

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

В. В. Милютин, В. М. Гелис

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

119991, Москва, Ленинский пр., 31, к. 4

Радиоактивные вещества, поступающие в окружающую среду, разделяются на естественные и техногенные. Естественные радионуклиды поступают, в основном, при добыче, обогащении и переработке урановых руд. К естественным относятся радионуклиды тория и урана, а также дочерние продукты распада - радий, полоний, радон и др. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержащие техногенные радионуклиды, образуются в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла, АЭС, при эксплуатации судов атомного флота, при производстве и использовании радиоизотопной продукции, а также при радиационных авариях.

Для ЖРО и радиоактивно - загрязненных природных вод (РЗПВ) характерно большое разнообразие химического и радионуклидного состава.

Радионуклидный состав растворов представлен элементами ядерного топлива ($^{233,235,238}\text{U}$, ^{239}Pu , $^{241,243}\text{Am}$), продуктами деления урана (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{129}I , ^{131}I , ^{144}Ce , $^{103,106}\text{Ru}$, $^{152,154}\text{Eu}$, ^{140}Ba и др.), продуктами нейтронной активации конструкционных материалов ($^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{59}Fe).

В табл. 1 приведены величины времени полураспада ($T_{1/2}$) и уровни вмешательства (УВ), наиболее часто встречающихся радионуклидов [1].

Таблица 1
Время полураспада ($T_{1/2}$) и уровни вмешательства (УВ) важнейших радионуклидов

Наименование радионуклида	^{60}Co	^{90}Sr	^{95}Zr	^{129}I	^{137}Cs
$T_{1/2}$	5,27 лет	29,1 лет	64 сут	$1,57 \cdot 10^7$ лет	30 лет
УВ, Бк/кг	41	5	150	1,3	11

Продолжение таблицы 1.2

Наименование радионуклида	^{226}Ra	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{241}Am
$T_{1/2}$	1600 лет	$7,04 \cdot 10^8$ лет	$4,47 \cdot 10^9$ лет	$2,41 \cdot 10^4$ лет	432 года
УВ, Бк/кг	0,5	3,0	3,1	0,56	0,69

Как видно из табл.1 наиболее опасными являются такие долгоживущие и радиотоксичные радионуклиды, как ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{60}Co , $^{235,238}\text{U}$, ^{239}Pu , ^{241}Am .

При выборе метода очистки растворов от радионуклидов определяющим является форма их существования в растворах. Основными формами существования радионуклидов в водных растворах являются [2]:

1. ионное (простые и комплексные положительно и отрицательно заряженные мономерные и полимерные ионы);
2. молекулярное (незаряженные комплексы и нейтральные молекулы);

3. псевдоколлоидное (радионуклид сорбирован на коллоидных частицах с размером 0,001-0,1 мкм);
4. коллоидное (истинные коллоиды);
5. грубодисперсное (радионуклид ассоциирован с частицами более 0,1 мкм).

Качественное и количественное распределение форм радионуклида зависит от природы элемента и от состава жидкой фазы. Для радионуклидов в составе ЖРО и РЗПВ, как правило, характерны ионное, псевдоколлоидное и грубодисперсное состояния.

В нейтральных растворах в ионном виде находятся: радионуклиды цезия, стронция, радия - в виде простых катионов; уран - в виде комплексных карбонатных и/или сульфатных анионов.

Псевдоколлоидное и грубодисперсное состояние характерно для радионуклидов легкогидролизующихся элементов: РЗЭ(III), Zr(IV), Nb(V), Fe(III), Co(II), Pu(IV), Am(III) и др. В случае присутствия в растворах минеральных взвесей и коллоидов, например, глины цезий и стронций частично переходят в псевдоколлоидное и грубодисперсное состояние.

В зависимости от формы нахождения радионуклидов в растворе выбирается тот или иной способ их очистки. Для удаления ионных форм радионуклидов используются сорбционные методы; для очистки от радионуклидов в коллоидной, псевдоколлоидной и грубодисперсной форме – методы соосаждения и мембранные методы (микро- и ультрафильтрация). Далее вышеперечисленные методы очистки растворов будут рассмотрены более подробно.

Сорбционные методы очистки растворов используются для удаления ионных форм радионуклидов, в первую очередь цезия и стронция. Сорбционные материалы, используемые для очистки ЖРО можно разделить на следующие основные группы:

- Органические ионообменные смолы;
- Неорганические сорбенты различного состава;
- Угольные и биосорбенты.

Органические ионообменные смолы (иониты) представляют собой твердые, гранулированные, порошкообразные или волокнистые материалы, содержащие в своем составе функциональные (ионогенные) группы, способные к обмену с катионами (катиониты) и анионами (аниониты)[3]. При последовательной фильтрации раствора через катионит и анионит происходит поглощение радионуклидов, как в катионной, так и в анионной форме, при этом одновременно с радионуклидами поглощаются и все находящиеся в воде ионы. Опыт эксплуатации ионообменных установок и технико-экономические расчеты показали, что применение ионного обмена целесообразно только для очистки вод, содержащих не более 1 г/л растворенных солей, что ограничивает применение метода ионного обмена с использованием органических ионитов для очистки радиоактивных растворов.

В настоящее время для очистки ЖРО и РЗПВ используются следующие типы **неорганических сорбентов**: природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты); оксигидратные сорбенты; соли поливалентных металлов и многоосновных кислот.

Алюмосиликатные сорбенты природного или искусственного происхождения представляют собой соединения общей формулы: $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион щелочного или щелочноземельного металла с валентностью n. Сорбция осуществляется за счет обмена подвижных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в составе сорбента на катионы раствора. По кристаллической структуре алюмосиликаты различаются на сетчатые (цеолиты) и слоистые (глинистые минералы). Цеолиты используются в качестве селективных ионообменных поглотителей радионуклидов стронция и цезия. Среди природных цеолитов для очистки растворов наибольшее распространение получил клиноптилолит. Среди синтетических цеолитов наиболее широко используются цеолиты двух структурных типов: А и X. Подробное описание структуры химических и ионообменных свойств цеолитов различных типов приведены в работах [4,5].

Перспективными материалами для обработки радиоактивных растворов являются **природные глинистые минералы**: бентонит, каолинит, биотит, вермикулит и др. Для использования в фильтрующих аппаратах глины обычно модифицируют, смешивая со связующими веществами. В связи с относительно невысокой селективностью природных и синтетических алюмосиликатных сорбентов данный тип сорбентов используется, как правило, для очистки малосолевых растворов.

Неорганические сорбенты на основе нерастворимых **оксигидратов многовалентных металлов** представляют собой соединения общей формулы: $MeO_x(OH)_y \cdot zH_2O$, где Me – Fe(III), Cr(III), Mn(IV), Si(IV), Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV), Sb(V) и др. Наибольшее распространение для очистки ЖРО получили сорбенты на основе силикагеля, оксигидратов титана, циркония, марганца и сурьмы.

Группу высокоселективных сорбентов образуют **соли поливалентных металлов и многоосновных кислот**: фосфаты титана и циркония [6], соли гетерополикислот [7], ферроцианиды переходных металлов [8]. Вышеперечисленные сорбенты обладают высокой селективностью к ионам тяжелых щелочных металлов, в первую очередь к цезию.

Угольные и биосорбенты

Значительное число природных органических материалов обладают сорбционными характеристиками, что позволяет использовать их, или полученные на их основе сорбенты для решения задач по очистке водных сред от радионуклидов. К сорбентам данного типа можно отнести материалы, содержащие гумусовые соединения (торф); древесину и ее компоненты; материалы, включающие хитинсодержащие соединения, получаемые при переработке морских ракообразных (криль, креветка, крабы), активированные угли и продукты их модифицирования. Достаточно полное описание сорбционных свойств данного типа сорбентов приведено в монографии [2]. Достоинствами сорбентов, полученных на основе природных органических веществ, являются: производство из постоянно возобновляемого сырья биогенного происхождения и возможность утилизации путем сжигания. К числу недостатков природных сорбентов следует отнести их низкую химическую стойкость, и в большинстве случаев, низкую селективность к радионуклидам цезия и стронция.

Таким образом, для сорбционной очистки растворов от радионуклидов цезия и стронция наиболее приемлемы неорганические сорбенты, обладающие большой селективностью к указанным радионуклидам, а также высокой химической, термической и радиационной устойчивостью.

Мембранные методы очистки ЖРО

Мембранные методы очистки основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой или коллоидной системы через разделительную перегородку-мембрану. Мембранные процессы различаются размером пор применяемых мембран, и, соответственно, размером задерживаемых частиц. Известно четыре вида баромембранных процессов: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос[9]. Области использования мембранных методов показаны на рисунке.

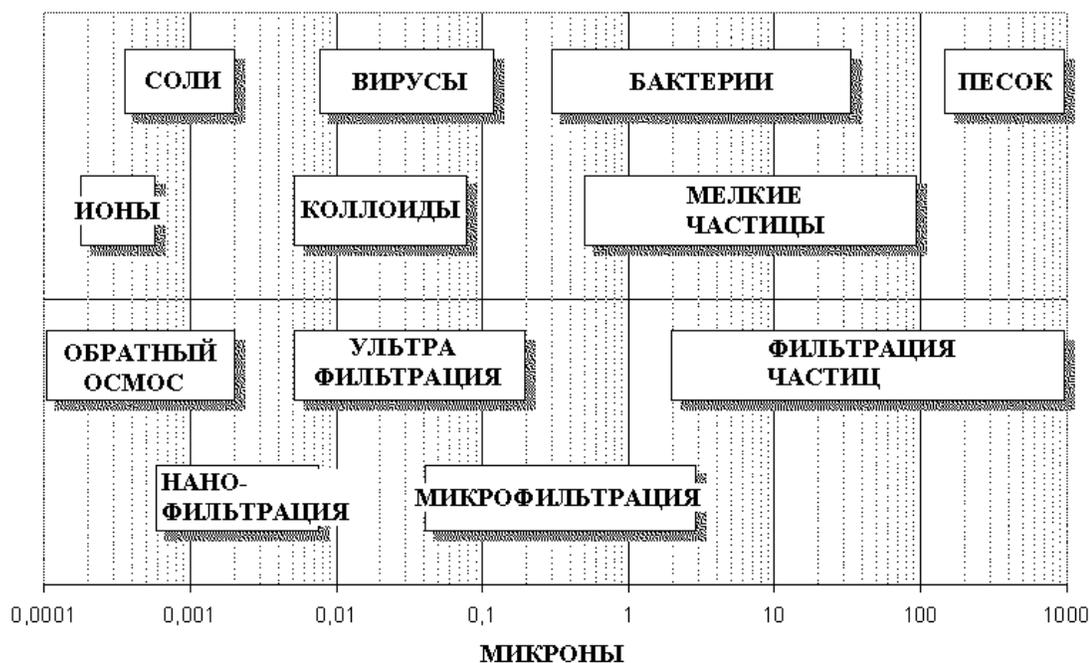


Рисунок. Области использования баромембранных методов

Микрофильтрация – процесс мембранного разделения под давлением 0,01-0,1 МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,05 до 5 мкм, при котором задерживаются частицы и растворенные макромолекулы размером более 0,1 мкм.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения под давлением 0,1-1МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм.

Нанофильтрация – процесс мембранного разделения под давлением 1-1,5 МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,001 до 0,01 мкм.

Обратный осмос – процесс мембранного разделения растворов под давлением до 40 МПа на мембранах с размером пор $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мкм.

В настоящее время для удаления нерастворимых форм радионуклидов используются, как правило, методы, основанные на микро- и ультрафильтрации. Современные мембраны для данных процессов представляют собой двух- или многослойные системы, где селективный слой с

порами определенного размера нанесен на пористую подложку. Микро - и ультрафильтрационные мембраны изготавливаются, как из органических полимеров (полисульфоны, полиимиды, сложные эфиры целлюлозы), так и из неорганических материалов (нанокерамика, графиты, металлы). Для переработки радиоактивных отходов наиболее приемлемы неорганические мембраны, в частности, на основе керамики.

На рис.1 приведена микрофотография разреза керамической мембраны. Верхний (селективный) слой состоит из частиц диоксида циркония, а подложка – из частиц α - Al_2O_3 .

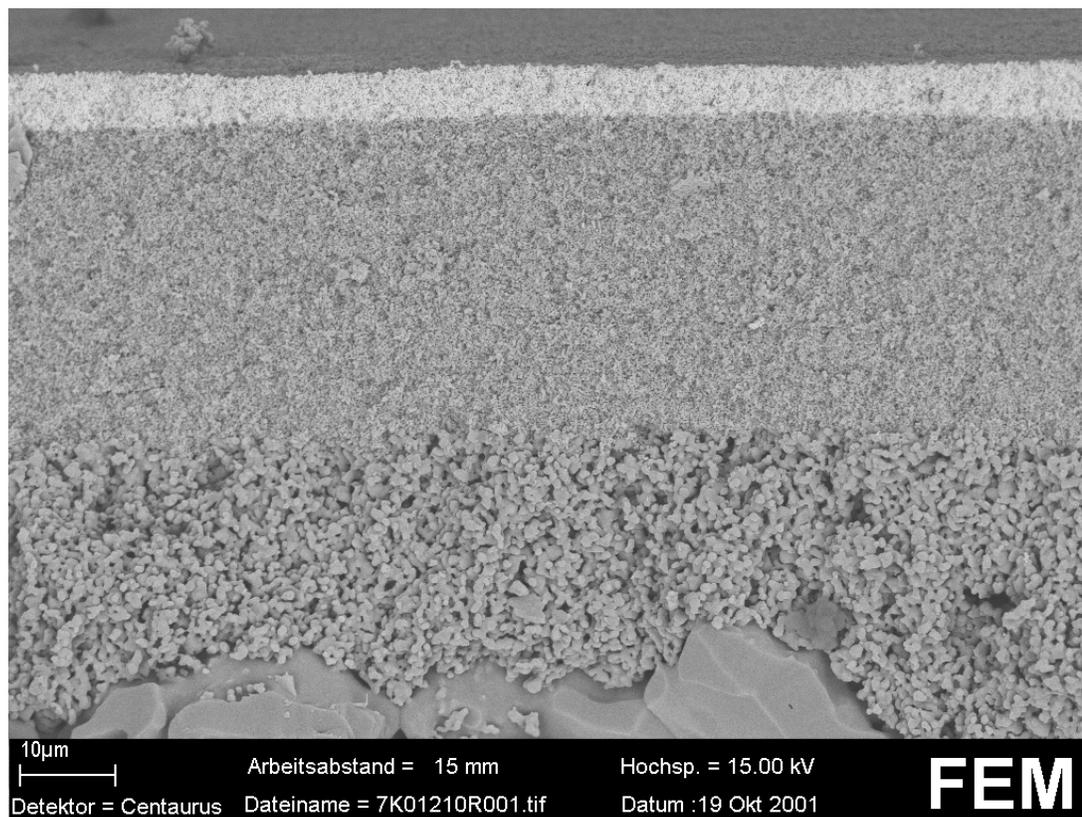


Рис.1 Микрофотография разреза керамической мембраны

Керамические мембраны выпускаются в виде трубчатых элементов, собранных в фильтрационные модули с различной площадью фильтрации.

Подача загрязненного раствора осуществляется, как правило, внутрь фильтрующих каналов, а выход очищенной воды- через внешние стенки.

На рис.2 приведен общий вид фильтрующего модуля с керамическими мембранами.



Рис.2 Общий вид фильтрующего модуля с керамическими мембранами

Сорбционные и мембранные методы были испытаны для очистки ЖРО и РЗПВ на ПО «Маяк»; Курской АЭС, спецкомбинатов «Радон» и на ряде других объектов. Результаты промышленных и опытно-промышленных испытаний показали высокую эффективность предложенных технологий для очистки ЖРО и радиоактивно - загрязненных природных вод различного солевого и радионуклидного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002). СП 2.6.6.1168-02.-СПб: Деан. 2003. 64 с.
2. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусков А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений.- М.: Атомиздат. 1974. 366 с.
3. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии.- М.: Атомиздат. 1971. 406 с.
4. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита.- М.: Мир. 1976.
5. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов.- М.: Наука. 1973.
6. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония.- М.: Энергоатомиздат. 1983. 110 с.
7. Амфлетт Ч. Неорганические иониты.- М.: Мир. 1966. 188 с.
8. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов.- М.: Наука. 1971. 320 с.
9. Мулдер М. Введение в мембранную технологию.-М. 1999. С. 70.