

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ З СТИЧНИХ ВОД АЕС

Ковальчук В.И., Козлов И.Л., Лаврухин В.В.,
Любар А.И., Чухрай А.О.

Національний політехнічний університет, м. Одеса

Розглянуто можливість використання модифікованих ультразвуком глин з метою вилучення з кубових залишків стічних вод АЕС радіонуклідів для подальшої їх інкорпорації в тверді матриці.

Ключові слова. Радіонукліди, сорбенти, глини, модифікація.

Рассмотрена возможность использования модифицированной ультразвуком глины с целью извлечения из кубовых остатков сточных вод АЭС радионуклидов, для последующей их инкорпорации в твердую матрицу.

Ключевые слова. Радионуклиды, сорбенты, глины, модификация.

Possibility of the use of the clays modified an ultrasound is considered with the purpose of exception from deep blue tailings of flow waters of AES of радіонуклідів, for their subsequent incorporation in hard matrices.

Keywords. Radionuclide, sorbents, clays, modification

1. Постановка задачі

Експлуатація АЕС супроводжується утворенням рідких відходів, що містять радіонукліди в кількостях, що не допускають скидання їх в навколишнє середовище. Існуючі технології концентрування рідких радіоактивних відходів (РРАВ) мають кінцевим продуктом розчини високої щільності або кристалогідрати, непридатні для довготривалого зберігання [1]. Отвердіння цих субстанцій потребує енергоємних термічних процесів. Для отримуваних твердих форм характерно мале відношення кількості нуклідів до утримуючого їх об'єму.

Для вирішення цієї проблеми необхідно винаходження ефективної технології доведення РРАВ до твердого стану, придатного для довготривалого зберігання.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Для очищення природних і стічних вод від радіонуклідів цезію та стронцію використовуються сорбенти штучного та природного походження, наприклад, природні глини [2-4].

Сорбційні властивості бентонітових глин визначаються складом і кількісним вмістом їх породоутворюючих мінералів - монтмориллонітів. Специфіка монтмориллонітів полягає в їх високій фізико-хімічній активності, а також лабільності міжшарового простору, що досить легко дозволяє модифікувати глини з метою поліпшення поглинаючих властивостей. Високі ємнісні і сорбційні властивості монтмориллонітів визначаються дисперсністю і ефективністю структури, збільшуючи ефект дисперсності за рахунок зростання кількості активних центрів.

Поглинаюча здатність бентонітів суттєво залежить від вмісту дрібнодисперсної фази менше 0,001 мм (рис. 1).

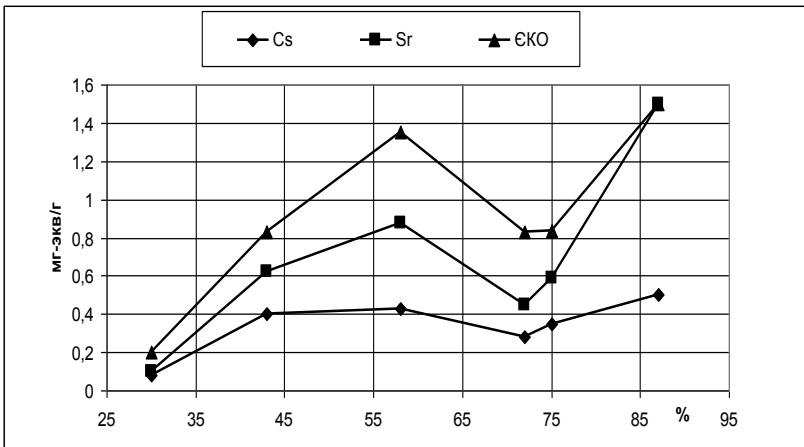


Рис.1 Залежність поглинаючої здатності бентонітів від вмісту дрібнодисперсної фази

Ємність поглинання радіонуклідів стронцію і цезію, а також ємності катіонного обміну (ЄКО) для бентонітів визначається, переважно, походженням (табл. 1) [4].

Зростання дисперсності робить вирішальний вплив на збільшення ємнісних і сорбційних властивостей монтморилонітів [4].

Таблиця 1.

Поглинаюча здатність бентонітів

Грунти	Поглинаюча здатність		ЄКО
	Sr	Cs	
	мг-екв/г	мг-екв/г	мг-екв/г
Зирянівський, лужноземельний	0,47	0,29	0,88
Дашковський, лужноземельний	0,58	0,34	1,00
Огланлинський, лужний	0,62	0,44	0,87
Асканській, лужний	0,89	0,42	1,36
Дашуковський, лужноземельний	1,47	0,5	1,52

Підвищення ефективності сорбентів досягається фізичною активацією: ультразвуком, випромінюванням і т.і. [5,6]. Вплив ультразвуком інтенсифікує процеси сорбції, підвищує їх швидкість і збільшує ємність сорбенту[5].

3. Виділення невирішених частин проблеми

В роботі виконано порівняння сорбційної здатності відносно радіонуклідів відомих мінералів: кліноптілолітовими цеолітами (K_{98}), монтморілонітовим бентонітом (M_{98}) і дешевим природним мінералом $M_{50}K_{50}$ Кудринського родовища (нижній індекс показує процентний вміст мінералу в породі). Зміна сорбційно-структурних показників сорбентів після активації наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Сорбційно-структурні характеристики мінералів у початковому (поч) і структурованому (стр) станах.

Параметр	Сорбент					
	M_{98}		K_{98}		$M_{50}K_{50}$	
	поч	стр	поч	стр	поч	стр
Щільність, кг/см ³						
насіпна	1,85	0,09	0,71	0,06	1,23	0,09
що здається	2,3	0,15	1,38	0,12	4,1	0,29
достеменна	3,4	0,28	2,94	0,27	5,1	0,43
Порозність, %	23,6	51,07	56,3	65,92	24,5	41,91
Загальний об'єм пор, см ³ /г	0,19	2,4	0,52	4,4	0,089	1,3
Середній діаметр пор, нм	19,12	45,28	12,68	36,59	2,4	5,8
Питома поверхня, м ² /г	138,4	1582,12	112,43	1372,02	141,6	1464,28

З порівняння структурних показників сорбентів у початковому і модифікованому станах можна бачити, що порозність і середній

діаметр пор збільшується в два рази, а загальний об'єм пор і їх питома поверхня зростає відповідно в 10 і 12 разів.

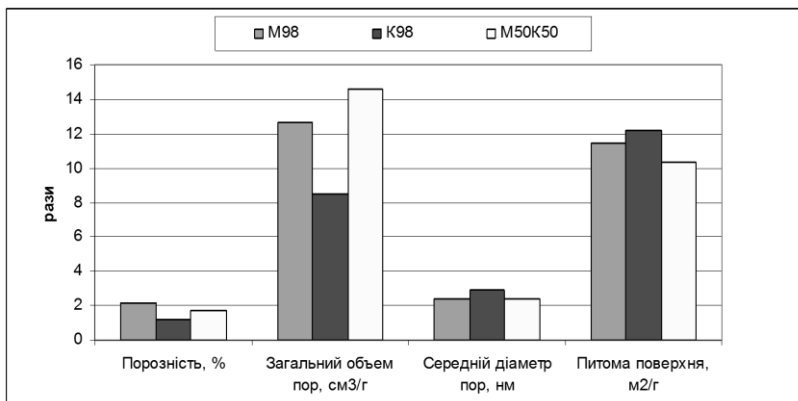


Рис.2. Відносне зростання структурних показників при модифікації.

4. Постановка задачі

В роботі розглянуто можливість використання модифікованих ультразвуком глин з метою вилучення з кубових залишків стічних вод АЕС радіонуклідів для подальшої їх інкорпорації в тверді матриці.

Передбачувана технологія повинна забезпечувати:

- переробку РРАВ для отримання твердого продукту з мінімальним використанням хімічних реагентів;
- інкорпорацію радіонуклідів у міцну імобілізаційну матрицю, що займає мінімальний об'єм;
- виключати створення радіоактивного кубового залишку і сольового плаву.

5. Основний матеріал і результати

Для оцінки впливу катіонної активації на сорбційні здатності сорбентів використані бентоніт і цеоліт з зернами, розміром 1-3 мм. В якості сорбата застосовано водний розчин радіоізотопу нітрату цезію CsNO_3 . Досліди виконано в статичних умовах.

Активация виконувалась ультразвуковими коливаннями інтенсивністю 1-2 Вт/см²[5, 6].

Оброблені сорбенти проявляють більший у 8 - 20 разів коефіцієнт очищення відносно загальної активності розчину, представленої, переважно, вмістом цезію-137 (таб. 3.).

Таблиця 3

Коефіцієнти очищення моделі РРАВ природними та обробленими сорбентами

Стан сорбенту	Активність, Бк/л				K _{оч}	
	Початкова		Кінцева			
	M ₉₈	K ₉₈	M ₉₈	K ₉₈	M ₉₈	K ₉₈
Початковий	5,4·10 ⁴	5,4·10 ⁴	4,1·10 ³	1,1·10 ³	13	49
Модифікований	5,4·10 ⁴	5,4·10 ⁴	2,3·10 ²	1,4·10 ²	234	385

Ефективність активованих сорбентів апробована шляхом обробки трапних вод дослідницького реактора ДР-100 обсягом 8,6 м³, об'ємною активністю 2,4·10² Бк/дм³ до рівня - 8,7 Бк/дм³.

РРАВ були переведені в тверду кальцітну форму об'ємом 5 дм³ з питомою активністю - 3·10⁴ Бк/кг (таб. 4).

Таблиця 4

Дані щодо очищення від радіонуклідів трапних вод ДР -100

Показник	Значення
Об'єм очищених РРАВ, м ³	8,6
Солевміст, г/дм ³	1, 2
Органіка, мг/дм ³	13
pH	7,8
Початкова активність, Бк/л	2,4·10 ²
Кінцева активність:	
- декантат, Бк/дм ³	8,7
- осад, Бк/кг	3·10 ⁴
Об'єм сорбційно-кристалічного осаду, м ³	5·10 ⁻³
Коефіцієнт зменшення об'єму $k = V_{\text{нач.}} / V_{\text{кон.}}$	1,72·10 ³

Апробацію сорбційного способу зниження радіоактивності на реальних РРАВ проведено на базі ПУАЕС: трапні води, води спецральні і кубових залишків.

Дослідження проводилися на пробах сховища трапних вод і радіоактивних відходів з використанням активації сорбентів Ca₉₈, K₉₈, M₉₈, K₅₀M₅₀. Отримано зниження активності всіх радіонуклідів, а так само зниження компонентів розчину:

Солевміст, г/дм ³		ПАР, г/дм ³		ХПК, г O ₂ /дм ³	
з 530	до 2	з 150	до 8	з 120	до 6

Структурований сорбент не показав необхідної динаміки зниження активності РРАВ при високому вмісті солей і ПАР у розчинах радіонуклідів (таб. 5).

Таблиця 5

Коефіцієнт очистки РРО від радіонуклідів цеолитом

№ п/п	Коефіцієнт очистки від радіонукліда			
	Mn-54	Co-60	Cs-134	Cs-137
№1	58	7,24	45,5	547
№2	23,9	14,38	≥1000	≥1000

П'ятиразова обробка в статичному режимі розчинів РРАВ структурованим сорбентом з цеоліту, спільно з акустичною активацією, після відстою протягом 12 годин дозволила отримати декантат, придатний для повторного використання на АЕС для технічних потреб або для зливу в каналізацію, і щільний осадовий сорбційно-кристалічний концентрат, придатний для іммобілізації в керамічну матрицю (табл. 6).

Таблиця 6

Коефіцієнт очистки РРАВ (трапної води) від радіонуклідів структурованими сорбентами

№ п/п	Коефіцієнт очистки РРАВ від радіонуклідів						Загальний коефіцієнт очистки
	Mn ⁵⁴	Co ⁵⁸	Co ⁶⁰	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Sb ¹²⁴	
№1	≥1000	78,5	79,1	≥1000	≥1000	71,8	$1,5 \cdot 10^3$
№2	≥1000	39,2	44,7	≥1000	≥1000	36,7	$8,6 \cdot 10^2$
№3	≥1000	48,5	58,5	≥1000	≥1000	≥1000	$1,2 \cdot 10^3$

Вживання структурованих матеріалів вирішує проблему зменшення «вторинних» відходів і знижує витрати на обробку, зберігання і транспортування ЖРО.

Доступний і стійкий в лужному середовищі кубових залишків сорбент $K_{50}M_{50}$ можна вважати перспективним в умовах Півдня України.

Параметри процесу зниження активності та обсягів РРАВ з його використанням, з урахуванням активації, наведені нижче:

РРАВ	трапні води	кубовий залишок
рН	8,6	13
Кількість сорбенту на 1000г ЖРО	1 г	1 г
Швидкість седиментації сорбенту	0,025 м/с	0,025 м/ч
Температура розчину, °С	20-25	20-25

6. Висновки та перспективи подальших досліджень

- Показано, що застосування структурованих сорбентів дозволяє вирішувати проблему боротьби з «вторинними» відходами та істотно знизити витрати на обробку, зберігання і транспортування РРАВ.

- Встановлено перспективність сорбенту $K_{50}M_{50}$ для зменшення обсягів РРАВ і переведення їх в тверду форму.

- Визначено параметри процесу зниження активності РРАВ до допустимих норм за допомогою структурованих сорбентів.

- 1 Ковальчук В.И., Козлов И.Л., Основы обращения с радиоактивными отходами на атомных электростанциях :- О.: Бахва, 2013. -196 с
- 2 Солдатова Н.А. Успехи в химии и химической технологии. – 2008. –Т. 22. – № 2 (82). – С. 119–121.
- 3 Кривобородова, Е.Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием ультразвука: Дис. ... канд. техн. наук / – Москва, 2006. – 137 с.
- 4 Кулешова М.Л. / Поглощающие свойства бентонитовых глин как материала для иммобилизации РАО / В.И.Сергеев, Т.Г.Шимко, Н.Н. Данченко// Научная конференция Ломоносовские чтения, МГУ, Материалы конференции. Москва. 2013 г.
- 5 Агранат, Б. А. Ультразвуковая технология / Б. А. Агранат. – М.:Металлургия, 1974. – 504.
- 6 Промтов, М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов.- Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14. – № 4. – С. 861–869.