

Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U и Pu на природных и модифицированных глинах

© В. В. Милютин^{а,а}, В. М. Гелис^а, Н. А. Некрасова^а, О. А. Кононенко^а, А. И. Везенцев^б,
Н. А. Воловичева^б, С. В. Королькова^б

^а Институт физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., 31. корп. 4; * e-mail: vmilyutin@mail.ru

^б Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Получено 29.03.2011

УДК 621.039.72

Изучены сорбционные характеристики природных и модифицированных монтмориллонитовых глин, залегающих на территории Белгородской области, по отношению к радионуклидам Cs, Sr, U и Pu. Модифицирование глин проводили путем их обработки растворами хлоридов металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+}) или раствором HCl. Показано, что изученные природные и модифицированные глины являются высокоэффективными сорбентами для очистки растворов от радионуклидов Cs. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к Cs обладает природная глина, а также Na- и Mg-формы глин. Значения K_d ^{137}Cs на вышеперечисленных образцах в растворе 0.1 моль/дм³ NaNO_3 составляют $(1.1\text{--}1.4)\cdot 10^4$ см³/г, что в 4–5 раз выше по сравнению с природным клиноптилолитом. Сорбция радионуклидов Sr, U и Pu на изученных образцах глин протекает значительно хуже. Значения K_d при сорбции данных радионуклидов из водопроводной воды на 2–3 порядка ниже, чем при сорбции Cs. Показано, что введение глинистых материалов при цементировании жидких радиоактивных отходов, в частности кубовых остатков АЭС, позволяет снизить скорость выщелачивания радиоцезия из отвержденных цементных компаундов в 5–16 раз. Наиболее эффективной сорбирующей добавкой при цементировании кубовых остатков АЭС является природная монтмориллонитовая глина.

Ключевые слова: глины, сорбция радионуклидов, модификация глин.

В процессе деятельности предприятий ядерного топливного цикла, атомных электростанций, при эксплуатации судов атомного флота, а также при радиационных авариях происходит неизбежное загрязнение окружающей среды радиоактивными веществами.

Основной канал распространения радионуклидов в природе – радиоактивно-загрязненные воды, для которых характерно большое разнообразие химического и радионуклидного состава. Для очистки водных сред от радионуклидов наиболее часто применяются методы, основанные на соосаждении и сорбции. Применение в этих процессах природных сорбционных материалов привлекательно тем, что они в отличие от синтетических сорбентов широкодоступны и имеют низкую стоимость при наличии крупных освоенных месторождений. Наиболее широко в процессах очистки воды от радиоактивных загрязнений используются природные алюмосиликаты (цеолиты, глины и т.д.) [1]. Сорбционная активность данных материалов связана с наличием в их структуре обменных ионов Na, K, Mg. Для повышения ионообменных характеристик глинистые материалы часто подвергают модификации путем обработки растворами кислот, щелочей, солей, а также дополнительной термообработке [2].

Катионообменные свойства природных глинистых минералов используются в основном для извлечения ионных форм радионуклидов, в первую очередь Cs и Sr. Сорбция других радионуклидов на природных глинистых минералах изучена в гораздо меньшей степени.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбционных характеристик природных и модифицированных монтмориллонитовых глин, залегающих на территории Белгородской области, по отношению к радионуклидам Cs, Sr, U и Pu для определения возможности их использования в качестве сорбентов для очистки радиоактивно-загрязненных растворов и при цементировании жидких радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

В работе использовали монтмориллонитовую глину, залегающую на территории Белгородской области. Наряду с нативной глиной исследовали глину, обогащенную монтмориллонитом, а также модифицированные глины, полученные путем солевой и кислотной обработки нативной глины.

Обогащение глины монтмориллонитом проводили методом отмучивания и выделения фракции с размером глинистых частиц менее 10 мкм из нативного глинистого сырья.

Модифицированные (солевые) формы получали следующим образом: глину, обогащенную монтмориллонитом, высушивали до постоянной массы при 105–115°C и обрабатывали растворами хлоридов металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+}). Обработку проводили в водной среде при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. С целью получения сопоставимых результатов соотношение глина : модифицирующий агент (Me^{2+}) во всех случаях составляло 10 : 1.

При получении Н-форм глины исходное минеральное сырье обрабатывали 10%-ным раствором HCl. Как солевую, так и кислотную обработку проводили в статических условиях в течение 3 ч при 95–97°C и постоянном перемешивании суспензии. После окончания обработки полученный продукт тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 105–115°C. Модифицированные и природные образцы перед началом экспериментов измельчали до размера частиц менее 50 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что исследованный нами образец природной глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонитсодержащим глинам. Помимо основного компонента (монтмориллонита) в глине обнаружены фазы кварца, гейландита, кальцита и мусковита.

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{233}U , ^{239}Pu .

Эксперименты по сорбции радионуклидов проводили в статических условиях путем перемешивания навески измельченного сорбента с аликвотой раствора в течение 48 ч. Затем жидкую и твердую фазы разделяли фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». В полученном фильтрате определяли удельную активность радионуклида и рассчитывали коэффициент распределения (K_d) соответствующего радионуклида по формуле

$$K_d = [(A_0 - A_p)/A_p](V_p/m_c),$$

где A_0 , A_p – соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При изучении сорбции радионуклидов в качестве жидкой фазы использовали модельный раствор, содержащий 0.1 моль/дм³ NaNO₃ (рН 6.0) и водопроводную воду г. Белгорода состава: общая жесткость 4.19 мг-экв/дм³, общая щелочность (гидрокарбонатионы) 2.5 мг-экв/дм³, Са 67.8 мг/дм³, Mg 9.5 мг/дм³, общее солесодержание 540 мг/дм³, рН 7.1. Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества радионуклидов и выдерживали не менее суток для установления радиохимического равновесия.

Удельную активность ^{137}Cs и ^{85}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием двухканального γ -анализатора марки NRG-603 (Tesla, Чехия). Удельную активность ^{233}U и ^{239}Pu определяли α -радиометрическим методом с использованием α -спектрометра «Прогресс-320».

Цементирование модельного раствора кубового остатка АЭС с реактором типа РБМК с использованием различных глинистых материалов проводили следующим образом: к необходимому количеству модельного раствора кубового остатка, содержащего ^{137}Cs , добавляли при перемешивании глинистый ма-

териал, хризотил-асбест (в качестве упрочняющей добавки) и поргланцемент марки М500. Массовое соотношение компонентов: вода : цемент : асбест : глина = 80 : 100 : 11.83 : 11.84. После получения однородной смеси ее выливали в цилиндрическую форму с внутренним диаметром 48 и высотой 40 мм и выдерживали при комнатной температуре 60 сут в условиях, исключающих испарение влаги. После окончания отверждения определяли скорость выщелачивания Cs и прочность цементных компаундов.

Для определения скорости выщелачивания Cs образец погружали в водопроводную воду объемом 400 мл. Через определенные промежутки времени определяли активность воды, в которой находился образец, после чего образец заливали свежей порцией воды. Скорость выщелачивания (R) ^{137}Cs из образца за промежуток времени t_i между двумя заменами воды рассчитывали по формуле

$$R_i = (A_i V_i)/(A_0 F t_i),$$

где A_i – удельная активность воды после выщелачивания ^{137}Cs , Бк/см³; V_i – объем воды, в которой происходило выщелачивание ^{137}Cs , см³; A_0 – исходная активность образца, Бк/г; F – открытая геометрическая поверхность образца, см²; t_i – промежуток времени между двумя заменами воды (время выщелачивания), сут.

Количество ^{137}Cs в % от исходной активности образца ($\Delta_i\%$ ^{137}Cs), вымытое из образца за промежуток времени t_i между двумя заменами воды, рассчитывали по формуле

$$\Delta_i\%^{137}\text{Cs} = 100 \cdot 400 A_i / (6.8 \cdot 10^5).$$

Предел прочности при сжатии цементных компаундов (P) определяли с помощью гидравлического пресса с усилием до 4 т согласно ГОСТ [3].

Результаты и обсуждение

Сорбция ^{137}Cs

Эксперименты по сорбции ^{137}Cs из раствора 0.1 моль/дм³ NaNO₃ и из водопроводной воды г. Белгорода проводили в статических условиях путем перемешивания навески измельченного сорбента массой 0.050 г с 50 см³ раствора в течение 48 ч. Удельная активность радионуклида ^{137}Cs в исходном растворе $7 \cdot 10^5$ Бк/дм³.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на образцах природных и модифицированных глин. Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию Cs на природном клиноптилолите Шивертуинского месторождения (Читинская обл.), используемого в настоящее время в качестве сорбента радионуклидов.

Представленные в табл. 1 результаты показывают,

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на природных и модифицированных глинах и на природном клиноптилолите

Сорбент	K_d ^{137}Cs , см ³ /г	
	0.1 моль/л NaNO ₃	водопроводная вода
Природная глина	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(6.2 \pm 0.4) \cdot 10^4$
Глина, обогащенная монтмориллонитом	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^4$
Li-форма глины	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^3$	–
Na-форма глины	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^4$
K-форма глины	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$	–
Mg-форма глины	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^4$
Ca-форма глины	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$	–
Zn-форма глины	$(8.8 \pm 0.5) \cdot 10^3$	–
Fe-форма глины	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$	–
H-форма глины	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^3$	–
Клиноптилолит	$(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^3$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^4$

Таблица 2. Коэффициенты распределения (K_d , см³/г) ^{85}Sr , ^{233}U и ^{239}Pu на различных сорбционных материалах

Сорбент	^{85}Sr	^{233}U	^{239}Pu
Природная глина	330 ± 20	29 ± 3	85 ± 8
Глина, обогащенная монтмориллонитом	380 ± 25	56 ± 5	57 ± 4
Na-форма глины	210 ± 15	268 ± 20	54 ± 5
Mg-форма глины	180 ± 12	192 ± 15	54 ± 3
Клиноптилолит	580 ± 40	90 ± 7	97 ± 6

что наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs в растворе 0.1 моль/дм³ NaNO₃ обладают природная (нативная) глина, глина, обогащенная монтмориллонитом, а также Na- и Mg-формы природной глины. Водородная и другие модифицированные формы глины оказались менее эффективными для сорбции Cs. Наблюдаемые явления связаны с большей подвижностью ионов Na⁺ и Mg²⁺ в твердой фазе по сравнению с другими катионами. Сорбция Cs на всех исследованных образцах глины протекает более эффективно по сравнению с природным клиноптилолитом.

Все последующие эксперименты проводили с образцами глины, обладающими максимальными сорбционными характеристиками по отношению к Cs.

Сорбция ^{85}Sr , ^{233}U и ^{239}Pu

Эксперименты по сорбции ^{85}Sr , ^{233}U и ^{239}Pu проводили путем перемешивания навески сорбента массой 0.200 г с 20 см³ водопроводной воды г. Белгорода в течение 48 ч. Удельная активность ^{85}Sr , ^{233}U и ^{239}Pu в исходном растворе составляла $7.7 \cdot 10^4$, $1.2 \cdot 10^6$ и $6.5 \cdot 10^4$ Бк/дм³ соответственно. Полученные результаты сорбции радионуклидов на различных образцах глины, а также на природном клиноптилолите приведены в табл. 2. Они показывают, что сорбционные характеристики исследованных образцов по отноше-

нию к ^{85}Sr , ^{233}U и ^{239}Pu значительно ниже по сравнению с сорбцией Cs.

Низкие показатели сорбции Sr связаны с конкуренцией присутствующих в водопроводной воде ионов Ca [4]. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{85}Sr обладает природный клиноптилолит.

Низкая сорбция U связана с тем, что U в водопроводной воде находится в виде прочных анионных трикарбонатных комплексов [5], которые слабо поглощаются на катионообменных группах глины. Перевод глинистых материалов в Na- или Mg-форму значительно повышает их сорбционную способность по отношению к U. Значения K_d ^{233}U на Na-форме в 3 и 9 раз выше по сравнению с клиноптилолитом и нативной глиной соответственно.

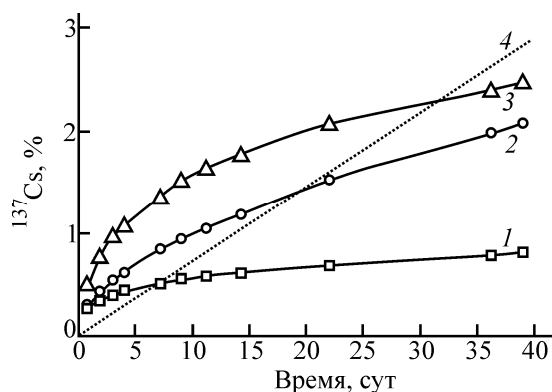
Невысокие сорбционные характеристики исследованных образцов по отношению к ^{239}Pu объясняются тем, что Pu в водопроводной воде находится в полностью гидролизованной форме [6]. Частичное поглощение Pu связано с адсорбцией его коллоидных форм на поверхности сорбционного материала. Модифицирование глины практически не изменяет их сорбционных характеристик по отношению к Pu.

Цементирование кубовых остатков АЭС

Высокие сорбционные характеристики глинистых материалов по отношению к радионуклидам Cs позволяют использовать их в качестве добавки при цементировании жидких радиоактивных отходов, в частности кубовых остатков АЭС [7]. При изучении влияния различных глинистых материалов на прочность и выщелачивание радиоцезия из цементных матриц использовали модельный раствор доупаренного кубового остатка АЭС с реактором РБМК следующего состава, г/дм³: NaNO₃ 600.0, Na₂C₂O₄ 20.0, NaOH 4.0; общее солесодержание 45.2 мас%. Основным компонентом матриц служил портландцемент марки М500. В качестве армирующей (упрочняющей) добавки использовали хризотил-асбест, в качестве сорбирующей Cs добавки – природную глину и глину, обогащенную монтмориллонитом. Для сравнения в аналогичных условиях для получения цементных компаундов использовали бентонит Саригюхского месторождения (Армения) в искусственно натриевой форме.

После окончания отверждения (через 60 сут) образцы представляли собой цилиндры объемом 50 см³, площадь геометрической поверхности 120 см², удельная активность компаунда по ^{137}Cs $4.1 \cdot 10^3$ Бк/г. Содержание солей в отвержденном компаунде 24.4 мас%.

Важнейшими требованиями ГОСТа [8] к цементированным твердым радиоактивным отходам (ТРО) являются: прочность при двустороннем сжатии не



Зависимость количества вымытого ^{137}Cs (в % от исходной активности образца) от времени выщелачивания цементных компаундов, содержащих различные глинистые материалы. 1 – природная глина; 2 – глина, обогащенная монтмориллонитом; 3 – бентонит Саригюхского месторождения (Армения); 4 – гипотетический образец со скоростью выщелачивания $1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$.

ниже 5 МПа ($50 \text{ кгс}/\text{см}^2$), скорость выщелачивания ^{137}Cs на 7-е сутки (R_7) не выше $1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$.

На рисунке приведены зависимости количества вымытого ^{137}Cs (в % от исходной активности образца) от времени выщелачивания. Для сравнения пунктиром показана такая же зависимость для гипотетического образца с аналогичной геометрией и удельной активностью, имеющего постоянную скорость выщелачивания, равную $1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$. Из приведенных кривых выщелачивания ^{137}Cs видно, что по удерживающей способности в портландцементных матрицах изученные глинистые материалы располагаются в следующем ряду: природная глина > глина, обогащенная монтмориллонитом > бентонит Саригюхского месторождения (Армения). Рассчитанные из кривых выщелачивания значения скорости выщелачива-

ния [R , $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$] ^{137}Cs из полученных цементных компаундов приведены ниже.

Без добавки	$3.8 \cdot 10^{-3}$
Природная глина	$2.4 \cdot 10^{-4}$
Глина, обогащенная монтмориллонитом	$7.1 \cdot 10^{-4}$
Саригюхская глина	$7.4 \cdot 10^{-4}$

Представленные результаты показывают, что использование всех исследованных глинистых материалов приводит к значительному снижению выщелачивания радиоцезия из отвержденных цементных компаундов. Наиболее эффективной сорбирующей добавкой является природная глина. Прочность отвержденных компаундов с использованием всех исследованных глинистых материалов составила 55–65 $\text{кгс}/\text{см}^2$, т.е. выше требований ГОСТ.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов N 16.740.11.0340 и 16.740.11.0168.

Список литературы

- [1] Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 366 с.
- [2] Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
- [3] ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.
- [4] Милютин В. В., Гелис В. М. // ЖПХ. 1994. Т. 67, N 11. С. 1776–1779.
- [5] Химия актиноидов: В 3 т.: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1991. Т. 1. 525 с.
- [6] Химия актиноидов: В 3 т.: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. М.: Мир, 1999. Т. 3. 647 с.
- [7] Захарова К. П., Химченко О. М., Суханов Л. П. и др. // Атом. энергия. 2007. Т. 103, N 5. С. 309–314.
- [8] ГОСТ Р 51883–2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования.