

11. Крешков А.П. Основы аналитической химии [Текст] / Количественный анализ. – М.: Химия, 1976. – Т. 2. – 456 с.
12. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с.
13. Панасенко В.А., Мазунин С.А. Растворимость в системе $\text{NaCl}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C . – Л.: Журнал прикладной химии, 2004. – Т.77, №11. – С. 1912 – 1913.

Досліджено ефективність вилучення Cs–137 та Sr–90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими язівськими глинами. Визначено значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії та масовіддачі

Ключові слова: адсорбент, рідкі радіоактивні відходи, Cs–137 та Sr–90, внутрішня дифузія

Исследована эффективность исключения Cs–137 и Sr–90 из жидких радиоактивных отходов модифицированными язовскими глинами. Определено значение коэффициентов внутренней диффузии и массоотдачи

Ключевые слова: адсорбент, жидкие радиоактивные отходы, Cs – 137 и Sr – 90, внутренняя диффузия

The efficiency of Cs–137 and Sr–90 extraction from liquid radioactive waste that were modified by Yaniv clay is studied in this article. Values of coefficients of inner diffusion and mass output are calculated

Keywords: adsorbent, liquid radioactive waste, Cs–137 and Sr–90, inner diffusion

УДК 621.039+66.081.3+661.183.55+546.36+546.42

МЕХАНІЗМ СОРБЦІЇ Cs–137 ТА Sr–90 З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ МОДИФІКОВАНИМИ ЯЗІВСЬКИМИ ГЛИНАМИ

І. М. Петрушка

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: 067-671-28-25

E-mail: petim@mail.ru

М.С. Мальований

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: 050-371-47-01

E-mail: mmalpolnet@liviv.ua

К.І. Петрушка

Студентка

*Кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування
Національний університет “Львівська політехніка”
пл. Св. Юра 3/4, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Проблема поводження з радіоактивними відходами є надзвичайно важливою і потребує особливого контролю безпеки. Тому в світі триває розроблення та дослідження безпечних і довгострокових методів захоронення й обробки радіоактивних відходів.

Загальними принципами безпеки захоронення радіоактивних відходів є: захист здоров'я людини, охорона навколишнього природного середовища, захист за межами національних кордонів, надійність геологічного середовища [1, 2].

Для України проблема дезактивації РРВ особливо актуальна з точки зору подолання наслідків аварії на Чорнобильській атомній електростанції (АЕС) та поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ), що зберігають у сховищах.

Концепція екологічної безпеки передбачає необхідність професійної підготовки об'єктів, небез-

печних з радіаційної точки зору, на випадок аварій. Одним з аспектів такої підготовки є впровадження технологій очищення РРВ, оскільки в результаті проведення дезактиваційних заходів основна частка активності зосереджується у рідкому стані.

Методи коагуляції, флокуляції та мембранні методи, що застосовують у практиці водоочищення, мають ряд недоліків, а саме: недостатню ефективність вилучення Cs–137 та Sr–90, низьку продуктивність та високі енергозатрати. Високоєфективні термічні методи недоцільно використовувати для дезактивації РРВ через високу вартість. На сьогоднішній день сорбційні методи привертають все більшу увагу дослідників провідних ядерних країн світу, як метод перероблення РРВ. У випадку очищення великих об'ємів РРВ доцільним є використання природних сорбентів. Проте за сорбційними характеристиками вони значно поступаються синтетичним аналогам. Тому перспективним напрямом є покращення сорбційних харак-

теристик природних матеріалів шляхом хімічного модифікування їх поверхні з метою синтезу нових високоєфективних композиційних сорбентів.

2. Мета роботи

Дослідити внутрішньодифузійну кінетику адсорбції рідких радіоактивних відходів забруднених Cs-137 та Sr-90 модифікованими глинистими мінералами, та визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії

3. Результати дослідження та їх теоретична інтерпретація

Наявність карбонатомісної складової в сірих язівських глинах, основною мінералогічною складовою яких є бентоніт, дозволяє проводити хімічне модифікування поверхні глинистих частинок кислотними розчинами солей металів, здатних до гідролізу. Наступною стадією модифікування є обробка калію фероціанідом у кислому середовищі. Докладно методика модифікування викладена у [3-4]. В результаті модифікування отримали сорбційні матеріали на глинистій матриці - заліза (III) фероціанід (ЗФ-ГМ), міді (II) фероціанід (МФ-ГМ), титану (IV), стануму (IV) (С-ГМ), гідроксид (Ст-ГМ). Для отримання міді(II)-калію фероціаніду на глинистій матриці (МКФ-ГМ) на другій стадії модифікування додавали вдвічі більше міді (II) фероціаніду, ніж визначено для МФ-ГМ.

Для дослідження сорбції Sr та Cs методом наважок готували робочі розчини хлоридів Sr та Cs концентрацією 0,01 моль/дм³, які розводили до необхідних концентрацій дистильованою водою. Таким чином створювали модельні розчини, що симулювали активні води.

Для проведення сорбційних експериментів у статичних умовах у емність поміщали наважку глинистого сорбенту, додавали відповідний об'єм розчину Cs/Sr хлориду, дотримуючи співвідношення „тверда фаза : рідина” = 1 : 100. Для забезпечення постійної температури процесу емності витримували на водяній бані за температури 19±0,5 °С. Час проведення експериментів становив 24 години за умови періодичного перемішування на ротаміксері. Після закінчення дослідів суспензію розділяли центрифугуванням (4000 об./хв., час розділення 15 хв.), відбирали аліквоту розчину і аналізували на вміст Cs/Sr.

Відомо [5], що ефективність процесу сорбції значною мірою визначається режимом перемішування, а саме швидкістю та періодичністю.

Дослідження параметрів перемішування дозволили встановити, що найбільш ефективним є періодичне перемішування зі швидкістю 400 і 600 об./хв., що зумовлює вищу ефективність сорбційного вилучення Cs-137 та Sr-90 за низьких концентрацій [6].

Сорбційна здатність матеріалів значно різниться в залежності від рН розчину. Як правило, ефективність сорбентів максимальна у лужному середовищі і різко падає в процесі переходу до нейтрального. Оскільки РРВ можуть мати різні значення рН, нами визначено значення рН, за яких видалення Sr та Cs є максимальним [6].

Характер залежності сорбції від рН на мінералах, модифікованих фероціанідами заліза та міді, зумовлений поведінкою фероціанід-йона за різних рН середовища. У випадку застосування Т-ГМ, С-ГМ і Ст-ГМ для сорбційного вилучення стронцію кислотність розчинів може змінюватися в межах 4–12. Найефективнішим для вилучення цезію є інтервал рН 8–12.

Ступінь сорбції на ЗФ-ГМ за умови збільшення рН має більш екстремальний характер у порівнянні з іншими сорбентами, що можна пояснити більш інтенсивним розкладом фероціаніду заліза в лужному середовищі. Сорбція на МФ-ГМ та МКФ-ГМ характеризується різким збільшенням ступеня сорбції в процесі переходу від кислого до слабокислого розчину і повільним збільшенням сорбції в процесі переходу до нейтрального розчину. Таким чином, розчини, які очищуються від стронцію із застосуванням ЗФ-ГМ, МФ-ГМ, повинні мати рН від 6 до 8, а у випадку застосування МКФ-ГМ – від 4 до 8. За чутливістю до рН середовища сорбенти можна розмістити в ряд МКФ-ГМ < МФ-ГМ < ЗФ-ГМ.

В даній роботі досліджували ступінь сорбції Sr та Cs за рН=7.

Зважаючи на неминуче утворення вторинних відходів у вигляді відпрацьованого сорбенту, нами попередньо визначено оптимальне співвідношення «рідина - тверда фаза», яка складає 100 дм³/кг. У цьому випадку забезпечується достатній ступінь очищення та мінімізується кількість утворених відпрацьованих сорбентів [4].

Форма кінетичних кривих кінетики сорбції цезію та стронцію модифікованими мінералами (рис.1 та рис.2) свідчить про те, що найбільш інтенсивно сорбція протікає на початкових стадіях процесу, чому відповідає різкий підйом кривих протягом першої години експерименту. Надалі темп різко знижується, і криві виходять на рівень максимальної сорбції.

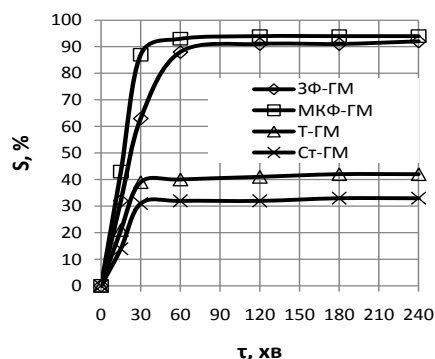


Рис. 1. Залежність ступеня сорбції цезію від часу контакту на модифікованих фероціанідами та гідроксидами перехідних металів глинах. Співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 см³/мг, вихідна концентрація цезію 10⁻⁴ моль/дм³, рН=7.

З наведених даних видно, що процес зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо (Bi=∞). Цей процес буде найбільш інтенсивним для адсорбції у вказаному діапазоні початкової концентрації. Зважаючи форму частинок сферичною,

для сорбції компоненту в апараті з мішалкою в умовах внутрішньодифузійного процесу використовуємо рівняння, що визначає зміну концентрації компоненту у рідкій фазі з часом [7].

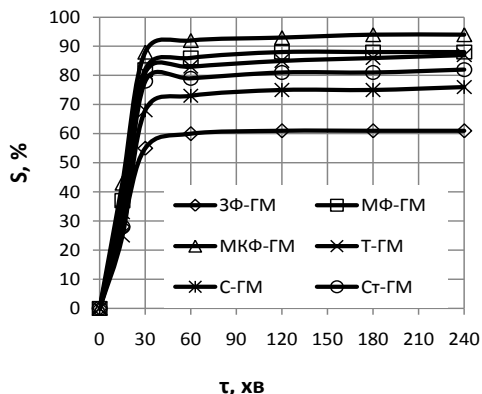


Рис. 2. Залежність ступеня сорбції стронцію на модифікованих фероціанідами та гідроксидами перехідних металів глинах. Співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 см³/мг, вихідна концентрація стронцію 5·10⁻⁴ моль/дм³, рН=7

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \right], \quad (1)$$

де μ_n – додатні корені характеристичного рівняння, α - коефіцієнт заповнення пор адсорбенту;

$$\alpha = \frac{Vc_0}{mq_0} = \frac{V}{mK}$$

В процесі адсорбції система прямує до рівноважного стану, тоді кінцеве значення концентрації буде рівне:

$$\frac{c_{кр}}{c_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (2)$$

Відповідно вищенаведеного τ - безрозмірний час, який є аналогом числа Фур'є і визначається із залежності:

$$\tau = \frac{D_{вн} * t * \epsilon_p * C_0}{R^2 * (1 - \epsilon_p) * \rho_s * q_0}, \quad (3)$$

де t – час сорбції, s ; коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с; R - радіус частинки, м; ρ_s - густина твердої пористої фази, кг/м³; q_0 - пористість частинки.

Враховуючи те, що великим значенням часу відповідають низькі значення експоненти, починаючи з деякого часу, можемо знехтувати коренями характеристичного рівняння μ_n . Тоді рівняння (1) можна представити у вигляді лінійної залежності:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) = f(\tau) \quad (4)$$

З врахуванням тангенса кута нахилу прямої визначаємо коефіцієнт внутрішньої дифузії :

$$D_{вн} = \frac{\text{tg}\alpha * R^2 * \epsilon_p * C_0}{\mu_n^2 * (1 - \epsilon_p) * \rho_s * q_0} \quad (5)$$

Відомо, що дифузійний опір у середині пор і каналів адсорбенту значно менший порівняно з дифузійним опором стадії зовнішньої дифузії, тому в розрахунках часто приймають $ka \sim \beta z$ [8].

Отже, швидкість процесу адсорбції в цілому може лімітуватися стадією зовнішньої чи внутрішньої дифузії, або одночасно швидкістю обох стадій, коли їх швидкості близькі (одного порядку) [9].

Коефіцієнт масовіддачі для внутрішньої дифузії можна визначити [9]:

$$\beta_b = \frac{10 \cdot D_{вн}}{d_n}, \quad (6)$$

де d_n - діаметр пор адсорбента, м; $D_{вн}$ - коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с.

Результати експериментальних розрахунків сорбції стронцію приведені в таблиці

Таблиця

Модифікований сорбент на основі глинистої матриці	μ_n - додатні корені характеристичного рівняння	tga	Коефіцієнт внутрішньої дифузії, $D_{вн}$, м ² /с	Коефіцієнт масовіддачі при внутрішній дифузії, β , м/с
1	2	3	4	5
МКФ-ГМ (фероціанід міді калію на глинистій матриці)	4,471	2,23*10 ⁻⁴	7,748*10 ⁻¹²	1,068*10 ⁻²
МФ-ГМ (фероціанід міді на глинистій матриці)	10,791	4,92*10 ⁻⁴	6,445*10 ⁻¹²	0,921*10 ⁻²
Т-ГМ гідроксид титану на глинистій матриці	7,693	2,72*10 ⁻⁴	3,892*10 ⁻¹²	0,556*10 ⁻²
1	2	3	4	5
Ст-ГМ гідроксид стибію на глинистій матриці	10,795	5,15*10 ⁻⁴	3,748*10 ⁻¹²	0,535*10 ⁻²
С-ГМ гідроксид стануму на глинистій матриці	11,991	5,83*10 ⁻⁴	3,485*10 ⁻¹²	0,497*10 ⁻²
ЗФ-ГМ фероціанід заліза на глинистій матриці	17,091	4,10*10 ⁻⁴	1,784*10 ⁻¹²	0,254*10 ⁻²
ПГ (природна глина)	6,993	7,69*10 ⁻⁴	0,877*10 ⁻¹²	0,125*10 ⁻²

Таким чином запропонована математична модель внутрішньодифузійного процесу сорбції стронцію підтверджує ефективність використання модифікованих сорбентів на основі розрахунку ефективних коефіцієнтів дифузії та коефіцієнтів масовіддачі.

Показано, що модифікування поверхні бентонітової глини фероціанідами міді, заліза, гідроксидами титану, стануму та стибію значно збільшує сорбційну ємність мінералу щодо стронцію.

Література

1. Загальні положення забезпечення безпеки захоронення радіоактивних відходів V геологічних сховищах. [Текст]. № 81 від 29 травня 2007 р.
2. The principles of radioactive waste management [Текст]/ Safety Series No 111-F. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1995. - 36 с.
3. Кріп І.М. Модифікування бентонітових глин рідкими відходами хлориду міді. [Текст]/ І.М. Кріп, М.А. Фетісова // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2005. - Вип. 536. - с. 160-162.
4. Кріп І.М. Модифікування сірих язівських глин кислими розчинами хлориду заліза (III) з метою одержання залізовмісних глинистих сорбентів. [Текст]/ І.М. Кріп, К.В. Степова // Вісник НУ „Львівська політехніка” – 2005. – № 536. – с.163-165
5. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. [Текст]/ А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т.Брик, П.І. Гвоздик, Т.В. Князькова. – К.: Лібра, 2000. – 552с.
6. Петрова М.А. Вплив кислотності та йонної сили сольових розчинів на сорбційне вилучення стронцію та цезію на модифікованих глинистих мінералах [Текст]/ М.А. Петрова, А.Дж. Флауерс, І.М. Петрушка, І.М. Кріп // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №3. – с. 116–120
7. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами. [Текст]/ Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. №4/6(52). С.15.
8. Золотарев П. П. Приближенное решение задачи о внутренней диффузии в зерне сорбента для нелинейных изотерм. [Текст]/ П. П. Золотарев// Изв. АН СССР. Сер. хим. №3, 1972.- С. 526-528.
9. Врагов А. П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних та газонафтопереробних виробництв. [Текст]/ Анатолій Петрович Врагов Навчальний посібник. Суми, Університетська книга, 2007 р., - 284 с.