

Панова Е.Н., Буленова К.Ж.,
Блынский П.А., Кенжина И.Е.

**Исследование ионообменных
свойств природного
клиноптилолита в качестве
сорбента Cs-137**

Panova E.N., Bulenova K.Zh.,
Blynskiy P.A., Kenzhina I.E.

**Investigation of ion exchange
properties of natural clinoptilo-
lite as a sorbent of Cs-137**

Панова Е.Н., Буленова К.Ж.,
Блынский П.А., Кенжина И.Е.

**Табиғи клиноптилолитті Cs-137
сорбент ретінде зерттеу**

Основную опасность при попадании жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в окружающую среду несут искусственные радионуклиды Cs-137 и Sr-90. Оба радионуклида чрезвычайно подвижны во внешней среде и могут перемещаться на значительные расстояния по системе подземных вод. Одним из способов защиты окружающей среды от техногенных радионуклидов является использование доступных природных сорбентов. В данной работе представлены результаты исследования ионообменных свойств природного клиноптилолита Чанканайского месторождения (далее – КЛТ) и возможности его применения в качестве сорбента для очистки грунтовых вод от искусственных радионуклидов.

Ключевые слова: радиоактивность, цезий, клиноптилолит, геохимический барьер.

Cs-137 and Sr-90 are one of the most dangerous artificial radionuclides in contact of liquid radioactive waste (LRW) with the environment. Both radionuclide are highly mobile in the environment and can distribute for a long distances in the groundwater system. One way to protect the environment from artificial radionuclides is to use available natural sorbents. This paper presents the results of a study of ion-exchange properties of natural clinoptilolite of Chankanay deposit (hereinafter – KLT) and the possibility of its use as a sorbent for the purification of groundwater from artificial radionuclides.

Key words: radioactivity, cesium, clinoptilolite, artificial geochemical-barrier.

Сұйық радиоактивті қалдықтардың қоршаған ортаға түсуін Cs-137 және Sr-90 жасанды радионуклидтер әкеледі. Екі радионуклидтер де сыртқы ортада өте қозғалғыш және жер асты суының жүйесі бойынша бірталай қашықтыққа дейін араласа алады. Қоршаған ортаны техногендік радионуклидтерден қорғау әдістерінің бірі қол жетімді табиғи сорбенттерді қолдану болып табылады. Бұл жұмыста Шанқанай кен орнында табиғи клиноптилолиттің (ары қарай – КЛТ) ионалмастырғыш қасиетін зерттеу нәтижелері және ағын суды жасанды радионуклидтерден тазартуда қолдану мүмкіндіктері көрсетілген.

Түйін сөздер: радиоактивтілік, цезий, клиноптилолит, геохимиялық бөгеу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА CS-137

Введение

В результате интенсивного развития горно-добывающей, металлургической, химической промышленности, эксплуатации АЭС, сбросов технологических отходов, а также имеющих место техногенных катастроф и аварий все большие территории Земли загрязняются тяжелыми металлами, радионуклидами, органическими веществами, резко снижается качество питьевой воды как в поверхностных, так и в подземных водоносных горизонтах [1,2]. Особое место в этом спектре техногенных загрязнений занимают радионуклиды в силу их токсичности и радиационной опасности [3]. Например, ЖРО, хранящиеся в специальных резервуарах, расположенных на территории ТОО «МАЭК-Казатомпром», представляют опасность для окружающей среды за счет ограниченного срока службы материалов, из которых изготовлены емкости. Существует достаточно высокая вероятность их разгерметизации и попадания искусственных радионуклидов (прежде всего Cs-137 и Sr-90) в грунтовые воды. Для исключения подобного развития событий должна быть разработана постоянно действующая система, предотвращающая попадание искусственных радионуклидов в грунтовые воды. Одним из возможных решений проблемы является использование сорбционных материалов, размещая которые вокруг хранилищ РАО в специально созданных траншеях, можно обеспечить необходимую степень защищенности окружающей среды от радионуклидов.

В настоящей статье представлены результаты исследований сорбционных свойств КЛТ для разработки технологии создания геохимического барьера на территории ТОО «МАЭК-Казатомпром».

Анализ химического и радионуклидного состава отобранных проб воды из скважины 25. Приготовление модельных растворов

На территории ТОО «МАЭК-Казатомпром» расположены хранилища ЖРО, по периметру здания которого пробурены наблюдательные скважины для осуществления регулярного радиационного мониторинга грунтовой воды.

В качестве исходного исследуемого образца была взята проба грунтовой воды из наблюдательной скважины №25 объёмом 40 литров. На основе ЖРО из ёмкости №Б-02/3 и грунтовой воды из скважины №25 приготовлены модельные растворы при соотношениях концентрации ЖРО и грунтовой воды 1:10 и 1:100 (далее – раствор 1 и раствор 2).

Определение радионуклидного состава и удельной активности (УА) образцов проводилось в аттестованной геометрии – сосудах Маринелли (1л) на полупроводниковом гамма-спектрометре «Прогресс-ППД».

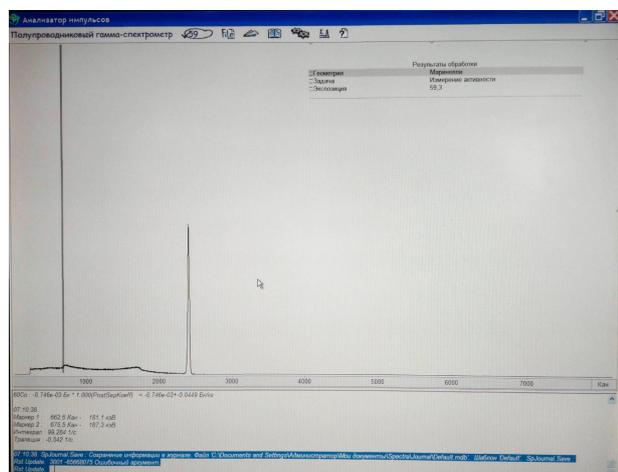


Рисунок 1 – Типичный спектр гамма-излучения ¹³⁷Cs

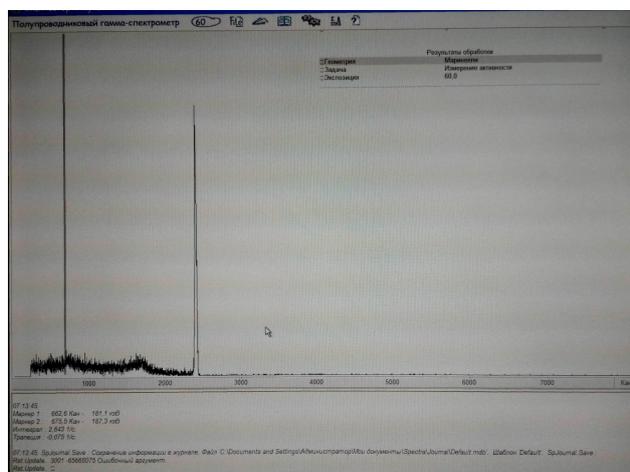


Рисунок 2 – Спектр гамма-излучения модельного раствора 1

При проведении спектрометрического анализа исследуемых растворов был определён только один радионуклид – Cs-137. Удельные активности исходных проб модельных растворов ЖРО составили: $A_{исх1} = 2.32E+06$ Бк/л и $A_{исх2} = 4.74E+05$ Бк/л соответственно. Удельная активность ¹³⁷Cs в грунтовой воде составила $7,8E+03$ Бк/л.

Исследование кинетики сорбции гамма-излучающих радионуклидов на природном КЛТ из грунтовой воды и модельных растворов ЖРО в динамических условиях

Использование цеолитов имеет большое значение для очистки водных сред от различных радионуклидов, прежде всего, от долгоживущих и опасных радиоактивных изотопов – ⁹⁰Sr, ¹³²Cs, ¹³⁷Cs, ²²⁶Ra, требования к ПДК которых наиболее жесткие [4].

Определение содержания ¹³⁷Cs в образцах проводилось в соответствии со следующими методиками:

- МИ 2143-91 «Активность радионуклидов в объёмных образцах. Методика выполнения измерений на гамма-спектрометре»;
- РД 95-7-89 «Гамма-спектрометрический метод определения объёмной активности радионуклидов в сточных водах».

Спектр полупроводникового гамма-спектрометра, полученный в результате регистрации моноэнергетического гамма-излучения (¹³⁷Cs), показан на рисунках 1, 2.

В качестве сорбционного материала для извлечения цезия был выбран природный КЛТ Чанканайского месторождения.

Сорбцию цезия-137 из грунтовой воды и модельных растворов ЖРО на природном КЛТ проводили в динамических условиях. Перед началом эксперимента в нижнюю часть стеклянной колонки поместили стекловату, засыпали сорбент, который перед этим 3 часа находился в дистиллированной воде, пропустили воду для уплотнения слоя сорбента, затем спустили воду над сорбентом до уровня КЛТ.

Исходный раствор из большой бутылки подавали через шланг напрямую в колонку. Скорость регулировали с помощью крана, прикреплённого на шланге. Исходя из геометрических размеров колонки и фильтрующей способности сорбента, была задана скорость фильтрации

сорбента 4,5 см³/мин, для равномерного прохождения через слой сорбента. При смене приёмной тары каждые 2 часа измеряли отклонения от заданной величины и регулировали скорость подачи раствора с помощью крана. Отклонения скорости прохождения раствора через сорбент за всё время эксперимента составили $\pm 0,32-0,39$ см³/мин.

Раствор, прошедший через колонку в течение каждых 2 часов эксперимента, был собран в отдельную ёмкость, замерен объём и проведено измерение удельной активности $A_{изм}$.

Зависимость изменения относительной концентрации цезия ($A_{изм}/A_{исх}$) в грунтовой воде и модельных растворах ЖРО от объёма пропущенного через сорбент раствора приведена на рисунках 3-5.

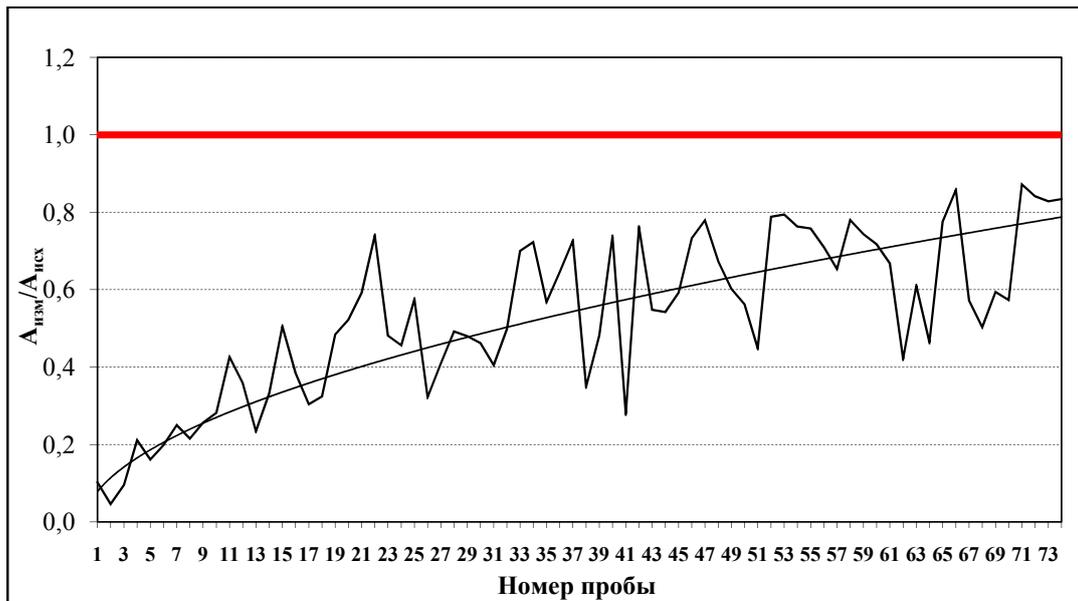


Рисунок 3 – Относительная концентрация Cs-137 в грунтовой воде (скважина 25) после сорбции

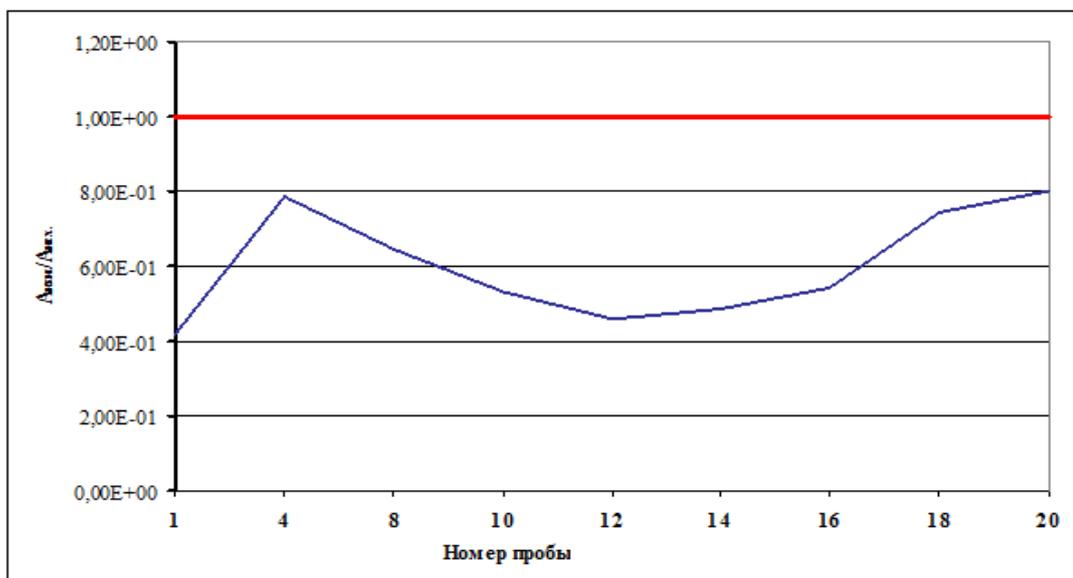


Рисунок 4 – Относительная концентрация Cs-137 в модельном растворе 1:100 после сорбции

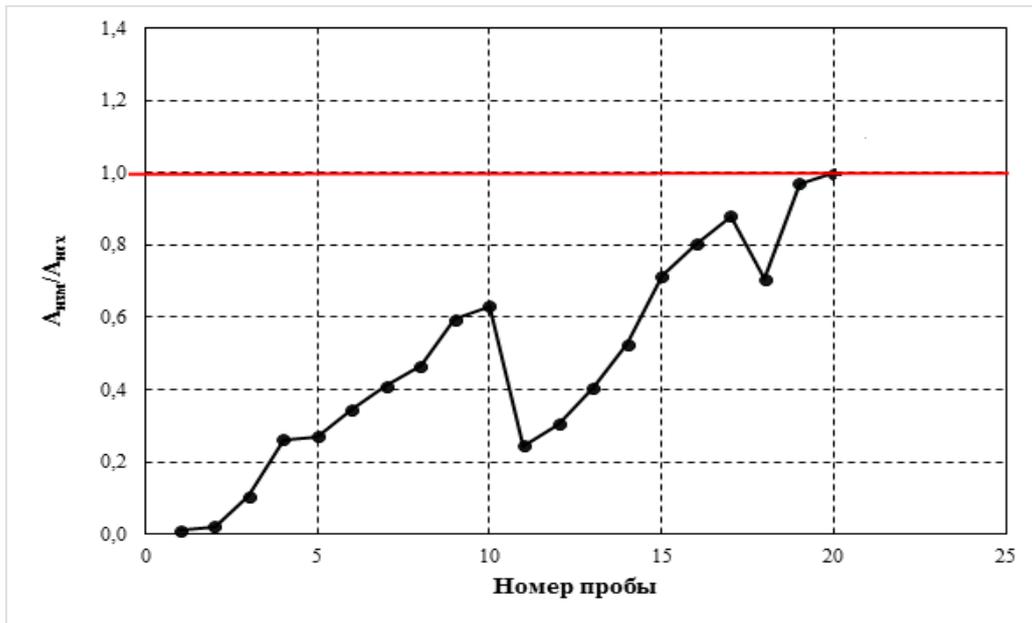


Рисунок 5 – Относительная концентрация Cs-137 в модельном растворе 1:10 после сорбции

Из графика, представленного на рисунке 4, следует, что КЛТ не сразу начинает активно сорбировать Cs-137 (появление «горба» на графиках в первые двое суток), что, вероятно, связано с процессами дегидратации и катионного обмена в решетке КЛТ. Относительная концентрация цезия, равная 0,8 для модельного раствора ЖРО, была достигнута после 5 суток.

Значение относительной концентрации цезия $A_{изм.}/A_{исх.}$, равное 0.8-0.9, достигнуто во всех экспериментах в течение 17 суток. Для грунтовой воды: 35 ч. для раствора 1 и 105 ч. для раствора 2.

После завершения исследования динамики процесса сорбции на КЛТ пробы насыщенного сорбента были подвергнуты гамма-спектрометрическому анализу. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Удельная активность насыщенных образцов КЛТ после сорбции (^{137}Cs)

№	Наименование объекта испытаний	Удельная активность пробы после сорбции ($A_{изм.}$), Бк/кг
1	Насыщенный образец КЛТ после сорбции грунтовой воды (скважина 25)	1,05E+07
2	Насыщенный образец КЛТ после сорбции модельного раствора ЖРО 1:100	5.57E+07
3	Насыщенный образец КЛТ после сорбции модельного раствора ЖРО 1:10	3,27E+10

Полученные данные свидетельствуют о зависимости ёмкости сорбента от активности пропускаемого раствора. Связано это с достижением динамического равновесия системы сорбент – раствор. Так, видно, что ёмкость КЛТ достигает почти 1 Ки на килограмм сорбента при сорбции из высокоактивных растворов.

Проведение опытно-промышленных испытаний КЛТ – реактивного материала геохимического барьера

Для проведения опытно-промышленных испытаний КЛТ была выбрана скважина №25 с повышенным уровнем содержания радионуклидов (Cs-137).

В данную скважину было помещено специальное погружное устройство, представляющее собой перфорированный отрезок пластиковой трубы (рис. 6). В качестве реактивного материала в данном устройстве использовался природный КЛТ с размерами зерна 1,25 мм.

Испытания КЛТ продолжались в течение 4 месяцев после установки. Отбор проб воды производился еженедельно, причём для исключения застаивания один раз в неделю, при отборе проб, производилось перемешивание воды в скважине путём подъёма погружного устройства на поверхность воды и опускания его обратно. Отбиралось две пробы воды: первая – до перемешивания, вторая – после перемешивания.

После отбора пробы грунтовой воды подвергались гамма-спектрометрическому анализу для определения концентрации цезия-137. Результаты данного анализа представлены в таблице 2.



Рисунок 6 – Погружное устройство и сорбент после сорбции

Таблица 2 – Удельная активность грунтовой воды из скважины 25

Дата	№	Цезий-137, Бк/кг		
		1*	2**	Среднее
02.02.15	1 до установки	36770		36770
09.02.15	2	13958		13958
16.02.15	3	21047		21047
23.02.15	4	18445		18445
02.03.15	5	25444	24624	25034
10.03.15	6	46780	46390	46585
16.03.15	7	30167	26846	28507
26.03.15	8	29526	25919	27723
30.03.15	9	25058	27380	26219
06.04.15	10	20665	20356	20511
13.04.15	11	16343	16274	16309
20.04.15	12	19691	19213	19452
27.04.15	13	26267	25338	25803
04.05.15	14	24813	19454	22134
12.05.15	15	19353	15915	17634
18.05.15	16	10135	10129	10132

* – активность проб до перемешивания; ** – активность проб после перемешивания.

После окончания эксперимента погружное устройство было извлечено из скважины, из объёма сорбента были взяты три пробы КЛТ (верхний слой, центральный слой и нижний слой). Пробы КЛТ были высушены

и подвергнуты гамма-спектрометрическому анализу для определения удельной активности и изотопного состава. Результаты гамма-спектрометрического анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Удельная активность образцов сорбента с разных уровней погружного устройства

№	Наименование пробы	Удельная активность ¹³⁷ Cs, Бк/кг
1	Верхняя часть (наружная поверхность)	5,21E+6
2	Верхняя часть (общая)	3,886E+5
3	Средняя часть	5,569E+5
4	Нижняя часть (нижняя поверхность)	1,574E+6
5	Нижняя часть (общая)	8,23E+5
6	Объединённая проба	1,178E+6

Заключения и выводы

Полученные результаты свидетельствуют, что природный клиноптилолит Чанканайского месторождения Казахстана обладает эффективной сорбционной способностью в отношении искусственных радионуклидов, в частности

Cs-137. Данный тип сорбента может быть использован в качестве реактивного материала для создания геохимического барьера на территории ТОО «МАЭК-Казатомпром» как наиболее оптимальный вариант для предотвращения распространения искусственных радионуклидов в окружающую среду.

Литература

- 1 Глазунова И.В., Мартыненко Н.П. Комплексный сорбент для очистки стоков от нефтепродуктов и тяжелых металлов//Агрохимический вестник. – 2001. – № 4. – С.38-39.
- 2 Khamizov R.Kh., Novitsky E.G. Water and Waste Water Treatment / Knowledge Base for Sustainable Development //An Insight into the Encyclopedia of Life Support Systems, V.I-III, EOLSS. – Publ. Co. Ltd, Oxford, UK. – 2002. – V.III. – Chapter 8. – P. 305-325.
- 3 Гончарук В.В., Соболев Н.М., Носонович А.А. Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами// Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 6. – С. 795-809.
- 4 Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. – Алматы, 2007. – 376 с.

References

- 1 I.V. Glasunova, N.P. Martinenko, Agrochemicalbulletin, – N 4, 38-40, (2001) (in russ).
- 2 R.Kh. Khamizov, E.G. Novitsky, Water and Waste Water Treatment, Knowledge Base for Sustainable Development. An Insight into the Encyclopedia of Life Support Systems, V.I-III, EOLSS Publ. Co. Ltd, Oxford, UK, V.III, 8, 305-325, (2002).
- 3 V.V. Goncharuk, N.M. Sobolev, A.A. Nosonovich, Himija v interesahustojchivogorazvitija, 11(6), 795-809, (2003) (in russ).
- 4 E.E. Ergozhin, A.M. Akimbaeva Organomineral'nyesorbenty i polifunkcional'nye sistemy na osnove prirodnogo aljmosilikatnogo i ugol'no-mineral'nogosyr'ja, Almaty, 376, (2007) (in russ).