

и напряжения в нем определяются так же, как это описано в первом случае. Для относительно высоких степеней выгорания, когда выполняется условие (8), напряжения в остановленном реакторе могут значительно превышать термические напряжения (см. рис. 2, б), поэтому при остановке возможно появление пластических деформаций (на поверхности блока).

Следует отметить, что при остановке реактора остаточные напряжения от неравномерного распухания вызывают трехосное растяжение, которое может оказаться причиной хрупкого разрушения пластичного материала блока, тем более что радиационные повреждения способствуют переходу материала в хрупкое состояние.

При оценке прочности в этом случае также необходимо учитывать напряжения от распухания.

Третий случай. Скорость ползучести материала блока значительна (относительно высокий уровень температур). Поскольку напряжения от неравномерного распухания растут постепенно, то за счет ползучести они в значительной степени будут релаксировать. В оценке прочности твэла при значительных тепловых нагрузках основную роль играют термические напряжения.

Охлаждение блока, в котором при работе вследствие релаксации почти исчезают как термические напряжения, так и напряжения от неравномерного распухания, вызовет появление значительных остаточных термических напряжений вследствие резкого падения скоростей ползучести при уменьшении уровня температур. Эти напряжения могут оказаться разрушающими для блоков из керамических материалов.

Поступила в Редакцию 25/V 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Марчук. Численные методы расчета ядерных реакторов. М., Госатомиздат, 1961.
2. Бенс и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 325.
3. В. М. Агранович, Э. Я. Михлин, Л. П. Семенов. «Атомная энергия», 15, 393 (1963).
4. В. Вольф, Ж. Вейнер. Theory of Thermal Stresses. N. Y.—London, Columbia University, 1960.
5. F. Rongh, R. Dickerson. Nucleonics, 18, 70 (1960).
6. J. A. Inscogh. Nucl. Engng, No. 87, 272 (1963).
7. Сборник «Прочность и деформация в неравномерных температурных полях». Под ред. Я. Б. Фридмана. М., Госатомиздат, 1962.

УДК 621.039.714:546.432

Удаление радия из жидких отходов сорбцией на двуокиси марганца

А. П. Тютрина, Б. П. Жагин, В. Г. Базуров

Изучена возможность применения аморфной двуокиси марганца и пиролюзита для удаления радия из сбросных вод уранового производства. В качестве сорбентов рекомендуется применять искусственно приготовленную двуокись марганца, нанесенную на поверхность древесных опилок, или пиролюзит, применяемый в колоннах со взвешенным слоем. Отработанный пиролюзит можно рационально использовать для окисления урана на стадии вскрытия руды.

Жидкие отходы, которые образуются в результате гидрометаллургической переработки уранового сырья, содержат значительное количество вредных примесей. Так, по радио превышение концентрации по сравнению с допустимой нередко достигает одного-двух порядков;

установленная предельно допустимая концентрация (ПДК) равна $5 \cdot 10^{-11}$ кюри/л [1].

Аморфная двуокись марганца известна как эффективный сорбент для элементов группы щелочноземельных металлов [2]. Эблер и Бендер показали [3], что активная двуокись хорошо сорбирует радий даже на фоне высокой концентрации бария. В настоящей работе для удаления радия из сбросных вод были использованы аморфная двуокись марганца и пиролюзит.

Сорбент, позволяющий проводить непрерывный процесс в динамических условиях, можно получить распределением аморфной двуокиси на развитой поверхности твердого грубодис-

персного наполнителя, хорошо удерживающего осадок. В качестве основы для нанесения двуокиси использовались древесные опилки.

Для приготовления сорбента воздушно-сухие опилки пропитывались 0,1 М раствором перманганата калия. Расход реагента составлял 70—80 мг/г опилок. В некоторых случаях опилки дополнительно обрабатывали раствором хлористого марганца. Сорбент загружали в колонки диаметром 20—35 мм и отмывали от ионов калия и хлора дистиллированной водой. Вес опилок был равен 7—30 г. Сорбцию радиия изучали на растворах со сложным солевым составом, который соответствовал промышленным сточным водам. Усредненный состав растворов приведен в табл. 1. Линейная скорость фильтрации составляла 0,5—1,2 м/ч. Раствор контактировал с сорбентом в течение 7—16 мин.

В результате взаимодействия раствора 1 с аморфной двуокисью марганца, распределенной на опилках, происходила эффективная сорбция радиия. Остаточная концентрация радиия, равная ПДК, устанавливалась в фильтрате после прохождения 6 л/г опилок. Сорбционная емкость двуокиси при этом составляла $1,4 \cdot 10^{-7}$ кюри/г, что эквивалентно $1,4 \cdot 10^{-9}$ кюри/г опилок. Из-за длительности эксперимента не было достигнуто полной сорбционной емкости.

Сорбция радиия из раствора 2 при pH = 7,3 также протекала достаточно эффективно. Данные этой серии опытов приведены на рис. 1; кривые 1 и 2 практически не отличаются друг от друга, поэтому дополнительная обработка опилок раствором хлористого марганца не обязательна.

В случае, когда остаточная концентрация радиия в фильтрате не превышает ПДК, сорбционная емкость двуокиси составляет $2,8 \times 10^{-7}$ кюри/г, или $2,2 \cdot 10^{-9}$ кюри/г опилок, что в пересчете на объем пропущенного раствора соответствует 1,9 л/г. Полная сорбционная емкость в тех же условиях достигала $5 \cdot 10^{-7}$ кюри/г MnO_2 , т. е. $4,0 \cdot 10^{-9}$ кюри/г опилок.

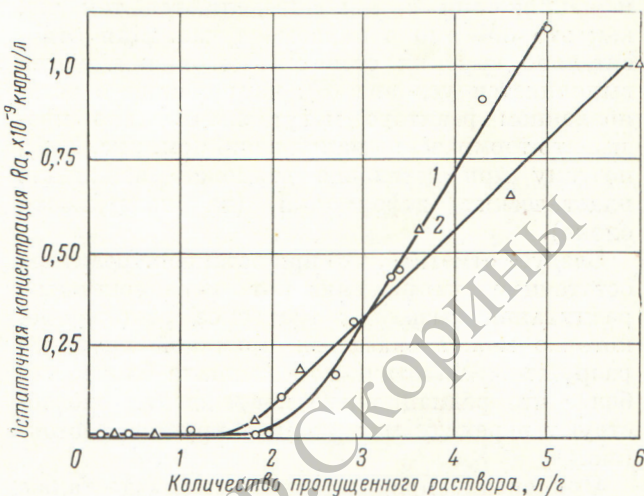


Рис. 1. Динамика сорбции радиия на аморфной двуокиси марганца при pH=7,3:

1 — опилки, обработанные 0,1 М $KMnO_4$; 2 — опилки, обработанные 0,1 М $KMnO_4$ и 0,25 М $MnCl_2$.

Сорбция радиия из промышленных растворов исследовалась также на природном пиролюзите, содержащем 63% MnO_2 . Использованные образцы минерала не набухали и при смачивании сохраняли исходную дисперсность. Исследовали следующие фракции пиролюзита: 0,63—1,0 мм; 0,4—0,63 мм; 0,05—0,3 мм и <0,05 мм. Процесс сорбции проводили в статических и динамических условиях.

При статических условиях навеску измельченного минерала весом 1 г помещали в стакан и перемешивали с 1 л раствора 2 (см. табл. 1) в течение 30 мин до установления равновесия. После отстаивания в течение суток осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат анализировали на содержание радиия, а осадок вновь переносили в стакан и перемешивали со свежей порцией раствора.

Было проведено две серии опытов с растворами, pH которых составлял 7,3 и 10,3. Растворы с pH = 10,3 готовили путем известкования исходного раствора 2 суспензией гидроксида кальция с последующим отделением осадка.

Таблица 1

Состав растворов, г/л

Раст-вор	pH	Ra	U	Ca	Mg	Fe	F	SO ₄	NO ₃	Cl	Сухой остаток
1	10,5	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	1,19	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	2,5	3,0	$6,4 \cdot 10^{-2}$	9,2
2	7,3	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-5}$	1,10	1,55	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	8,0	—	—	17,1

В каждой из двух серий опытов сорбционная емкость зависела от величины поверхности осадка и закономерно увеличивалась с уменьшением радиуса частиц сорбента. Наиболее характерные зависимости наблюдались при сорбции радия из щелочного раствора (рис. 2). Некоторый разброс точек на графике обусловлен неизбежными колебаниями концентрации радия в исходном растворе. Для соответствующих степеней измельчения сорбционная емкость в щелочной среде выше, чем в нейтральной.

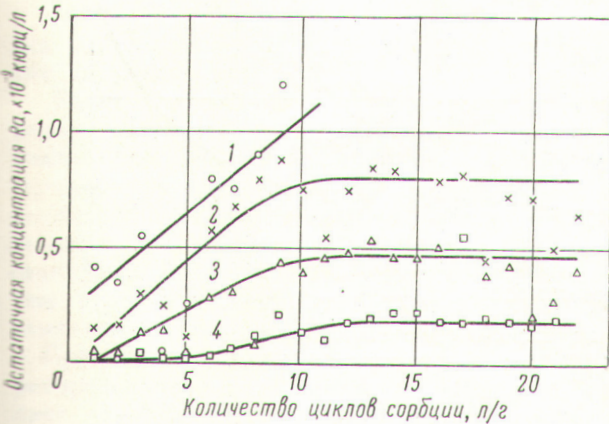


Рис. 2. Сорбция радия пиролюзитом в статических условиях при pH=10,3:

1 — фракция 0,63—1 мм; 2 — фракция 0,4—0,63 мм; 3 — фракция 0,05—0,3 мм; 4 — фракция < 0,05 мм.

При pH = 10,3 после 22 стадий сорбции не было достигнуто полной сорбционной емкости и твердая фаза была далека от насыщения. Сорбционные емкости пиролюзита различных фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сорбционная емкость пиролюзита в статических условиях при значениях pH, равных 7,3 и 10,3

Фракция сорбента	pH	Количество обработанного раствора, л	Сорбционная емкость, кюри/л	Примечание
0,63—1,0	7,3	5	$1,27 \cdot 10^{-9}$	} Полной сорбционной емкости не достигнуто
	10,3	9	$2,72 \cdot 10^{-9}$	
	7,3	6	$0,88 \cdot 10^{-9}$	
0,4—0,63	10,3	22	$1,4 \cdot 10^{-8}$	
	7,3	27	$1,48 \cdot 10^{-9}$	
0,05—0,3	10,3	22	$1,76 \cdot 10^{-8}$	
	7,3	27	$2,48 \cdot 10^{-8}$	
< 0,05	10,3	22	$2,48 \cdot 10^{-8}$	

В динамических условиях сорбционную емкость определяли для трех фракций: 0,63—

1,0 мм, 0,4—0,63 мм, 0,3—0,4 мм. Более тонкие фракции из-за большого уплотнения под действием потока не позволяли получать скорости фильтрации, приемлемые для промышленных целей. Величины сорбционной емкости рассчитывались на основании анализа твердой фазы и фильтрата. Так же, как и в статических условиях, сорбционная емкость сорбента возрастает с увеличением его удельной поверхности и составляет для фракции 0,63—1,0 мм $0,73 \cdot 10^{-9}$ кюри/г; для 0,4—0,63 мм $1,41 \times 10^{-9}$ кюри/г; для 0,3—0,4 мм $2,53 \cdot 10^{-9}$ кюри/г.

Применение инертного наполнителя, придающего большую пористость слою сорбента, позволяет использовать более тонкие фракции. В качестве наполнителя использовали древесные опилки. Хорошо регулируемую скорость потока при удовлетворительной проницаемости удается получить при условии, когда весовое отношение пиролюзита к опилкам не превышает 5 : 1. Параметры фильтрационных колонн с наполнителем приведены в табл. 3; сечение колонны составляло 4,15 см². Зависимость динамики сорбции радия от размера частиц сорбента показана на рис. 3.

Таблица 3

Параметры фильтрационных колонн, содержащих смесь пиролюзита с опилками

Номер колонны	Фракция пиролюзита, мм	Высота слоя сорбента, см	Линейная скорость, м/ч	Время взаимодействия раствора с сорбентом, мин
1	0,05—1,0	22	1,0—2,4	6—11
2	< 0,25	17	1,2	9
3	< 0,05	12	1,2	6

Значительный удельный вес природного пиролюзита дает возможность проводить сорбцию во взвешенном слое при ограничении скорости потока жидкости. Количество сорбента, которое уносится потоком, зависит для данной фракции от скорости фильтрования раствора, параметров колонны и степени неоднородности частиц. При размере частиц < 0,25 мм и скорости 5 м/ч потеря в весе сорбента составляет 25—28%. С уменьшением скорости степень выноса резко сокращается и при 3 м/ч не превышает 4—5%. Параметры колонн и динамика сорбции пиролюзита во взвешенном слое приведены в табл. 4 и на рис. 4. Сорбционные колонны с пиролюзитом были последовательно соединены с колоннами, содержащими опилки

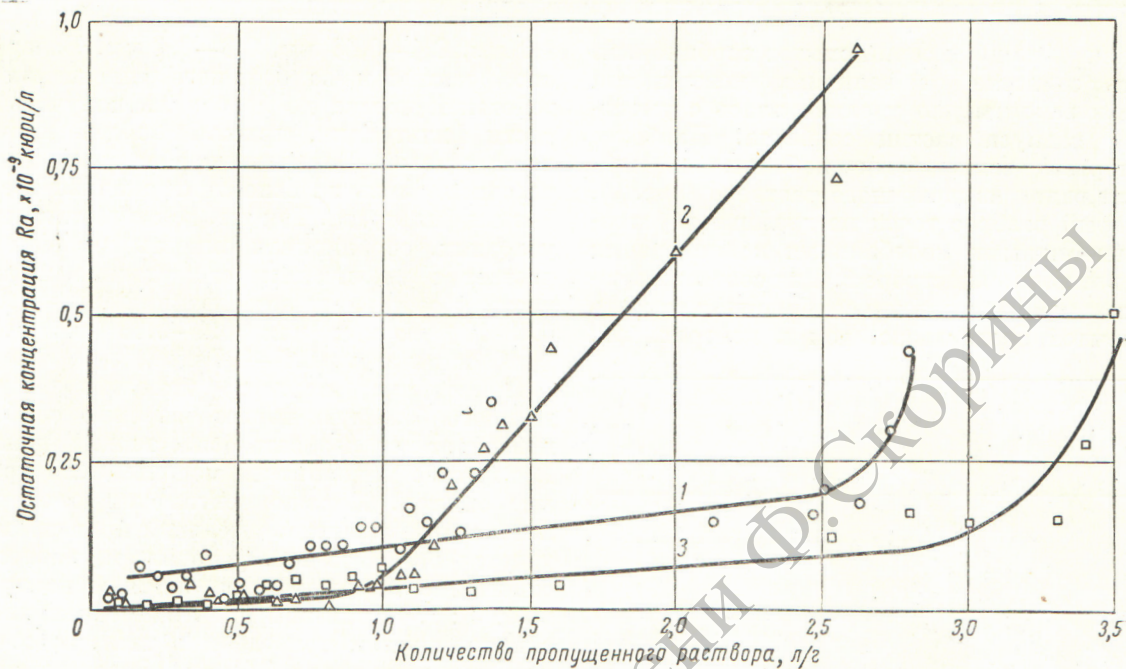


Рис. 3. Динамика сорбции радия на пиролизите с наполнителем:
 1 — фракция 0,05—1 мм; 2 — фракция < 0,25 мм; 3 — фракция < 0,05 мм.

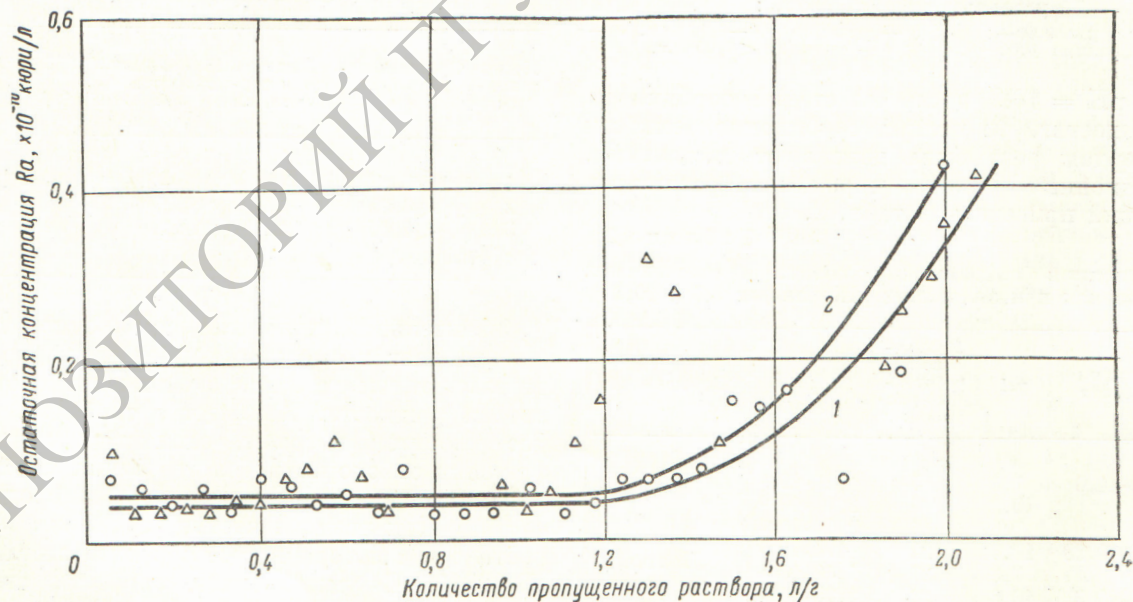


Рис. 4. Сорбция радия во взвешенном слое пиролизита:
 1, 2 — линейная скорость 1,6 и 3,3 м/ч соответственно.

Параметры колонн со взвешенным слоем пиролюзита

Номер колонны	Размер частиц пиролюзита, мм	Диаметр колонн, см	Вес пиролюзита, г	Высота слоя пиролюзита, см	Вес опилок, г	Высота слоя опилок, см	Отношение веса пиролюзита к опилкам	Линейная скорость потока, м/ч
1	< 0,25	1,4	30	18	10	42	3:1	3,3
2	< 0,25	2,0	35	10,7	7	15	5:1	1,6

для улавливания той части пиролюзита, которая выносится потоком.

Ранее указывалось [3], что взаимодействие радия с двуокисью марганца можно объяснить химическим процессом, происходящим на поверхности твердой фазы. Прочное фиксирование радия осадком может быть обусловлено образованием адсорбционного соединения типа мanganита или пироманганита, менее растворимого, чем соответствующие соли других щелочноземельных металлов.

Применение аморфной двуокиси марганца, распределенной на поверхности опилок, позволяет осуществлять в динамических условиях эффективную сорбцию радия из солевых растворов, содержащих до 20 г/л солей, получая растворы с концентрацией радия ниже предельно допустимой. Использование опилок для нанесения сорбента привлекательно тем, что после цикла сорбции можно достичь высокой степени концентрирования радия в твердой фазе посредством ее сжигания. При этом вес сорбента уменьшается в 20—50 раз в зависимости от солевого состава обрабатываемого раствора; полная сорбционная емкость двуокиси марганца достигает $5 \cdot 10^{-7}$ кюри/г.

В случае использования тонких фракций природного пиролюзита в смеси с опилками для получения промышленных скоростей фильтрации соотношение компонентов не должно превышать 5:1. При сорбции радия в динамических условиях для скоростей потока не больше 5 м/ч равновесное состояние достигается так же быстро, как и при статических условиях. Установлено, что сорбционные емкости для тех и других условий имеют один порядок и возрастают с увеличением рН.

Применение пиролюзита для очистки растворов позволяет проводить процесс в неслож-

ной аппаратуре при большой скорости потока. Эффективное использование рабочего объема колонн при фильтрации сверху вниз может быть достигнуто применением пиролюзита без наполнителя. Однако дисперсность сорбента при этом лимитируется его проницаемостью.

Более предпочтительна сорбция радия на пиролюзите во взвешенном слое, что дает возможность осуществлять сорбцию радия из жидкости, содержащей значительное количество твердых примесей. Интенсивное перемешивание частиц сорбента во взвешенном слое приближает условия сорбции к статическим.

Эффективность процесса может быть повышена при использовании системы адсорберов с фильтрами для улавливания уносимых потоком твердых частиц. В качестве дешевого и доступного материала для фильтра можно рекомендовать древесные опилки.

При сернокислотном вскрытии руд пиролюзит применяется в качестве окислителя. Поэтому процесс сорбции радия можно рационально сочетать с последующим использованием отработанного сорбента на стадии вскрытия руды.

Авторы благодарят С. В. Головина, В. А. Голинова и А. И. Шустову за помощь в проведении настоящей работы.

Поступила в Редакцию 13/V 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. М., Госатомиздат, 1960.
2. Е. В. Алексеевский. Активная двуокись марганца, Л., ОНТИ — Химтеоретиздат, 1937.
3. E. E b l e r, W. B e n d e r. Z. anorgan. chem., 84, 77 (1913); Z. angew. chem., 28, 1042 (1915).

