Д.Э.Чиркст, Т.Е.Литвинова, О.В.Черемисина,
М.И.Стрелецкая, М.В.Иванов, Н.А.Мироненкова
Санкт-Петербургский горный институт

УДК 546.621.631

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ОПЫТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ГРУНТОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДАМИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Экспериментально доказано, что адсорбция катионов Fe(3+) и Sr(2+) на кембрийской глине описывается изотермой Ленгмюра. Предельная адсорбция равна 0,026 и 0,034 моль/кг соответственно, емкость глины 73±5 мэкв/кг. Посадочные площадки катионов соответственно 38,0 и 28,6 Å^2, радиусы гидратированных катионов 348 и 302 пм. Последнее значение согласуется с радиусом по Стоксу 309 пм. Константы Ленгмюра равны соответственно 731 и 294, коэффициенты распределения между твердой и жидкой фазами при pH = 3,0÷3,5 составляют 27±4 и 10±1,8. Константа ионного обмена по реакции $\frac{1}{2}Sr^{2+}(s) + \frac{1}{3}Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow \frac{1}{2}Sr^{2+}(aq) + \frac{1}{3}Fe^{3+}(s)$ равна 0,95. Согласно полученным данным, возможна очистка грунтов от загрязнения стронцием-90 путем промывания раствором соли Fe(3+). Натурные испытания в 5-м квартале Васильевского острова г.Санкт-Петербурга подтвердили вывод. Исходная удельная радиоактивность грунта достигала до 1,07 10^{-4} Ки/кг При кучном выщелачивании получена степень очистки 60 %, в условиях конвективного выщелачивания 90 %. Предложена формула расчета условий получения заданной степени очистки.

The sorption of Fe(3+) and Sr(2+) on cambric clay is described by Lengmure isotherm. Limit sorption capacity is equal 0,026 mol/kg for Fe(3+) and 0,034 mol/kg for Sr(2+). Exchange capacity of clay is equal 73±5 meq/kg. Setting places of cations is equal 38,0 · 10^{-20} and 28,6 10^{-20} m^2 follows, radiuses of hydrated cations is 348 and 302 pcm. The last value is correlated with Stocks radius 309 pcm. Lengmure constants is equal 731 and 294 follows, distribution coefficients between aqueous solution and solid phase at pH = 3,0-3,5 is 27±4 and 10±1,8 follows. The constant of ion exchange for reaction $\frac{1}{2}Sr^{2+}(s)+\frac{1}{3}Fe^{3+}(aq)\leftrightarrow\frac{1}{2}Sr^{2+}(aq)+\frac{1}{3}Fe^{3+}(s)$ is 0,95. So decontamination of soils containing ^{90}Sr by Fe^{3+} aqueous solutions elution is possible and experimental dates were obtained for field testing of our technology on fifth block of Vasilewsky Island is showed it. During this field testing the start radioactivity degree was 1,07 10^{-4} c/kg. Decontamination degree in a bulk leaching conditions was 60 %, in convection leaching was 90 %. Also decontamination degree calculation equation was obtained.

Площадь радиоактивно загрязненных территорий в Российской Федерации превышает 50 тыс.км^2 Поэтому актуальной является разработка способов дезактивации грунтов. Изучение возможности очистки грунта путем ионообменного промывания раствором соли Fe^{3+} с большой вытеснительной способностью катионов включает исследование термодинамики ионного обмена в модельных системах в лаборатории и натурные испытания.

Предварительные исследования показали, что в соответствии со значениями коэффициентов распределения $D_{т/ж}$ катиона Sr^{2+} минералы располагаются в следующий ряд по увеличению сорбционной способности: олигоклаз, альбит, доломит, калиевый полевой шпат, каолинит, кембрийская голубая глина. В этом ряду на порядок уменьшаются $D_{т/ж}$, удельная поверхность и обменная емкость минералов. Поэтому основная часть ^{90}Sr фиксируется на глине. Были получены изотермы адсорбции Sr^{2+} и Fe^{3+} из растворов хлоридов на кембрийской голубой глине состава $K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}](OH, F)_4$ с удельной поверхностью $S_{уд}$ = 5,86 м^2/г, определенной по адсорбции метиленового голубого (рис.1). Величину адсорбции γ определяли в статических условиях при V/m = 10 мл/г по разности концентраций C исходного и равновесного растворов. Глину предварительно обрабатывали 1M соляной кислотой и промывали водой до pH = 3, затем доводили до воздушно-сухого состояния. Растворы $SrCl_2$ и $FeCl_3$ подкисляли до pH = 3. Содержание стронция и железа определяли по интенсивностям полос поглощения комплексов с нитрохромазо при 650 нм и с тиоцианатом при 480 нм соответственно.

При равновесном pH = 3,5±0,2 коэффициент распределения стронция между твердой и жидкой фазами равен 10±1,8 и 26,5±2,5 при pH = 7÷7,5. Вследствие увеличения pH растут степень диссоциации силанольных групп, отрицательный заряд поверхности и коэффициент распределения катионов. Коэффициент распределения Fe^{3+} при равновесном pH=3,1±0,3 равен 27±4.

Изотермы адсорбции могут быть описаны уравнением Ленгмюра, на что указы-

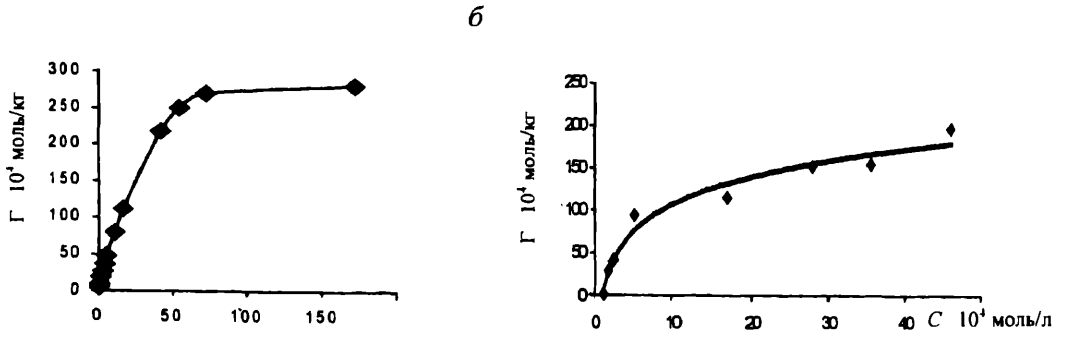


Рис.1. Изотермы адсорбции Sr^{2+} (а) и Fe^{3+} (б) на глине

вает линейная зависимость между обратными величинами адсорбции и концентрации согласно уравнению

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

Свободный член уравнения равен обратной величине предельной адсорбции Γ_∞, которая составляет 0,034 моль/кг для Sr^{2+} и 0,026 моль/кг для Fe^{3+} что согласуется с величинами Γ_∞ на изотермах адсорбции. Емкость глины 73±5 мэкв/кг. Посадочные площадки S_M катионов Sr^{2+} и Fe^{3+} рассчитанные по формуле $S_M = S_{уд}/(\Gamma_\infty N_A)$, равны соответственно 28,6 10^{-20} и 38,0 10^{-20} м^2, а радиусы гидратированных катионов Sr^{2+}_{aq} и Fe^{3+}_{aq} 302 и 348 пм. Первое значение совпадает с радиусом Sr^{2+}_{aq} по Стоксу, равным 309 пм. Константы K определены по угловым коэффициентам и равны 294 и 731 соответственно.

Можно заключить, что железо сорбируется в форме катионов Fe^{3+}, хотя в растворе оно находится в основном в виде гидроксокомплексов. Константа Ленгмюра описывает равновесие обмена с катионами гидроксония. По реакции

$$\frac{1}{2}Sr^{2+}(s) + \frac{1}{3}Fe^{3+}(aq) \leftrightarrow \frac{1}{2}Sr^{2+}(aq) + \frac{1}{3}Fe^{3+}(s)$$

константа ионного обмена

$$K_{об} = \frac{\sqrt[3]{D_{Fe}}}{\sqrt{D_{Sr}}} = \frac{\sqrt[3]{K_{Fe}}}{\sqrt{K_{Sr}}}.$$

Численные значения константы обмена 0,95 по отношению $D_{т/ж}$ и 0,53 по отношению констант Ленгмюра. Можно сделать вывод о возможности вытеснения ^{90}Sr с поверхности глинистых минералов катионами Fe^{3+}

Способ дезактивации грунта путем промывки раствором 0,05 M $FeCl_3$ с добавкой 0,02 M NH_4Cl в качестве носителя для ^{137}Cs был опробован на территории 5-го квартала Васильевского острова. Площадь загрязнения 3600 м^2, удельная радиоактивность по ^{90}Sr свыше 10^{-4} Ки/кг (свыше 4 млн распадов в секунду). Загрязнение ^{137}Cs составляет 10-15 % от содержания ^{90}Sr. Были опробованы два варианта опытной технологии: кучное и конвективное выщелачивание. Поскольку грунт содержал карбонаты, его предварительно нейтрализовали 0,5M азотной кислотой до pH = 3. Расход кислоты составлял 2,3 л/кг. Радиометрический анализ проводили по суммарному β-излучению при равновесии ^{90}Sr с ^{90}Y на установке малого фона. Отдельные результаты контролировали с помощью β-спектрометра. Проверяли также баланс радиоактивности в твердой и жидкой фазах.

Кучное выщелачивание проводили с пробой грунта массой 100 кг и исходной удельной активностью (8,93±0,09)·10^{-5} Ки/кг (рис.2). Степень очистки 60 %.

Конвективное выщелачивание проводили на двух параллельных пробах массой по 2 кг при периодическом перемешивании. Отработанный раствор ежедневно декантировали и заливали свежую порцию элюента. После шести промывных циклов степень очистки грунта достигла 90 % (рис.3).

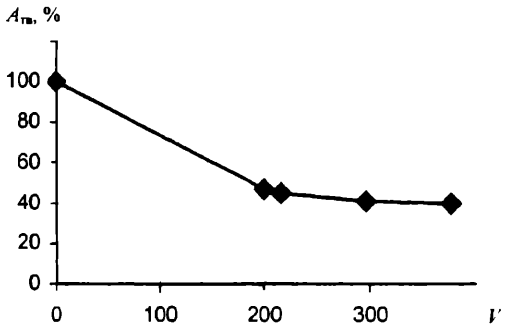


Рис.2. Зависимость удельной радиоактивности грунта $A_{тв}$ от объема промывного раствора V при кучном выщелачивании

Активность после n промывных циклов

$$A_n = \frac{A_0}{\left(1 + D_{ж/т}\frac{V_i}{m}\right)^n},$$

где A_0 – исходная удельная радиоактивность грунта, V_i – объем промывного раствора в одном цикле, m – масса грунта.

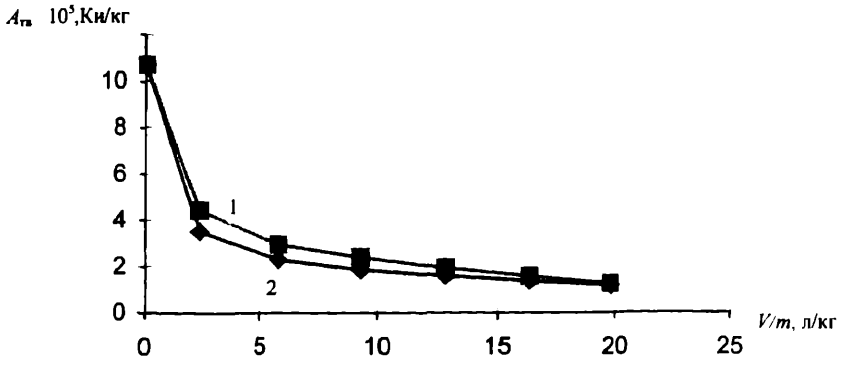


Рис.3. Зависимость удельной радиоактивности образцов 1 и 2 грунта от объема промывного раствора при конвективном выщелачивании.

Коэффициент распределения $D_{ж/т}$ катиона Sr^{2+} зависит от концентрации $FeCl_3$:

$[FeCl_3]$, M	0	0,02	0,03	0,04	0,05
$D_{ж/т}$	0,1	1,43	4,35	7,14	8,33

Конечный уровень радиоактивности A_n, ниже которого грунт уже не подпадает под категорию твердых радиоактивных отходов, принимают равным $2 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг.

Опытная технология включает следующие стадии:

- нейтрализацию грунта 0,5M азотной кислотой (V/m = 2,3);
- промывание грунта раствором 0,05M $FeCl_3$ и 0,02M NH_4Cl;
- нейтрализация стоков содой (стронций соосаждается с карбонатом кальция);
- отделение, сушка и прокаливание осадка, захоронение кека (Ca, Sr)O – Fe_2O_3.