

УДК 621.039.73

ПРОЦЕССЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ ЦЕОЛИТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.Ю. Лонин, В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, И.В. Шевченко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Разработана установка для проведения исследований динамической сорбции в лабораторных условиях. Подготовлена методика получения проб - сухой остаток водного раствора, содержащего цезий на углеродной матрице. Изучены процессы динамической сорбции цезия цеолитами из водных растворов. Получены кинетические кривые сорбции цезия цеолитами в динамических условиях.

Введение

Эксплуатация объектов ядерной энергетики несет потенциальную опасность. Авария, произошедшая в марте 2011 г. на АЭС «Фукусима-1» (Япония), показала, насколько тяжелыми могут быть последствия радиационного загрязнения для экономики страны. Уровень загрязнения почвы радиоактивным цезием на территории площадью в 600 км² составил 1,48 миллионов беккерелей на м², что сравнимо с чернобыльскими показателями. При этом необходимо учитывать, что зона отчуждения вокруг АЭС «Фукусима-1» составляет 20 км.

Наиболее весомым фактором в загрязнении окружающей среды и несущим потенциальную опасность являются жидкие радиоактивные отходы (ЖРАО), которые составляют 85 % общего количества радиоактивных отходов. Поэтому особую важность приобретают процессы, связанные с транспортировкой, хранением и переработкой ЖРАО [1].

Одним из основных методов очистки ЖРАО является сорбционный метод очистки. При ведении очистных работ используются сорбенты разных видов. Применение синтетических сорбентов ограничивается высокой ценой их производства. Также одним из основных недостатков синтетических сорбентов является их химическая нестабильность при высоком уровне радиации и необходимость перевода выделенных радиоактивных отходов в твердую фазу. Это значительно повышает затраты на производство ядерной энергии, что снижает экономическую эффективность ядерной энергетики [1].

Наиболее эффективным можно считать комплексное использование природных минеральных и синтетических сорбентов. Природные минеральные сорбенты отличаются низкой стоимостью, надежностью связывания радионуклидов и могут служить матрицей для последующего захоронения радиоактивных отходов. К природным минеральным сорбентам относятся бентонит, вермикулит, клиноптилолит [1]. В настоящее время ведутся разработки по использованию клиноптилолита для концентрирования и захоронения жидких радиоактивных отходов [2]. Поэтому использование клиноптилолита в качестве сорбента значительно расширит рамки его применения в ядерной энергетике.

Для Украины наиболее перспективным является использование минеральных сорбентов (клиноптилолит), так как страна располагает крупным месторождением клиноптилолита в Закарпатской области. Необходимо учитывать, что в настоящее время

выделяется несколько видов клиноптилолита. Клиноптилолиты классифицируются в зависимости от содержания Al и Si, состава обменных ионов и их локализации, содержания внутрискристаллической воды [3, 4].

Постановка цели научного исследования

Цель исследования – изучение сорбции цезия цеолитами в динамических условиях. Анализ сорбционных свойств природного и синтетических цеолитов в целях их дальнейшего использования в атомной энергетике для обезвреживания ЖРО и последующего захоронения полученных твердых радиоактивных отходов.

Методы и объекты исследований

При выполнении работы использовались природные и синтетические цеолиты. Используемый природный цеолит – клиноптилолит Сокирницкого месторождения Закарпатской области. Используемые синтетические цеолиты – цеолит NaX и целит NaA (российского производства).

Клиноптилолит относится к группе высококремнистых цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4-10$. Синтетические цеолиты NaX и NaA относятся к низкокремнистым цеолитам с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2-3$. Для низкокремнистых цеолитов характерно значительное присутствие в кристаллической структуре ионов Al^{3+} [5]. Это повышает суммарный отрицательный заряд кристаллической структуры и приводит к увеличению количества компенсаторных катионов. При проведении эксперимента использовались частицы сорбентов размером 3...5 мм [6, 7].

В целях моделирования жидких радиоактивных отходов и в качестве объекта сорбции использовался водный раствор азотнокислого цезия – CsNO_3 .

Сорбция проводилась в динамических условиях. Для создания динамических условий сорбции использовалась установка, разработанная авторами (рис. 1). Установка состоит из насоса, сорбционной колонки с картриджем, резервуара, мерника. Размеры сорбционного картриджа: диаметр 8 мм, высота 25 мм. Данная конструкция сорбционной установки является оптимальной для использования сорбентов с размером частиц 3...5 мм. При этом насос располагается перед сорбционной колонкой, что позволяет осуществить многократное прохождение жидкости через сорбент.

Определение сорбционных способностей цеолитов в динамических условиях проводилось, за счет многократной циркуляции раствора цезия по сорбционной установке. Периодически проводился отбор проб для определения сорбционного равновесия.

Аналитическая часть работы выполнялась на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» [7]. Для измерений использовались мишени из сухого остатка раствора на углеродной подложке. Активация цезия проводилась пучком протонов с энергией $E_p \approx 1600$ кэВ, средним током $I_p \approx 150$ нА. Регистрация возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения L-серии атомов цезия осуществлялась с помощью Si-pin детектора с разрешением 155 эВ по линии 6,4 кэВ. Детектор был размещен на расстоянии 7 см от мишени, под углом 45° к пучку. Si-pin детектор был снабжен коллиматором $\varnothing 2,5$ мм и полихлорвиниловым поглотителем толщиной 150 мкм. Относительная погрешность измерений составляла 5 %.

По результатам измерений спектров образцов с различными величинами содержания цезия был построен график зависимости содержания цезия (0...0,080 мг) от интенсивности рентгеновского излучения L-серии Cs (рис. 2). Из графика видна хорошая линейная зависимость концентрации цезия от интенсивности рентгеновского излучения во всем диапазоне концентраций.

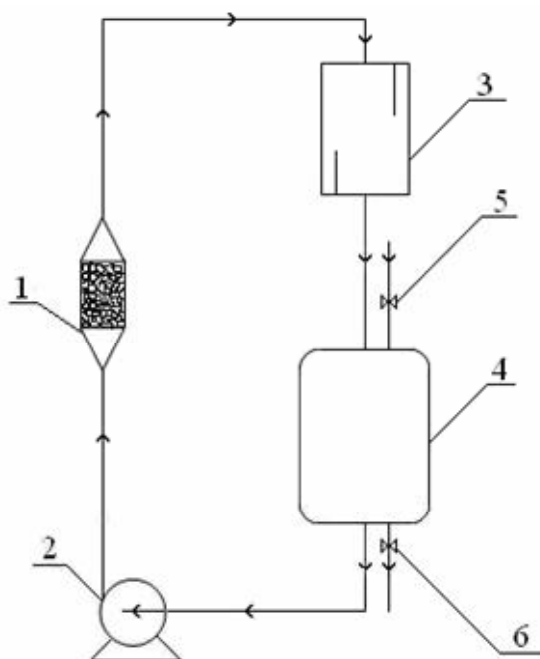


Рис. 1. Схема сорбционной установки:
 1 – сорбционная колонка; 2 – насос; 3 – мерник;
 4 – резервуар-сборник; 5, 6 – вентили
 подачи и слива соответственно

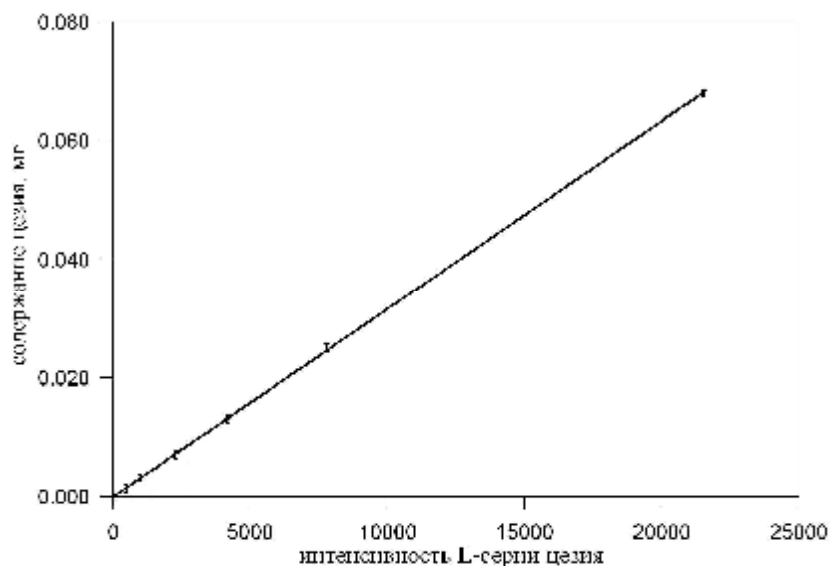


Рис. 2. График зависимости содержания цезия и интенсивности рентгеновского излучения L-серии цезия

В ходе предварительных исследований была определена стойкость мишеней, приготовленных на углеродной подложке к продолжительному воздействию пучка протонов, и возможное изменение содержания цезия в процессе облучения. Полученные данные свидетельствуют о том, что мишени сухого остатка цезия на углеродной подложке выдерживают длительное воздействие пучка протонов с сохранением удельного выхода.

Результаты и обсуждение

В качестве количественной характеристикой взаимодействия сорбентов с цезием был использован коэффициент сорбции (K_s , %), который рассчитывался по формуле

$$K_s = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0},$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации раствора, моль/дм³.

Полученные кинетические кривые сорбции цезия цеолитами представлены на рис. 3. Они указывают на то, что сорбционное равновесие в системе цеолит - раствор цезия наступает после 20 циклов циркуляции раствора. Максимальные значения коэффициента сорбции около 80 % получены при использовании клиноптилолита и цеолита NaX, после 40 циклов сорбции. Для цеолита NaA (кривая D) насыщение наступает после 10 циклов сорбции. Для клиноптилолита (кривая B) насыщение наступает после 20 циклов сорбции.

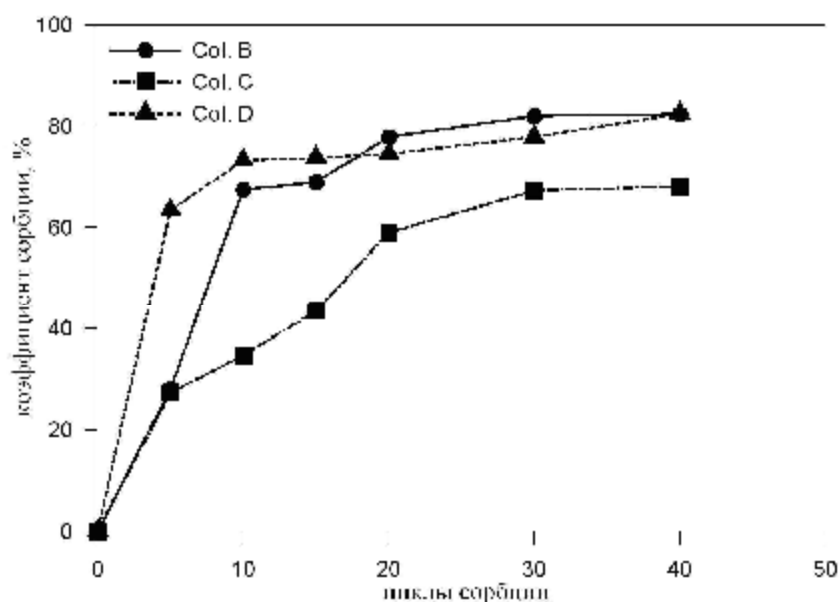


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции цезия в динамических условиях: B – использование в качестве сорбента клиноптилолита; C – использование в качестве сорбента цеолита NaA; D – использование в качестве сорбента цеолита NaX

Более низкое значение коэффициента сорбции ≈ 60 % получено при использовании синтетического цеолита NaA. Такое снижение коэффициента сорбции может быть связано с частичным разрушением гранул сорбента, что и было зафиксировано после завершения процессов сорбции.

Клиноптилолит проявляет высокие сорбционные характеристики в отношении ионов цезия и не уступает по сорбционным свойствам синтетическому цеолиту NaX. Эти высокие сорбционные свойства клиноптилолита в отношении ионов цезия обусловлены особенностями кристаллической структуры. В структуре клиноптилолита присутствуют крупные поры, каналы и наличие восьмичленных кремний-кислородных колец с размерами, близкими к размеру сорбируемых ионов цезия. На рис. 4 показана принципиальная схема локализации ионов цезия в структуре клиноптилолита.

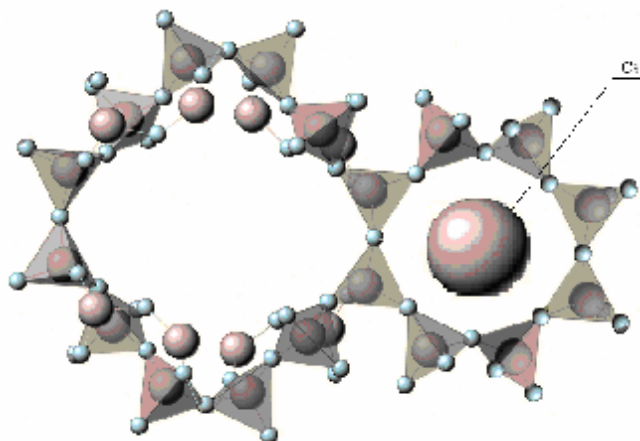


Рис. 4. Схема локализации ионов цезия в структуре клиноптилолита

Учитывая полученные результаты динамической сорбции ионов цезия цеолитами, необходимо отметить следующее: расходы на добычу и обработку клиноптилолита намного ниже, чем затраты на производство синтетических цеолитов; клиноптилолит может использоваться не только для очистки ЖРО, но и для их захоронения. Природные цеолиты активно используются для перевода жидких радиоактивных отходов в твердые. В частности, в методе цементирования природные цеолиты надежно связывают радиоактивные материалы, что позволяет сократить долю дорогостоящих цементных материалов и не ухудшить связывание компонентов в цементном блоке.

Выводы

В результате проведенных исследований по изучению динамической сорбции цезия цеолитами установлено, что клиноптилолит не уступает по сорбционным свойствам существующим синтетическим цеолитам. Сорбционное равновесие у синтетического цеолита NaX наступает после 10 циклов сорбции, а у синтетического цеолита NaA и клиноптилолита сорбционное равновесие наступает после 20 циклов сорбции. Максимальная сорбция цезия наблюдалась на синтетическом цеолите NaX и клиноптилолите (коэффициент сорбции составил около 80 %).

ПРОЦЕСИ ДИНАМІЧНОЇ СОРБЦІЇ ЦЕЗІЮ ЦЕОЛІТАМИ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

О.Ю. Лонін, В.В. Левенець, О.П. Омельник, А.О. Щур, І.В. Шевченко

Розроблена установка для проведення досліджень динамічної сорбції в лабораторних умовах. Підготовлена методика отримання проб – сухий залишок водного розчину, що містить цезій на вуглецевій матриці. Вивчені процеси динамічної сорбції цезію цеолітами з водних розчинів. Одержані кінетичні криві сорбції цезію цеолітами в динамічних умовах.

PROCESSES of CAESIUM DYNAMIC SORPTION by ZEOLITES from AQUEOUS SOLUTIONS

A. Lonin, V. Levenets, O. Omelnik, A. Shchur, I. Shevchenko

The laboratory apparatus for the dynamic sorption research was designed. The sampling method for the aqueous solution solid residue contained caesium and carbon matrix were developed. Dynamic sorption processes of caesium dynamic sorption by zeolites from aqueous solutions were studied. Kinetic curves for the caesium sorption by zeolites in the dynamic conditions has been derived.

Список использованных источников

1. Герасимова Л.Г. Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд / Л.Г. Герасимова [и др.] // Альтернативная энергетика и экология: Междунар. науч. журнал. - 2005. - № 2 (22). - С. 39 – 41.
2. Патент 1797387 Российская Федерация, МПК⁶ G21F9/28. Способ удаления радиоактивных загрязнений / К.А. Рыбаков, В.Л. Ковалева, С.Н. Тимофеев, В.В. Назарова; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара. - № 4861718/25; заяв. 23.08. 1990; опубл.10.02.1997, Бюл. № 2.
3. American Mineralogist Crystal Structure Database [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php>
4. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов / Инс-т экспериментальной минералогии Рос. акад. наук [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.iem.ac.ru/>
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. - М.: Мир, 1976. - 606 с.
6. Lonin A.Yu. Investigation of radionuclide ¹³⁷Cs sorption by natural and syntetic zeolites / A.Yu. Lonin, A.P. Krasnopyorova // Problems of Atomic Science and Technology, series: Nuclear Physics Investigations (44). - 2004. - № 5. - P. 82 - 84.
7. Лонин А.Ю. Влияние степени измельчения клиноптилолита на его сорбционные свойства в отношении радионуклида цезия / А.Ю. Лонин // Матер. науч.-практ. конф. «Новости научной мысли», Прага (Чехия), 27.10 - 05.11.2009. - С. 42 – 44.
8. Бондаренко В.Н. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ “Сокол” / В.Н. Бондаренко [и др.] // Int. konf. Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy Book of Abstracts. - 2006. - P. 163.

Надійшла до редакції 16.05.2013 р.

УДК 502.3:630.20

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА НА ТЕРРИТОРИИ ПЛОЩАДКИ АЭС

В.В. Радкевич, А.Г. Трифонов

*ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – «Сосны»
НАН Беларуси*

Представлена методология оценки риска и ущерба здоровью людей при воздействии радиоактивных веществ на основе зависимости «доза - эффект» при аварийных ситуациях на площадке АЭС. Описан алгоритм оценки экологического риска при аварийной ситуации на АЭС. Проведены расчеты полей концентрации радиоактивных веществ при аварийных выбросах и возможной дозы внешнего облучения персонала, включая оценку риска ущерба здоровью.

Введение

Одна из главных проблем развивающейся ядерной энергетики состоит в поиске путей повышения надежности оборудования и уменьшения риска чрезвычайных ситуаций. Оценка и управление риском АЭС – важная составляющая этой проблемы.