

УДК 546.621.631

Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова, О.В.Черемисина, М.В.Иванов
Санкт-Петербургский горный институт (технический университет)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ 5-го КВАРТАЛА ВАСИЛЬЕВСКОГО ОСТРОВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТРОНЦИЕМ-90

С целью расчета параметров очистки грунтов от ^{90}Sr изучена изотерма обмена катионов Sr^{2+} на катионы железа (III) между кембрийской глиной и водным раствором с $\text{pH} = 3$. Изотермы совместной адсорбции катионов в совместном присутствии описываются уравнением Ленгмюра. По значениям констант Ленгмюра вычислены константа и энергия Гиббса ионного обмена, равные соответственно 15 и $-6,7$ кДж/моль. Эти значения совпадают с вычисленными на основе индивидуальных изотерм адсорбции катионов Sr^{2+} и Fe (III) на глине. Согласно полученным константам, возможна дезактивация грунтов от загрязнения ^{90}Sr путем ионообменного промывания растворами солей железа (III), что подтверждают натурные исследования в 5-м квартале Васильевского острова. Проведенная технико-экономическая оценка дезактивации 5-го квартала показывает, что промывная очистка даст экономический эффект около 150 млн руб. по сравнению с вывозом и захоронением грунта.

In order to calculate the parameters of soil decontamination from ^{90}Sr the isotherm of cation Sr^{2+} – cation Fe^{3+} interchange between Cambrian clay and water solution with $\text{pH} = 3$ has been studied. Isotherms of simultaneous cation adsorption were described by the Langmuir equation. On the basis of the Langmuir equation constants the Gibbs constant and energy for ion exchange were calculated as equal to 15 and $-6,7$ kJ/mol. The results coincided with those calculated for individual isotherms of cation adsorption for clay. According to the constants obtained, soil decontamination from ^{90}Sr was found to be possible by means of

ion exchange cleaning with solutions of ferrous salts (III), which was proved by field studies in residential area No 5 of Vasilievskiy Ostrov (St. Basil Island). A technical and economic assessment that had been carried out showed that economic capacity of the proposed method could be estimated at 150 mil rubles as compared with the removal and burial of soil.

Согласно проведенной оценке, объем загрязненных ^{90}Sr грунтов до уровня $4 \cdot 10^{-6}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$ Ки/кг в 5-м квартале Васильевского острова составляет около 5200 м^3 . Грунт с меньшим загрязнением можно разбавлять до норм чистым грунтом. Вывоз и захоронение данного объема грунта стоит 165 млн руб. Кроме того, ограничены и емкости могильников. Поэтому актуально исследование возможности дезактивации грунта путем промывки раствором, содержащим катионы Fe (III) с высокой вытеснительной способностью. Предварительные исследования показали, что ^{90}Sr преимущественно фиксирован на глине. Была получена изотерма обмена катионов Sr^{2+} на катионы Fe (III) между водным раствором их хло-

ридов с $\text{pH} = 3$ и кембрийской голубой глиной состава $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}](\text{OH}, \text{F})_4$. Величину адсорбции определяли в статических условиях при $V/m = 10 \text{ мл/г}$ по разности концентраций исходного и равновесного растворов. Глину предварительно обрабатывали 1 М соляной кислотой и промывали водой до $\text{pH} = 3$, затем доводили до воздушно-сухого состояния. Содержание стронция и железа определяли по интенсивностям полос поглощения комплексов с нитрохромазо при длине волны $\lambda = 650 \text{ нм}$ и с тиоцианатом при $\lambda = 480 \text{ нм}$. Полученная изотерма ионного обмена приведена на рис.1.

Были построены изотермы адсорбции Sr^{2+} в присутствии Fe (III) (рис.2), аналогичная изотерма адсорбции Fe (III) в присутствии

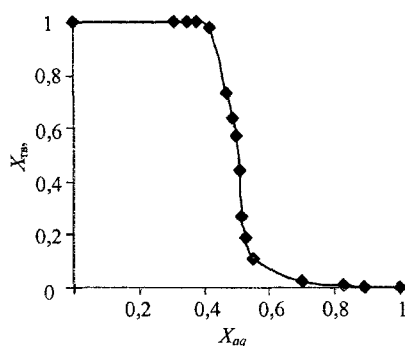


Рис.1. Изотерма обмена катионов Sr^{2+} и Fe (III)

X_{tr} и X_{aq} – эквивалентные доли стронция в растворе и в твердой фазе

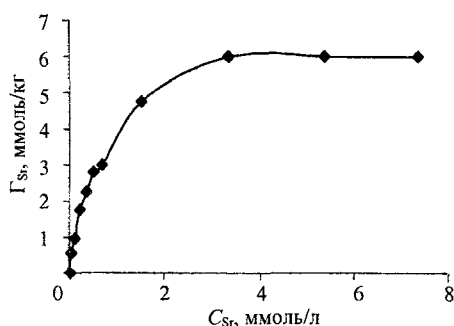


Рис.2. Изотерма адсорбции Sr^{2+} в присутствии Fe (III)

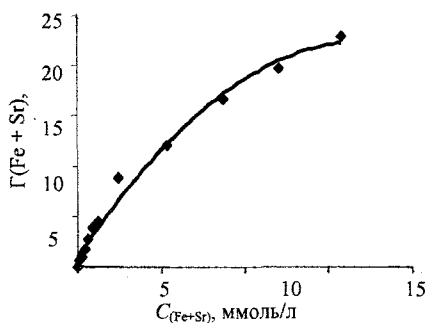


Рис.3. Изотерма совместной адсорбции Sr^{2+} и Fe (III)

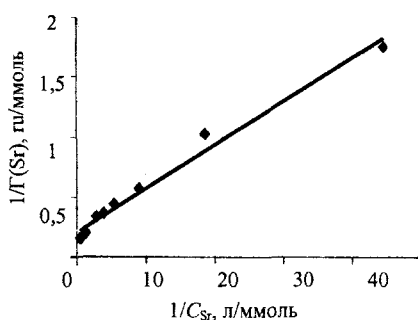


Рис.4. Линейная форма изотермы адсорбции Sr^{2+}

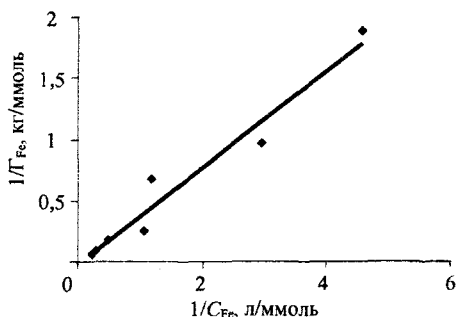


Рис.5. Линейная форма изотермы адсорбции Fe(III)

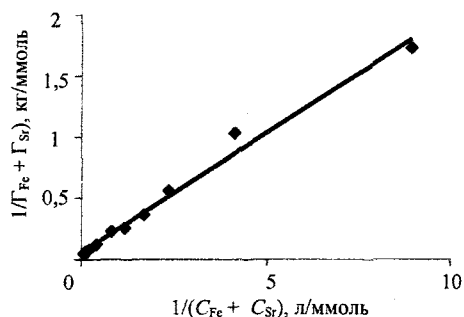


Рис.6. Линейная форма изотермы адсорбции Sr²⁺ и Fe(III)

Sr²⁺ и изотерма совместной адсорбции Fe (III) и Sr²⁺ (рис.3). Эти изотермы хорошо описывает уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C},$$

где Γ – адсорбция, моль/кг; C – концентрация, моль/л; Γ_{∞} – предельная адсорбция, моль/кг; K – константа обменной адсорбции Ленгмюра.

Таблица 1

Значения предельной адсорбции и констант Ленгмюра катионов стронция и железа

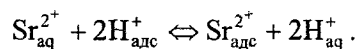
Катион	Γ_{∞} , ммоль/кг	K_l
Sr ²⁺	8 (рис.4)/34	1140/294
Fe (III)	25 (рис.5)/26	130/731
Sr ²⁺ + Fe (III)	33 (рис.6)/–	140/–

Примечание. В числителе и знаменателе – соответственно при совместной и отдельной адсорбции катионов.

Из сравнения рассчитанных значений предельной адсорбции и констант Ленгмюра с полученными ранее значениями из изотерм адсорбции индивидуальных катионов* (табл.1) следует, что наблюдается хорошее соответствие молярной емкости глины и ем-

кости глины по железу при совместной и отдельной адсорбции. Предельная адсорбция Sr²⁺ в присутствии железа снизилась. Сумма значений предельной адсорбции Sr²⁺ и Fe (III), полученных из графиков (рис.4 и 5), совпадает с предельной адсорбцией суммы катионов (рис.6). В совместной адсорбции константа Ленгмюра для Sr²⁺ выросла, а для Fe (III) уменьшилась, так как железо при pH=3 на 77,6% находится в форме Fe(OH)²⁺, и адсорбция однозарядных катионов подавляется.

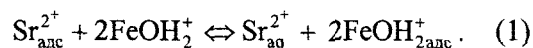
При отсутствии железа адсорбция Sr²⁺ протекает по уравнению



Согласно закону действующих масс $K = D_{\text{Sr}^{2+}} / D_{\text{H}^{+}}^2$.

Тогда при отдельной адсорбции $D_{\text{H}^{+}} = \sqrt{D_{\text{Sr}^{2+}} / K_{\text{Sr}}} = \sqrt{10 / 294} = 0,18$. Значения K_{Sr} и $D_{\text{Sr}^{2+}}$ определены ранее*. В присутствии железа $D_{\text{Sr}^{2+}} = K_{\text{Sr}} D_{\text{H}^{+}}^2 = 1140 \cdot 0,182 = 37$.

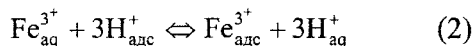
Вытеснение стронция с поверхности глины катионами железа в основном (на 77,6%) протекает по реакции



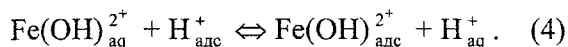
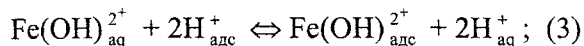
Константа ионного обмена $K_{\text{обм}} = D_{\text{Fe(OH)}_2^{+}}^2 / D_{\text{Sr}^{2+}} = 15$, где $D_{\text{Fe(OH)}_2^{+}} = K_{\text{Fe}} D_{\text{H}^{+}} =$

* Там же.

$= 130 \cdot 0,18 = 23,4$. Соответственно энергия Гиббса ионного обмена по реакции (1) равна $-6,7$ кДж/моль. Полученные данные необходимо сопоставить с результатами изучения раздельной адсорбции стронция и железа на глине*. Реакция



описывает ионный обмен неудовлетворительно, так как $K_2^{**} = D_{\text{Fe}^{3+}} / D_{\text{H}^+}^3 = 27 / 0,18^3 = 4630$, что не соответствует величине $K_{\text{Fe}} = 731$, рассчитанной по изотерме раздельной адсорбции. Необходимо учесть адсорбцию железа в форме гидросококомплексов, которые при данном pH являются преобладающей формой железа в растворе. Примем во внимание уравнения



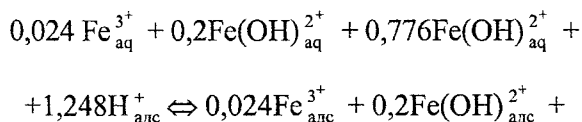
Процесс адсорбции железа будет описываться суммой уравнений (2)-(4) с коэффициентами m , n и p . Вычислим эти коэффициенты:

$$\frac{n}{m} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}]}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{K_{h1}}{[\text{H}^+]}, \quad \frac{p}{n} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+]}{\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}} = \frac{K_{h2}}{[\text{H}^+]},$$

$$m + n + p = 1,$$

где K_{h1} и K_{h2} – константы гидролиза катионов железа, $K_{h1} = 6,74 \cdot 10^{-3}$ и $K_{h2} = 3,09 \cdot 10^{-3}$ ***.

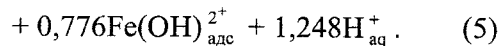
Концентрацию катионов гидроксония вычислим по измеренному значению pH = 3,1 и получим $m = 0,024$, $n = 0,20$ и $p = 0,776$. Суммарное уравнение процесса адсорбции имеет вид:



* Там же (см. с.28).

** Здесь и далее нижний индекс константы соответствует номеру реакции. Этот же принцип принят при индексации энергии Гиббса.

*** Термические константы веществ: Справочник / Ред. В.П.Глушко М.: Изд-во АН СССР, 1972. Т.6.



Энергию Гиббса реакции (5) найдем по константе Ленгмюра: $\Delta_5 G_{298}^0 = -RT \ln K = -RT \ln 731 = -16,35$ кДж/моль. Константы равновесий реакций (2)-(4)

$$\Delta_5 G_{298}^0 = m \Delta_2 G_{298}^0 + n \Delta_3 G_{298}^0 + p \Delta_4 G_{298}^0.$$

Тогда $K_5 = K_2^m K_3^n K_4^p$. Так как $K_2 = 4630$ и $K_4 = 731$, получим

$$K_3^{0,2} K_4^{0,776} = 597. \quad (6)$$

Согласно закону действующих масс

$$K_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}] D_{\text{H}^+}^2}; \quad (7)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}] D_{\text{H}^+}}; \quad (8)$$

$$D_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+]}{C}. \quad (9)$$

В формуле (8) вкладом в величину адсорбции ионов Fe^{3+} можно пренебречь. Решая систему уравнений (7)-(9), найдем

$$K_4 = \frac{D_{\text{Fe}} C - [\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+] D_{\text{H}^+}} =$$

$$= \frac{D_{\text{Fe}} C - K_4 D_{\text{H}^+}^2 [\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+] D_{\text{H}^+}}. \quad (10)$$

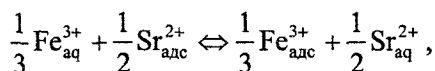
Подставим в уравнение (10) $D_{\text{Fe}} = 27$, $D_{\text{H}^+} = 0,18$, $[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^{2+}] = 0,2C$, $[\text{Fe}(\text{OH})_{\text{алс}}^+] = 0,776C$. Совместным решением уравнений (6) и (10) вычислим $K_3 = 3700$, $K_4 = 450$. Отсюда $\Delta_3 G_{298}^0 = -20,37$ кДж/моль и $\Delta_4 G_{298}^0 = -15,14$ кДж/моль. В соответствии со значением K_2 получим $\Delta_2 G_{298}^0 = -20,92$ кДж/моль. Определив термодинамические характеристики реакций (2) и (3), найдем энергии Гиббса образования адсорбированных катионов железа и сорбционных равновесий (табл.2).

Термодинамические характеристики адсорбции катионов железа на глине

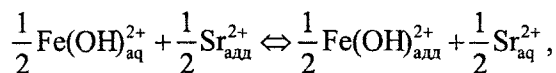
Равновесие	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Kat}_{\text{aq}}^{z+})$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Kat}_{\text{адс}}^{z+})$, кДж/моль	$\Delta_r G_{298}^0$		$K_{\text{равн}}$	$\sqrt{K_{\text{равн}}}$
			кДж/моль	кДж/экв		
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{адс}}^{3+}$	-4,52	-12,7	-8,2	-	27,3	
$\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^{2+}$	-229,37	-241,2	-11,9	-	121,6	
$\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{aq}}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2\text{адс}}^+$	-452,29	-463,2	-10,9	-	81,2	
$\text{Sr}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sr}_{\text{адс}}^{2+}$	-563,9	-569,6	-5,7	-	10	
$\text{H}_{\text{aq}}^+ \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}}^+$	0	4,25	4,25	-	0,18	
$\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} + 3\text{H}_{\text{адс}}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{адс}}^{3+} + 3\text{H}_{\text{aq}}^+$	-	-	-20,92	-7,0	4630	16,7
$\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+} + 2\text{H}_{\text{адс}}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^{2+} + 2\text{H}_{\text{aq}}^+$	-	-	-20,37	-10,2	3700	60,8
$\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+} + \text{H}_{\text{адс}}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^{2+} + \text{H}_{\text{aq}}^+$	-	-	-15,14	-15,14	450	450

Примечание. $\text{Kat}_{\text{aq}}^{z+}$ и $\text{Kat}_{\text{адс}}^{z+}$ – соответственно гидратированный и адсорбированный катионы; $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия.

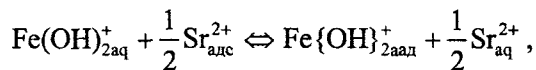
Вытеснение стронция с поверхности глины катионами железа описывается тремя сопряженными реакциями, для которых вычислим энергии Гиббса и константы обмена:



$$\Delta_{11}G_{298}^0 = 0,135 \text{ кДж/моль}; K_{11} = 0,95; \quad (11)$$



$$\Delta_{12}G_{298}^0 = -3,1 \text{ кДж/моль}; K_{12} = 3,5; \quad (12)$$



$$\Delta_{13}G_{298}^0 = -8,05 \text{ кДж/моль}; K_{13} = 26. \quad (13)$$

Энергия Гиббса для суммарной реакции ионного обмена со стронцием

$$\Delta_{\Sigma}G_{298}^0 = 0,024\Delta_{11}G_{298}^0 + 0,2\Delta_{12}G_{298}^0 + \Delta_{13}G_{298}^0 = -6,86 \text{ кДж/моль}.$$

Общая константа ионообменного равновесия равна 16, что полностью согласуется со значениями, полученными на основе изотермы ионного обмена. Можно сделать вывод, что при промывании грунта раствором соли железа (III) катионы стронция будут вытесняться в раствор. Полученные константы равновесий могут быть использованы для расчета объема промывного раствора и числа промывных циклов, необходимых для заданной степени дезактивации грунта.

Был выполнен технико-экономический расчет затрат на дезактивацию грунтов 5-го квартала Васильевского острова (табл.3 и 4). Суммарные расходы на реагенты составляют 3791424 руб., на оборудование 5037,4 тыс.руб. Расчет затрат на оборудование опирался на данные прайс-листов ОАО «Рузаевский химический завод», «Катайский насосный завод», «Екатеринбургский насосный завод», Бердичевский завод «Прогресс», компании ЛНТ.

Оценка затрат на химические реагенты

Реагент	Расход при кучном выщелачивании 4600 м ³ грунта, кг	Расход при конвективном выщелачивании 600 м ³ грунта, кг	Цена реагента, руб./кг	Затраты на реагент в количестве, необходимом для полной дезактивации участка, руб.
Железо хлорное 6-водное	34500	37500	8,64	622080
Кислота соляная (36 %)	69000	33000	11	1122000
Кислота азотная (58 %)	243800	37800	4,7	1323520
Едкий натр	46000	8250	11,5	623875
Сода кальцинированная	4600	3000	3,8	28880
Полиакриламид	23	30	9,6	509
Вода	6900 м ³	7500 м ³	4,9 руб./м ³	70560

Таблица 4

Расчет затрат на оборудование

Аппарат	Цена за единицу оборудования, тыс.руб.	Количество аппаратов	Общая стоимость, тыс. руб.
Реактор с мешалкой для приготовления дезактивирующего раствора (материал – 12Х18Н10Т)	651,2	2	1302,4
Реактор с мешалкой для конвективного выщелачивания (материал – 12Х18Н10Т)	651,2	1	651,2
Отстойник для осаждения гидроокиси железа	89	2	178
Фильтр-прессы рамные	750 (25 тыс.\$)	2	1500
Реактор для регенерации хлорного железа	100	1	100
Реактор для осаждения карбоната кальция (материал – углеродистая сталь)	148	2	296
Сушилка УТ 20	99,8 (3218 \$)	1	99,8
Печь для прокалики радиоактивного осадка	300 (10000 \$)	1	300
Насосы химические	40	9	360
Трубы, арматура (примерно 5 % стоимости от основного оборудования)	250	1	250

В ходе работ по дезактивации грунтов образуется 1820 кг твердых радиоактивных отходов, стоимость захоронения и доставки которых соответственно 29000 и 7700 руб., итого 36700 руб. Мощности, потребляемые аппаратурой, следующие: 3 кВт·ч на аппарат с мешалкой, 5,5 кВт·ч на насос, 3 кВт·ч на фильтр-пресс, 1,5 кВт·ч на отстойник, 2,2 кВт·ч на печь для прокалики, 1,5 кВт·ч на сушилку. Суммарное потребление электроэнергии 80,2 кВт·ч, а затраты на электроэнергию 33000 руб. Расходы на земляные работы оценены в 236000 руб. Зарплата персонала с начислениями 500000 руб. Расходы на дозиметрический контроль 100000 руб. Непредвиденные расходы приняты в размере 10 % от общей суммы, стоимость НИОКР и проекта – 20 % от общей суммы. Итого 12537 тыс.руб.

Вывоз и захоронение загрязненных грунтов на порядок дороже. Стоимость захоронения твердых радиоактивных отходов с НДС 29000 руб./м³, расходы на захоронение 5200 м³ загрязненного грунта 150800000 руб. Стоимость 1733 рейсов спецавтомобиля из Санкт-Петербурга в Сосновый Бор (3 м³ зараженного грунта за одну погрузку) составит при цене 35 руб./км и расстоянии 220 км 13344100 руб. Необходимо учесть также расходы на расфасовку грунта в мешки из спецпластика. Итого, расходы на вывоз и захоронение загрязненного грунта 165 млн руб., экономический эффект при использовании разработанной нами технологии дезактивации грунтов достигнет в 5-м квартале Васильевского острова 150 млн руб.