ISSN 0002-306X. Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. 2009. Т. LXII, № 3.

УДК 66.081:547.625. 547.97 МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

М.А. СИРАКАНЯН, Г.Ц. ВАРДЕРЕСЯН, Н. К. ГАСПАРЯН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

Проведено комплексное изучение сорбции ионов цезия на Co, Cu, Ni- ферроцианид модифицированных вспученных перлитах. Изучена динамика сорбции в статическом режиме. Показана высокая эффективность Cu-ферроцианид модифицированного перлита в сорбции этого радионуклида. Изучено влияние различных факторов на процесс сорбции. Исследована возможность локализации радионуклидов в сточных малоактивных водах ААЭС.

Ключевые слова: вспученный перлит, ферроцианид, сорбция, цезий.

Бурное развитие атомной энергетики вызывает накопление значительных количеств радиоактивных веществ, преимущественно в виде жидких отходов. Однако 30% от общего количества сточных вод АЭС составляют низкоактивные воды спецпрачечных, уровень радиоактивности которых на один-два порядка превышает санитарные нормы [1]. В АЭС спецпрачечные воды перед переработкой обычно объединяют с другими жидкими радиоактивными отходами, например, с душевыми [2]. Их суммарная активность и объем достигают больших величин, что определяет актуальность разработки эффективных сорбционных методов очистки от наиболее радиотоксичных долгоживущих нуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr. Применение органических смол для этой цели неэффективно ввиду засоленности (более 1...2 *г/л*) и присутствия поверхностно-активных и моющих веществ [2-4], попадающих в отходы из спецпрачечных. Для решения проблемы дезактивации таких отходов могут использоваться неорганические селективные сорбенты как природного [5], так и искусственного происхождения [3,6,7]. Наибольшее внимание исследователей привлекают синтетические неорганические сорбенты типа фосфатов и ферроцианидов (ФЦ) металлов ввиду их высокой селективности к долгоживущим радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr [6,7].

Однако традиционный гелевый метод синтеза указанных соединений не обеспечивает получения сорбентов в виде геометрически правильных, механически прочных сферических гранул, что затрудняет их использование для очистки сточных вод.

Одним из путей решения проблемы повышения эффективности использования ферроцианидных сорбентов является изготовление композиционных сорбционных материалов.

Ранее применялось осаждение ферроцианидов на пористых носителях, например силикагеля [2], синтетических ионообменных смолах [3,4], гранулирование с добавками цемента [5]. Однако во всех предложенных композициях содержание активного компонента остается сравнительно низким, что приводит к невысоким значениям удельной сорбционной емкости, а в ряде случаев - к ухудшению сорбционно-кинетических свойств полученных материалов.

Весьма перспективным является, с нашей точки зрения, вспученный перлит (ВП), модифицированный путем нанесения на его внутреннюю поверхность химических сорбентов, в частности ферроцианидов переходных металлов, обладающих высокой селективностью по отношению к ионам цезия. Отличительная особенность этих сорбентов – высокая плавучесть, химическая и радиационно-химическая устойчивость [6-8]. Кроме того, значительные сорбционные свойства ВП дополняются еще одним уникальным свойством – способностью необратимо поглощать радионуклиды.

В настоящей статье представлены сравнительные исследования сорбции ионов цезия на ВП, модифицированном ферроцианидами меди, кобальта и никеля. Конечной целью является использование этих композиционных сорбентов для дезактивации низкоактивных сточных вод АЭС РА.

Задача весьма актуальна, т.к. применение ВП в качестве матрицы обеспечивает не только технические преимущества, но и является эффективным экологическим решением с использованием местного, дешевого сорбента.

Экспериментальная часть. Модифицирование ВП осуществляли по известной методике путем последовательного ионообменного закрепления на поверхности матрицы ферроцианидного аниона, а затем катионов металлов (Ca, Ni, Co) с образованием композиционного ферроцианидного сорбента.

Исследования проводили в статических условиях из модельных растворов цезия. Для анализа статики межфазного распределения навески сорбентов в количестве один грамм приводили в контакт с раствором при заданных значениях pH, которые корректировали добавлением 1 *моль/л* растворов NaOH или HCl. Массовое соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:100. По достижении равновесия раствор отделяли от сорбента, а по результатам анализа фильтра рассчитывали количество поглощенного цезия в массовых процентах от исходного.

Зависимость степени извлечения миллиграммовых количеств цезия от времени разными обменниками показана на рис.1.

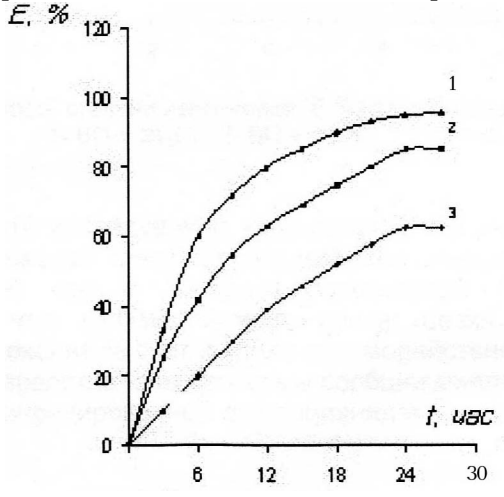

Рис.1. Зависимость степени извлечения цезия от времени на ВП, модифицированных ферроцианидами меди (1), никеля (2), кобальта (3)
(объем модельного раствора 100 *мл*, pH=7,3 , t= 22^{0}C)

Анализ этих кривых показывает, что сорбент на основе ферроцианида меди отличается хорошей кинетикой сорбции. Так, этот сорбент за шесть часов поглощает примерно 60% Cs, а через 24 часа степень извлечения составляет примерно 95,5%.

Эффективность сорбции зависит и от времени перемешивания; уже через 10 часов поглощение составляет примерно 80%. Эти результаты указывают на диффузионный характер процесса, и, скорее всего, кинетика сорбции определяется диффузией ионов в пленке.

Сорбционная активность синтезированных сорбентов по отношению к катиону цезия существенно зависит от pH исходного раствора.

Многочисленные эксперименты показали, что композиционные ионообменники на основе ферроцианидов эффективно поглощают Cs из растворов различного состава в широком интервале pH в статическом режиме. При этом предполагалось, что в условиях низкого значения pH раствора, т.е. в присутствии высоких концентраций ионов водорода, должно происходить вытеснение ионов цезия с поверхности сорбента, и наоборот, при нейтральных и слабощелочных условиях должно происходить максимальное связывание.

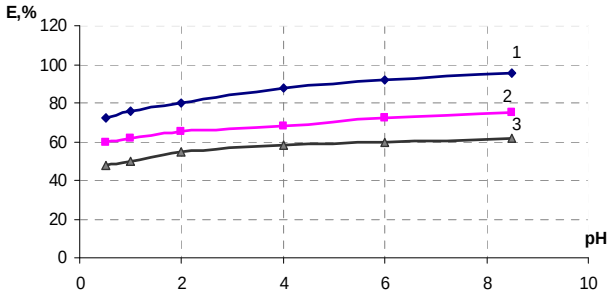

Рис. 2. Зависимость степени извлечения (E,%) от pH модельного раствора цезия:
1- ВП + ФЦСu; 2- ВП + ФЦNi; 3 - ВП + ФЦСo

В результате исследований установлено, что емкость композиционного сорбента, содержащего ферроцианид меди, по отношению к цезию в области pH 9…10 более чем в 1,2 раза повышается. Последние результаты подтверждают, что взаимодействие ионов цезия с синтезированными сорбентами происходит за счет ионного взаимодействия.

На рис.3 представлены изотермы сорбции миллиграммовых количеств цезия на ВП, модифицированных ферроцианидами меди, никеля и кобальта.

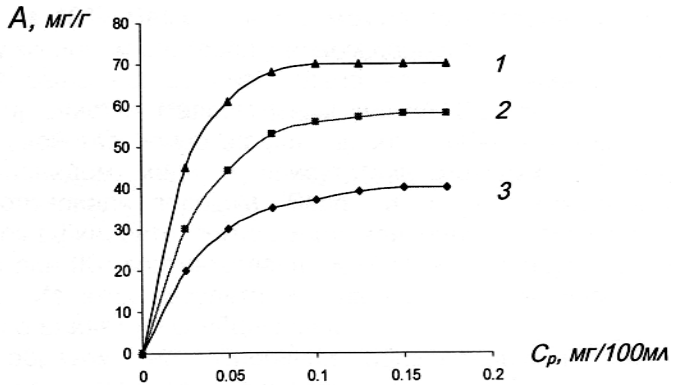

Рис. 3. Изотермы сорбции цезия с ВП, модифицированными ферроцианидами меди (II), никеля(II), кобальта(III) (объем раствора 100 *мл*, pH=7,3 , t=22ºC)

Как видно из полученных результатов, на всех изотермах отмечается резкий подъем в области малых концентраций цезия и предел насыщения, который позволяет оценить статическую емкость сорбентов в выбранных условиях. Статическая емкость сорбентов по цезию менялась от нескольких миллиграммов до 60…70 *мг/г* модифицированных ВП. Наиболее высокой степенью сорбции обладают образцы на основе ферроцианидов меди и никеля, их емкость по цезию значительно выше, чем в случае сорбента на основе ферроцианида кобальта.

Из экспериментальных данных рассчитаны также коэффициенты распределения катионов цезия, которые представлены в табл.1.

Таблица 1

Коэффициенты распределения (K_d) и степень извлечения (E) иона цезия на разных сорбентах

Сорбент	K_d, *мл/г*	E, %
ВП + ферроцианид кобальта	$1{,}33 \cdot 10^3$	62,5
ВП + ферроцианид меди	$1{,}45 \cdot 10^3$	95,5
ВП + ферроцианид никеля	$1{,}36 \cdot 10^3$	85,0

Из представленных данных видно, что коэффициенты распределения цезия на разных модифицированных сорбентах не различаются, несмотря на то, что обмен между ионами цезия и ионами Me (II) сорбента протекает с разными скоростями.

Изучена сорбционная способность сорбентов в солевых системах, в частности, в растворе хлорида аммония. Установлено, что с увеличением концентрации электролита наблюдается снижение величины коэффициента распределения K_d. При содержании в системе хлорида аммония концентраций 50…100 *мг/л* степень извлечения цезия на вышеуказанном сорбенте уменьшается на 10%. Селективность можно рассматривать как конкурентную борьбу между катионом раствора и ионом сорбента.

Так как была поставлена задача использования модифицированных сорбентов для очистки малоактивных вод ААЭС, то исследовалось также сорбционное свойство более эффективного сорбента – ВП, модифицированного ферроцианидом меди в присутствии моющих средств. В качестве такового использовали порошки “Барф” и “Бинго” в количестве 100 *мг/л*. Отношение коэффициента поглощения при наличии моющих средств (K_2) и при их отсутствии K_1 - соответственно K_2/K_1=0,99 в присутствии “Барфа” и 0,85 - для “Бинго”. Из этих результатов следует, что наличие в растворе ПАВ существенно не влияет на сорбцию цезия.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при контакте гранул ВП, модифицированного ферроцианидами переходных металлов, в частности меди, никеля и кобальта, происходит переход радиоцезия в гранулы. Во времени идет направленная диффузионно-фильтрационная миграция радиоцезия с поглощением на гранулах перлита.

Полученные данные позволяют предположить, что ВП, модифицированный ферроцианидом меди, обладая хорошими сорбционными параметрами и высокой физико-химической устойчивостью, весьма технологичен и может использоваться для очистки и захоронения радиоактивных отходов.

Результаты исследования опробованы на сточных трапных водах ААЭС на укрупненной установке по следующей схеме (рис.4). Модифицированный вспученный перлит загружали в подготовленную сетчатую корзину.

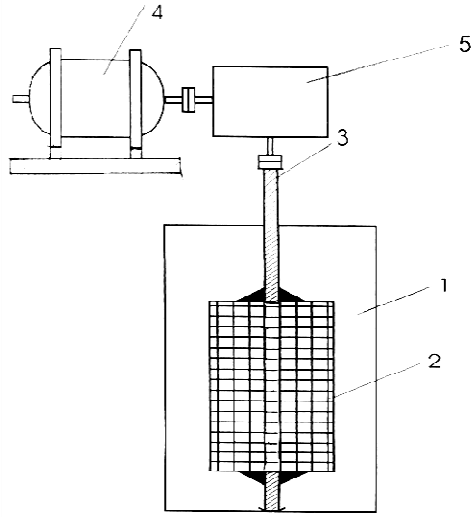

Рис. 4. Схема установки очистки сточных вод: 1 - емкость, 2- наполненная сорбентом сетчатая корзина, 3-стержень,4- двигатель, 5-регулятор скорости

Исследуемые воды объемами 30 *л* различных активностей и различного химического состава контактировали в статических условиях с модифицированным ВП. Вращение корзины с 100 *г* сорбентом проводили со скоростью 60 *об/мин*. Селективность извлечения контролировали через каждые 3 часа путем измерения активности воды относительно исходных данных. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и в виде кривых на рис.5.

Общий коэффициент очистки определяется по формуле

$$K_{оч.общ}=A_{i,\ исх}/\ A_{i,\ очищ},$$

где $A_{i,\ исх}$ – активность і-го радионуклида в исходной загрязненной воде; $A_{i,\ очищ}$– активность і-го радионуклида в очищенной воде.

Таблица 2

Результаты спектрометрических анализов малоактивных вод ААЭС сорбционным методом

Номер образца	Химический состав исследуемых вод	Селективная активность в исходных растворах ^{137}Cs, *Бк/л*	Селективная активность ^{137}Cs после очистки, *Бк/л*	Степень очистки, %	Коэф. очистки
1	ρ = 1 *г/см³;* NH_4^+- 35,0 *мг/л;* BO_3^{3-} - 3,7 *г/л;* Cl^- - 220 *г/л;* солесод.-1,9 *г/л;* pH = 10,2	22600	580	97,5	$0,39\cdot10^2$
2	ρ =1,2 *г/см³;* NH_4^+ - 20 *мг/л;* BO_3^{3-} - 4,6 *г/л;* Cl^-- 45 *мг/л;* солесод.-0,12 *г/л;* pH = 10,1	12650	960	92,4	$0,13\cdot10^2$
3	ρ =1,0 *г/см³;* NH_4^+- 28 *мг/л;* BO_3^{3-} - 2,4 *г/л;* Cl^- - 32,0 *мг/л;* солесод.-0,29 *г/л;* pH = 10,9.	19800	1100	94,4	$0,18\cdot10^2$
4	ρ =1,1 *г/см³;* NH_4^+- 7,8 *мг/л;* BO_3^{3-} - 2,4 *г/л;* Cl^- - 24 *мг/л;* солесод.-0,28 *г/л;* pH = 9,9	22000	следы	99,8	-
5	ρ =1,2 *г/см³;* NH_4^+ - 10,5 *мг/л;* BO_3^{3-} - 3,2 *г/л;* Cl^- - 40 *мг/л;* солесод.-0,18 *г/л;* pH = 10,0	22500	следы	99,8	-

На рис. 5 представлены кривые изменения активностей различных сточных вод ААЭС.

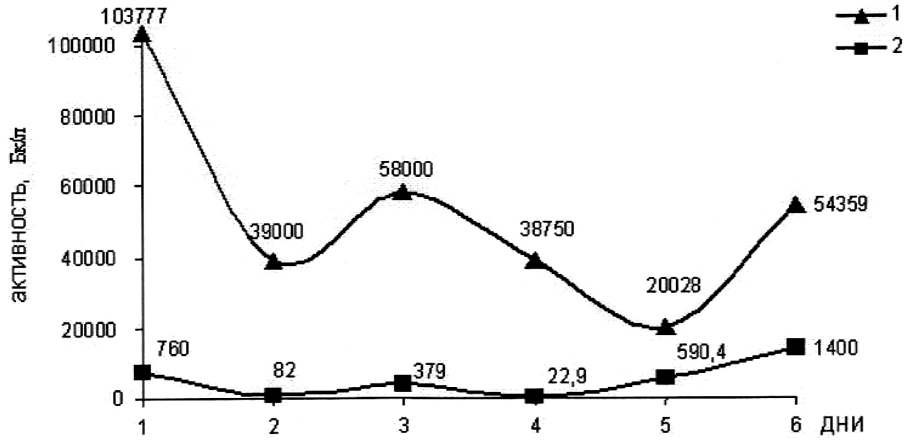

Рис. 5. Изменение активности различных сточных вод ААЭС на вспученном перлите, модифицированном ферроцианидом меди:
1- активность исходных сточных вод, 2- активность сточных вод после дезактивации

Выводы. Композиционный материал на основе ВП, модифицированного ферроцианидом меди, можно рассматривать как достаточно перспективный в решении проблем обращения с жидкими радиоактивными отходами низких уровней загрязнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Павлик О., Фридрих В., Рети Д.** Исследование обезвреживания жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов и дезактивации загрязненных поверх-ностей// Материалы IV научн. тех. конф. СЭВ (Москва, 22-23 дек., 1976). – М.:Атомиздат, 1978.- Вып. 1.- С. 45.
2. **Барановский В.И.** и др. // Радиохимия. -1967.- 6,698.
3. **Казаков Е.В., Карпова И.Ф.** // Вести ЛГУ. -1967. – 22,151.
4. **Покровский С.С.** и др. Тезисы докладов совещания по экстракции и сорбции редких щелочных металлов.- Новосибирск, 1976.- С. 32.
5. **Рогинский С.З.** и др. // Радиохимия. 1960. - 2,438.
6. **Suss M.** // Radiochim Acta.- 1981.-Vol. 29, N1-12.- P. 33-40.
7. **Lee E.F.T., Stree M.** // J. Chem Technol. Biotechnol. -1982.- Vol A 33, N7. - P. 333-338.
8. **Данилин Л.Д., Дрожжин В.С.** // Радиохимия.- 2007.- Т. 49, N 3.- С. 283-286.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 07.02.2009.

Մ.Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Գ.Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ն.Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՓՔԵՑՎԱԾ ՊԵՌԼԻՏԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՌԱԴԻՈՆՈՒԿԼԻԴՆԵՐԻՑ ԱՊԱԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՈՒՄ

Իրականացվել է փքեցված պեռլիտի պղնձի, նիկելի և կոբալտի ֆերոցիանիդներով մոդիֆիկացված սորբենտներով կայուն ցեզիումի նկատմամբ սորբցիոն հատկությունների համալիր ուսումնասիրություն: Սորբման գործընթացն իրականացվել է ստատիկական պայմաններում: Հաստատվել է սորբման գործընթացի վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունը: Որոշվել է, որ փքուն պեռլիտը՝ մոդիֆիկացված Cu-ֆերոցիանիդով կոմպոզիցիոն սորբենտը, այդ նուկլիդի նկատմամբ ցուցաբերում է առավել մեծ սորբային հատկություն: Սինթեզված մոդիֆիկացված սորբենտները փորձարկվել են ՀԱԷԿ-ի ցածր ակտիվությամբ հոսքային ջրերի ապաակտիվացման գործընթացում:

Առանցքային բառեր. փքեցված պեռլիտ (ՓՊ), ֆերոցիանիդ (ՖՑ), սորբում, ցեզիում:

M.A. SIRAKANYAN, G.C. VARDERESYAN, N.K. GASPARYAN.

MODIFIED SINTERED PERLITE APPLICATION FOR THE RADIONUCLIDE LOCALIZATION

The sorption of cesium ions on Co, Cu, Ni-ferrocianide sintered perlite is investigated. The sorption dynamics in steady-state regime is studied. As it was shown, modified Cu- ferrocianide is an effective radionuclide trapper. The impact of various factors on the rate of sorbtion is investigated. The possible radionuclide localization in sewing waters of Armenian Nuclear Power Station is shown.

Keywords: sintered perlite (SP), ferrocianide (FC), sorption, cesium.