

УДК 621.039:504

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2015 г. **Е.В. Ноговицына, А.В. Воронина, Н.Д. Бетенеков,
А.Ф. Никифоров**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург*

Ключевые слова: радиоактивно-загрязненные воды, жидкие радиоактивные отходы, реабилитация водоемов, сорбент, гидратированный диоксид титана, ферроцианид, ресурсные испытания, радиохимический анализ.



Е.В. Ноговицына

А.В. Воронина

Н.Д. Бетенеков

А.Ф. Никифоров

Проведены ресурсные испытания по очистке радиоактивно-загрязненных ^{137}Cs природных вод ферроцианидным сорбентом. Исследованы эксплуатационные характеристики сорбента в режиме длительного фильтроцикла. Проведена оценка применимости сорбента для выделения радионуклидов цезия в методиках радиохимического анализа природных вод. Установленный ресурс сорбента составил 120 тыс., возможный расчетный ресурс 400 тыс. колоночных объемов. Показана эффективность сорбента при проведении радиохимического анализа, выход цезия в концентрат при радиохимическом анализе водных сред составил $(0,97 \pm 0,02)$.

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации ядерных реакторов и переработке облученного ядерного топлива образуются жидкие радиоактивные отходы (контурные воды реактора, вода бассейнов выдержки отработавших тепловыделяющих сборок, водоемы-накопители ЖРО), основной вклад в удельную активность

которых вносят радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs [1, 2]. Несмотря на все принимаемые меры безопасности, возможно попадание радионуклидов в окружающую среду. Так, например, в работе [3] показано, что штатная деятельность ПО «Маяк» и авария в 1957 г. привели к загрязнению радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr обширных территорий. В зонах загрязнения глобальные уровни превышены до 32 раз, а на оси Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРСа) и более. Таким образом, в настоящее время требуется проведение мероприятий по дезактивации больших объемов природных вод, почв, донного грунта и других объектов. Подобные территории нуждаются в постоянном контроле уровня содержания радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr с целью принятия своевременных мер по предотвращению распространения загрязнения.

Переработка больших объемов низкоактивных жидких радиоактивных отходов, природных вод или питьевой воды должна быть организована по принципу непрерывного процесса. На практике это возможно реализовать, используя метод сорбции в динамических условиях или режим фронтальной хроматографии. Сорбенты, используемые в таких процессах, должны обладать достаточной механической устойчивостью для обеспечения длительных фильтроциклов, отсутствием слеживаемости и хорошими кинетическими характеристиками для достижения условий равновесной динамики.

Проблема поиска новых сорбционных материалов, обладающих комплексом необходимых свойств, остается актуальной в настоящее время. На кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ синтезирован сорбент Т-55, представляющий собой смешанный ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана. Предварительное исследование сорбента Т-55 показало, что он обладает высоким значением коэффициента распределения цезия, высокой сорбционной емкостью и хорошими кинетическими характеристиками [4, 5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ресурсные испытания по очистке радиоактивно-загрязненных природных вод проводили в хроматографической колонке, заполненной сорбентом Т-55. В колонку диаметром 2,8 мм засыпали 0,2 г сорбента Т-55 с гранулометрическим составом 0,2–0,4 мм. Высота слоя загрузки составляла 3 см. Методика проведения эксперимента предполагала чередование при пропускании через колонку меченых радионуклидами и немеченых проб растворов для снижения радиационной нагрузки на персонал при проведении длительных испытаний [6]. Для чего через колонку пропускали пробу меченой водопроводной воды объемом 50 см³ (в пробу вносили радиоактивный отметчик ^{137}Cs и стабильный изотоп цезия до концентрации 10⁻⁴ мг/л) со скоростью 35 к.о./час (к.о. – колоночные объемы). Затем через колонку

пропускали 1000 см³ немеченой водопроводной воды, после чего опять 50 см³ меченой воды. Поскольку в питьевой воде в естественных условиях присутствуют стабильные изотопы цезия, содержание которых по литературным источникам составляет 10⁻⁹–10⁻⁷ г/л [7], то при пропускании через колонку немеченой водопроводной воды насыщение сорбента цезием продолжается [8]. Такие чередования (циклы) повторяли до достижения «проскоковой» удельной активности воды. При использовании данной методики накопленная активность колонки может быть существенно снижена.

Величину проскока Π рассчитывали по формуле (1):

$$\Pi = 1 - S, \quad (1)$$

где S – степень извлечения радионуклида.

Степень извлечения рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{р}}}{I_{\text{исх}}} \quad (2)$$

где $I_{\text{исх}}$ – исходная скорость счета растворов, имп/мин;

$I_{\text{р}}$ – равновесная скорость счета растворов, имп/мин.

Радиометрирование проб проводили на радиометре УИ-38П1.

Исследование зависимости степени извлечения радионуклида ¹³⁷Cs сорбентом Т-55 от рН раствора проводили из водопроводной воды объемом $V = 50$ мл, меченой ¹³⁷Cs, с массой сорбента $m = 20$ мг. Концентрацию цезия в растворе 10⁻⁴ мг/л задавали раствором CsCl. Результаты эксперимента представляли в виде зависимости « S – рН».

Концентрирование радионуклида ¹³⁷Cs с целью определения выхода его в концентрат при проведении радиохимического анализа водных сред проводили из радиоактивно-загрязненной водопроводной воды. Сорбент Т-55 в количестве 2 г загружали в хроматографическую колонку с площадью сечения 0,3 см². Объем пробы предварительно отфильтрованной водопроводной воды составил 10 л. В пробу вносили аликвоту образцового радиоактивного раствора ¹³⁷Cs и с помощью перистальтического насоса пробу прокачивали со скоростью 100 мл/мин·см². Одновременно такой же объем образцового радиоактивного раствора ¹³⁷Cs вносили в измерительную кювету с навеской сорбента для приготовления эталонного источника. Общее время эксперимента составило около 5 часов.

После пропускания всего объема раствора через колонку сорбент из нее выгружали, после сушки перемешивали и пересыпали в измерительные кюветы для проведения спектрометрических измерений. Измерения проводили на γ -спектрометре со сцинтилляционным детектором Na-I(Tl) с колодцем $V = 10$ см³.

По результатам измерений определяли выход цезия в концентрат (B) по формуле

$$B = \frac{I_k}{I_э}, \quad (3)$$

где I_k – скорость счета концентрата (сорбента, выгруженного из колонки), имп/с;

$I_э$ – скорость счета эталона, имп/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ресурсные испытания сорбента Т-55 проводили в режиме фронтальной хроматографии, для которой предварительная оценка объема профильтрованной жидкости до заданной величины «проскоковой» концентрации может быть определена из коэффициента распределения K_d [9]. Удерживаемый объем во фронтально-хроматографическом процессе для условий равновесной динамики сорбции определяется уравнением

$$V_{mR} = V_m + K_d m_c, \quad (4)$$

где V_m – свободный объем колонки (объем, занятый в колонке подвижной фазой, в данном случае водной);

m_c – масса сорбента, г;

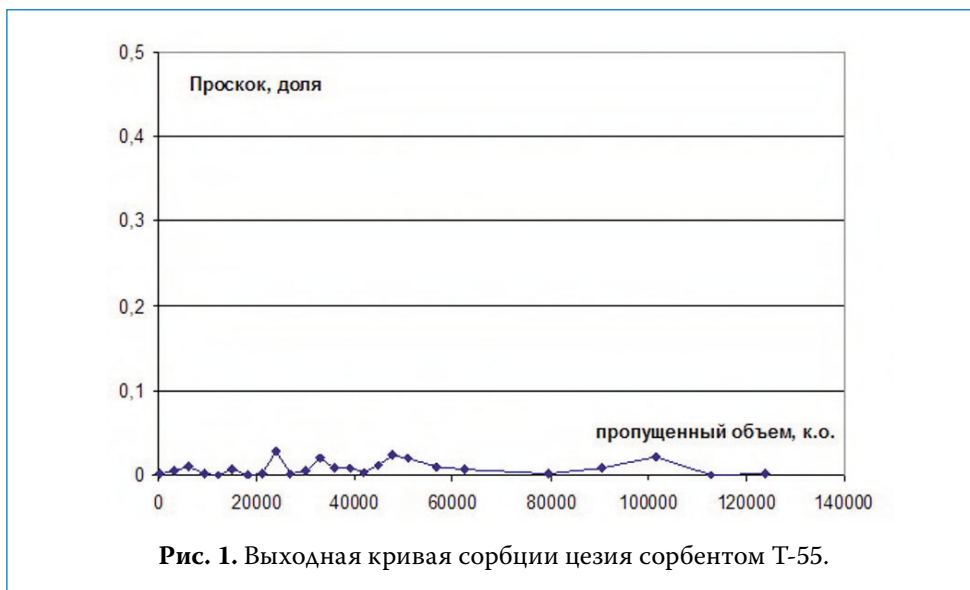
K_d – коэффициент распределения, мл/г.

Приблизительная оценка полного ресурса колонок показала, что указанное содержание цезия в водопроводной воде соответствует области выполнения закона Генри для сорбента Т-55, поэтому коэффициент распределения цезия в данной области не зависит от его концентрации в растворе и, согласно приведенному выше уравнению, удерживаемый в динамике объем также не должен зависеть от концентрации цезия для заданной величины загрузки сорбента m_c .

Рассчитанное по формуле (4) значение V_{mR} составило примерно 80 л, что в условиях эксперимента эквивалентно 400 тыс. к.о. Это значение вполне может быть принято в качестве достаточно реальной оценки тех объемов жидкости, которые необходимо пропускать через колонки, загруженные ферроцианидными сорбентами.

За время эксперимента через сорбент Т-55 пропущено чуть более 120 тыс. к.о. Выходная кривая сорбции цезия из радиоактивно-загрязненной водопроводной воды сорбентом Т-55 в условиях фронтальной хроматографии представлена на рис. 1.

Представленные на рис. 1 результаты показывают, что сорбционная емкость сорбента далеко не исчерпана, проскок цезия в фильтрат не превышал 4 %. Эксперимент был остановлен вследствие его большой продолжительности.



По окончании эксперимента сорбент был выгружен из колонки, на фильтр перенесены взвешенные в растворе частицы сорбента Т-55, активность фильтров и сорбентов измерена. Установлено, что сорбент обладает высокой прочностью (количество разрушенного сорбента Т-55 составило 0,7 %). Высокая прочность и близкий к нулевому проскок цезия при ресурсе 120 тыс. к.о. говорят о хороших эксплуатационных характеристиках сорбента. Он может быть применен в динамических условиях для очистки больших объемов радиоактивно-загрязненных природных вод и жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия.

Другой возможной областью применения сорбента Т-55 может стать концентрирование и выделение радионуклидов цезия при проведении радиохимического анализа водных сред. Это, прежде всего, направлено на решение задач радиозэкологического мониторинга на радиоактивно-загрязненных территориях.

Методика подготовки проб воды для анализа на содержание радионуклидов предполагает предварительную консервацию пробы раствором азотной кислоты до рН менее 2 [10], поэтому применяемый для радиохимического анализа сорбент должен эффективно концентрировать радионуклиды цезия из кислой среды. На рис. 2 представлена зависимость степени сорбции цезия сорбентом Т-55 от рН раствора.

Проведенные исследования показали, что степень извлечения цезия практически не зависит от рН во всем изученном диапазоне значений от 2 до 10. Сорбент будет эффективно концентрировать цезий из кислых сред.

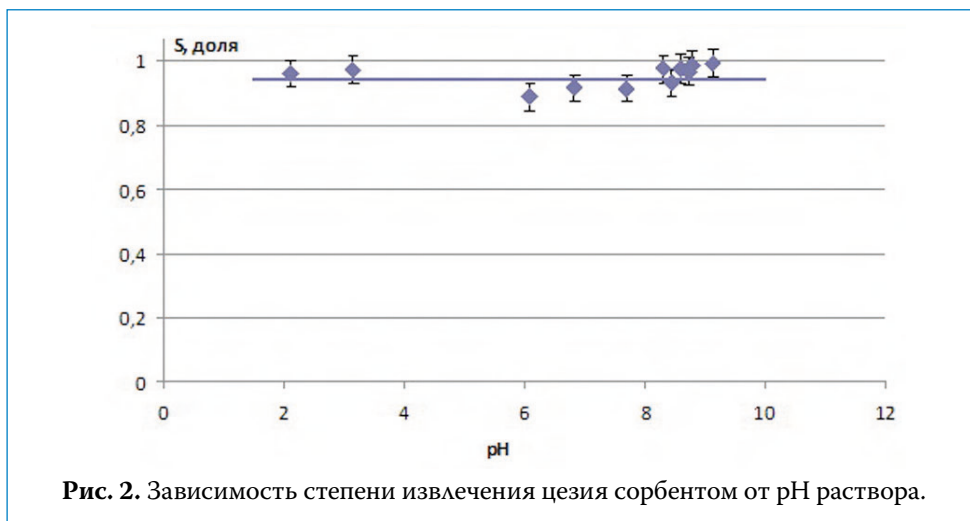


Рис. 2. Зависимость степени извлечения цезия сорбентом от pH раствора.

Для определения выхода цезия в концентрат в условиях радиохимического анализа проводили четыре параллельных эксперимента. Рассчитанная величина выхода ^{137}Cs в сорбент с учетом погрешности для доверительной вероятности 0,95 составила $(0,97 \pm 0,02)$. Сорбент Т-55 сконцентрировал из пробы объемом 10 л более 95 % радионуклида ^{137}Cs за 5 часов. При таком методе активность пробы воды может быть рассчитана на основании измерений активности концентрата, предварительное концентрирование пробы методом упаривания не требуется. Если активность анализируемой пробы будет ниже, чем в условиях модельного эксперимента, рекомендуется увеличить объем пробы до 100 л. В этом случае для сохранения скорости проведения анализа массу сорбента нужно будет увеличить до 20–50 г.

Таким образом, было проведено два типа динамических исследований сорбента Т-55, по результатам которых установлено, что сорбент обладает необходимым набором эксплуатационных свойств и сорбционных характеристик. Это позволяет рекомендовать использование сорбента Т-55 для экспрессного анализа воды на содержание радионуклидов цезия, а также его применение в схемах очистки от цезия жидких радиоактивных отходов и радиоактивно-загрязненных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардов А.И., Ворошилов Ю.А., Землина Н.П., Логунов М.В., Прокофьев Н.Н., Солдатов Б.В. Исследование и испытание ферроцианидных сорбентов марки «Селекс-ЦФН» // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 5. С. 451–455.
2. Шарыгин А.М., Муромский А.Ю., Сараев О.М., Ошканов Н.Н., Морозов В.Г., Лебедев В.В. Дезактивация теплоносителя бассейнов выдержки АЭС неорганическим сорбентом фосфатом циркония // Атомная энергия. 1994. Т. 77. № 4. С. 308–313.

3. Казаченок Н.Н., Костюченко В.А., Попова И.Я., Перемыслова А.М., Полянчинова Г.В., Тихова Ю.П., Коновалов К.Г., Кипелов А.И., Мельников В.С. Современные уровни радиоактивного загрязнения объектов окружающей среды ВУРС и других территорий в зоне влияния по «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. 2014. Т. 73. № 1. С. 33–48.
4. Воронина А.В., Семенщев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. Исследование ферроцианидных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана с применением физико-химических методов // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 66–70.
5. Воронина А.В., Ноговицына Е.В. Некоторые особенности кинетики сорбции цезия полифункциональным ферроцианидным сорбентом // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 69–75.
6. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Чопко Н.Н. Особенности проведения динамических исследований высокоспецифичных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. С. 1115–1118.
7. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А., Пилипенко А.Т. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / под ред. А.Т. Пилипенко. Киев: Наукова Думка, 1980. 680 с.
8. Лукьянов В.Б., Бердоносков С.С., Богатырев И.О., Заборенко К.Б., Иофа Б.З. Радиоактивные индикаторы в химии. М.: Высшая школа, 1985. 287 с.
9. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Медведев В.П. Статический критерий сорбции микрокомпонентов из водных растворов. В кн.: Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства): Межвуз. сб. № 212 / отв. ред. В.В. Вольхин. Пермь: Звезда, 1977. С. 37–44.
10. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. Утв. Постановлением Госстандарта РФ от 21.04.2000 № 117-ст. Дата введения 01.07.2001.

Сведения об авторах:

Ноговицына Елена Викторовна, канд. хим. наук, доцент, кафедра химии, Нижнетагильский технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 622031, г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 59; e-mail: helen_nog@mail.ru

Воронина Анна Владимировна, канд. хим. наук, доцент, заведующая кафедрой радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: av.voronina@mail.ru

Бетенеков Николай Дмитриевич, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21; e-mail: ndbetenekov@urfu.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: vypper@rambler.ru