геоцементный камень – устойчивый матричный материал для иммобилизации радиоактивных отходов / Э. Е. Коновалов [и др.] // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 74–77.
7. Бондаренко, Г. Н. Кинетика трансформации форм нахождения стронция-90 и цезия-137 в почвах / Г. Н. Бондаренко, Л. В. Кононенко // Минералогический журнал. – Т. 18, № 3. – С. 48–57.
8. Булгаков, А. А. Диффузационная модель фиксации радионуклидов почвами. Сравнение с экспериментальными данными и другими моделями / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 218–222.