

Испытание новых сорбентов для очистки жидких отходов с низким уровнем радиоактивности

Ф. В. РАУЗЕН, Н. П. ТРУШКОВ

УДК 621.039.7:66.074.7

В Советском Союзе разработан и внедрен метод очистки жидких отходов с низким уровнем радиоактивности, основанный на принципе полного обессоливания растворов. Хотя с помощью этого метода можно очистить растворы от радиоизотопов до среднегодовых допустимых концентраций (СДК), он имеет ряд недостатков; один из них — необходимость в переработке большого объема регенерационных растворов, если в исходных растворах содержание солей превышает 0,5—1 г/л.

На последнем симпозиуме МАГАТЭ по переработке отходов с низким уровнем радиоактивности (1970 г.) Ван де Вурд предложил заменить высокомолекулярные синтетические ионообменные смолы на частично сульфированный битум и различные неорганические сорбенты [1].

В настоящей работе была проверена возможность применения частично сульфированного битума для очистки растворов с низким уровнем радиоактивности. Из битума марки БН-4 был изготовлен сорбент, близкий по свойствам к сорбенту, предложенному Ван де Вурдом. На этом сульфированном битуме была проверена очистка от радиоизотопов цезия и стронция следующих растворов, имитирующих составы жидких отходов: 1) воды Атомного центра в Моле (с которыми работал Ван де Вурд), содержание солей около 100 мг/л; 2) растворы с Московской станции очистки (МСО), содержание около 0,7 г/л; 3) растворы с большим содержанием солей (до 2 г/л).

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Из рис. 1 видно, что объемы растворов, очищенных нами и Ван де Вурдом, были примерно одинаковыми. На нашем частично сульфированном битуме происходит более полная очистка от цезия и несколько меньшая от стронция, чем на битуме, приготовленном Ван де Вурдом. Из приведенных на рис. 2 и в табл. 1 результатов видно, что емкость частично сульфированного битума составляет 0,9—1,2 мг-экв/г. Длительность очистки раствора от изотопов стронция, иттрия и ионов кальция одинакова, а от изотопов цезия в два — десять раз меньше.

Коэффициенты очистки растворов от радиоизотопов стронция, иттрия и цезия в начале

фильтрацикла составляют 100, а затем снижаются до 10.

Для окончательной оценки возможности применения частично сульфированного битума мы сравнили его сорбционные свойства с синтетическим катионитом КУ-2 в Na-форме. Битумный сорбент можно использовать однократно, после чего его следует сплавлять в блоки с добавлением свежего битума. Катионит КУ-2 можно применять многократно, причем для десорбции используются растворы кислот, а для регенерации его свойств — растворы щелочи или солей. Предполагается полученные при этом регенераты упаривать, а кубовые остатки битумировать. Сравнительные объемы отходов, которые могут быть получены при использовании частично сульфированного битума и катионита КУ-2, представлены в табл. 2. Видно, что применение частично сульфированного битума вместо катионита КУ-2 приводит к увеличению объема отходов.

Сравнительные данные по очистке растворов на частично сульфированном битуме и катионите КУ-2 приведены на рис. 3. Они показывают, что на катионите КУ-2 достигается не только более длительная, но и более глубокая очистка раствора от радиоизотопов, чем на частично сульфированном битуме. Таким образом, очистка с использованием частично сульфированного

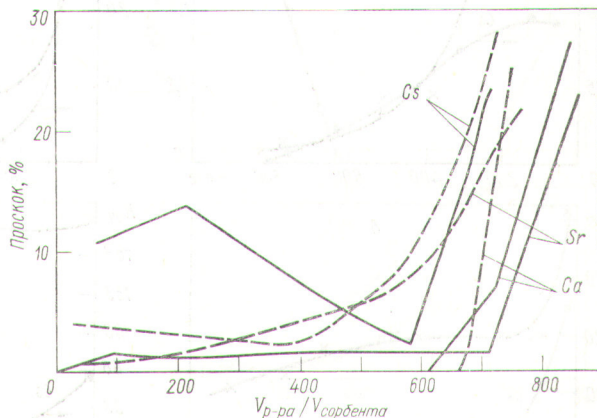


Рис. 1. Выходные кривые сорбции Sr^{90} , Cs^{137} и Ca^{2+} из сбросных растворов на различных сульфированных битумах: — — — результаты настоящей работы; — — — данные работы [1].

Длительность циклов фильтрации и коэффициенты очистки растворов на частично сульфированном битуме

Таблица 1

Номер опы-тов	Исходный раствор				Q	Фильтрат				ДОЕ по каль-цию, мг-экв/г	
	рН	концентрация, мг-экв/л		активность, имп/мин·мл		активность, имп/мин·мл		коэффициент очистки от			
		Na	Ca	Sr		Cs	Sr	Cs	Sr		Cs
1	6,9	—	1,4	2700	700	650	54	17	50	40	0,91
2	7,8	3,6	3,4	4000	—	350	270	—	15	—	1,19
2*	7,8	3,6	3,4	—	850	150	—	40	21	24	1,19
3*	7,2	12,7	—	1300	—	2·100	60	—	—	—	—
3*	7,2	12,7	—	—	760	200	—	42	—	18	—
4	8,1	20,0	1,5	3500	—	625	22	—	160	—	1,15
4*	8,1	20,0	1,5	—	1720	225	—	41	—	42	1,15

Примечание. Звездочкой отмечены опыты, в которых фильтрование раствора продолжалось до тех пор, пока коэффициент очистки от изотопов не оказывался равным 10; в других случаях — до начала появления в растворе ионов кальция; Q — количество раствора, которое прошло через 1 г (5 мл) частично сульфированного битума.

битума не приведет к уменьшению объема отходов, ухудшит очистку растворов и, по-видимому, не будет дешевле, чем очистка на катионите КУ-2.

В нашем докладе на конференции стран — членов СЭВ [2] в Дрездене в 1967 г. было показано, что с увеличением концентрации ионов натрия в растворе длительность фильтроцикла

очистки растворов от Cs^{137} на катионите КУ-2 в Na-форме уменьшается. Причем конец очистки от изотопов цезия намного предшествует началу появления в фильтрате ионов кальция. Поэтому при использовании катионита КУ-2 в Na-форме для очистки солевых растворов, содержащих изотопы цезия, получают большой объем отходов.

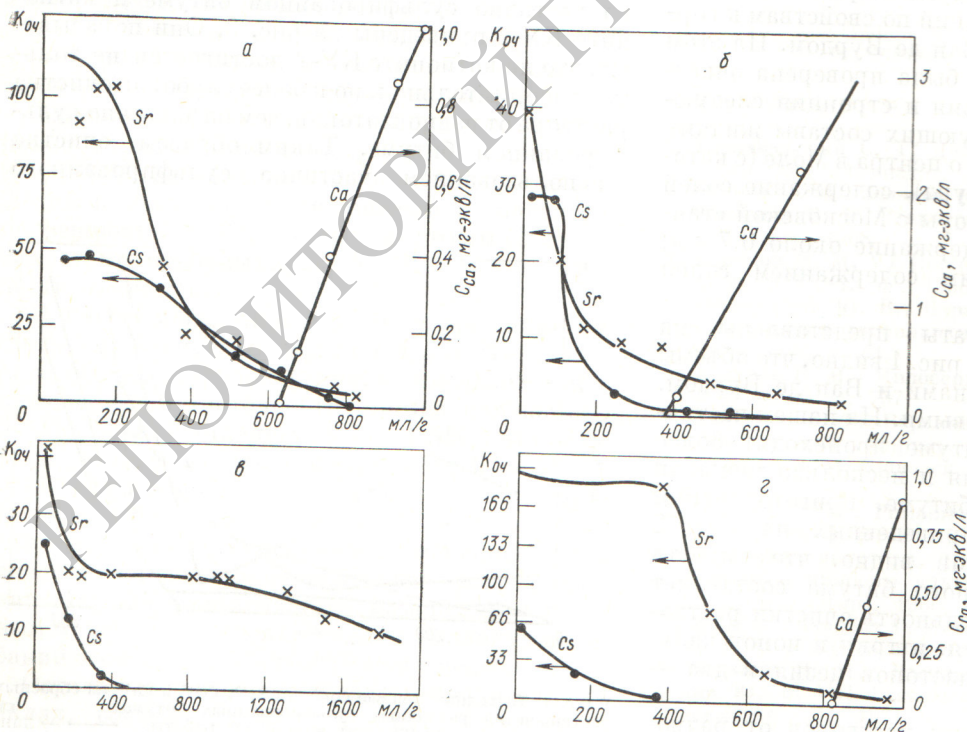


Рис. 2. Выходные кривые и коэффициенты очистки растворов на частично сульфированном битуме в Na-форме:

а — Ca^{+2} 1,5 мг-экв/л (Атомный центр в Моле); б — Ca^{+2} 2,8 мг-экв/л, Na^+ 3,6 мг-экв/л (МСО); в — Na^+ 12,7 мг-экв/л; г — Ca^{+2} 20 мг-экв/л (обмывочные роды станции захоронения в Загорске).

Объем отходов (% объема очищенной воды)

Таблица 2

Исследуемый раствор *	Очистка на сульфированном битуме			Очистка на катионите КУ-2 в натриевой форме		
	объем очищенного раствора **	объем жидких отходов, %	объем битумных блоков	объем очищенного расхода **	объем жидких отходов, %	объем битумных блоков
Атомный центр в Моле	130	0,77	1	1000	0,5	0,03
Московская станция очистки	30	3,3	4,4	180	2,8	0,19
Станция захоронения в г. Загорске	45	2,2	2,9	330	1,5	0,1

* Раствор имитировал состав сбросных вод в указанных местах.
** В колоночных объемах.

В США для удаления радиоизотопов цезия из растворов, содержащих 2 г/л солей, применяют фенольно-карбоксильный катионит дуолит Cs-100. Предварительно производят содово-карбонатное осаждение ионов кальция и магния. При pH=12 коэффициент разделения натрия и цезия на ионите дуолит Cs-100 составляет 160. Следует отметить, что на ионите дауэкс 50 эта величина, как и на нашем катионите КУ-2, равна трем.

Ранее нами были опробованы некоторые промышленные отечественные карбоксильные смолы, например КБ-4, КБ-2 и пр. Оказалось, что на них достигается такая же очистка от цезия в присутствии ионов натрия, как на катионите КУ-2. В поисках селективного к цезию сорбента мы испытали фенольно-карбоксильный катионит КБ-51, синтезированный и изготовленный в Нижнетагильской лаборатории НИИПМ [3]. Установлено, что с помощью этого сорбента можно извлекать цезий из растворов с высокой концентрацией ионов натрия. Исходным сырьем для этого катионита служит салициловая кислота, фенол и формалин. Были получены смолы, содержащие на 1 М салициловой кислоты 0,2; 0,5; 0,7 и 1 М фенола (это соответствует маркам КБ-51 × 2, КБ-51 × 5, КБ-51 × 7 и КБ-51 × 10).

В табл. 3 приведены коэффициенты очистки растворов от изотопов цезия на карбоксильных смолах КБ-51, для сравнения приведены результаты, полученные на других ранее опробованных ионитах.

На рис. 4 приведены выходные кривые, полученные при фильтровании через катионит КБ-51 × 7 растворов трех составов: 1) раствор со-

Коэффициенты очистки раствора от цезия (раствор содержит 2 г/л солей)

Таблица 3

Марка ионита	pH = 7 ÷ 8	pH = 11,7 ÷ 11
КБ-51 × 2	105	—
КБ-51 × 5	226	260
КБ-51 × 7	260	400
КБ-51 × 10	—	300
КУ-2	5,7	8
КУ-2	7,0	130
КБ-2	5,9	40
Вофатит CN	25	70

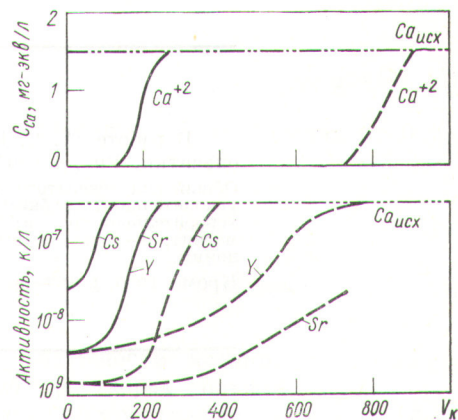


Рис. 3. Выходные кривые сорбции Sr⁹⁰, Y⁹⁰, Cs¹³⁷ и Ca²⁺ из сбросных вод на катионите КУ-2 (---) и сульфированном битуме (—).

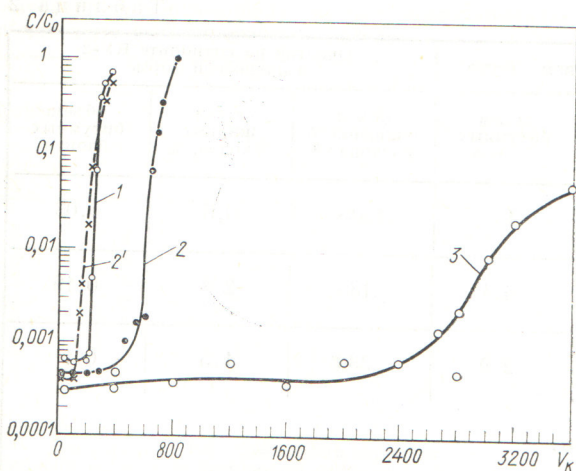


Рис. 4. Выходные кривые сорбции Cs^{137} на катионите KB-51x7 и КУ-2.

держал 10 мг-экв/л хлоридов, нитратов и сульфатов натрия и 3 мг-экв/л нитрата кальция, pH=7 (кривая 1); 2) раствор содержал столько же солей натрия, но без ионов кальция, pH=7 (кривая 2); 3) раствор, аналогичный по составу предыдущему, но pH=11,7 (кривая 3).

Полученные выходные кривые показаны на рис. 4. Видно, что концентрация цезия в растворе, несмотря на присутствие солей натрия, снижается в 1000 и более раз. При повышении pH с 7—8 до 11,7—12 емкость сорбента увеличивается более чем в пять раз, а в присутствии ионов кальция она уменьшается в два раза. Из сопоставления результатов сорбции цезия на карбоксильном фенольно-салициловом сорбенте и катионите КУ-2 в Na-форме (см. рис. 4,

кривые 2 и 2') видны явные преимущества в первом случае. Из раствора с pH=11,7 длительность фильтроцикла очистки от цезия превышает 2500 колоночных объемов. Такие же результаты получены при анализе сбросных растворов, поступающих на Московскую станцию очистки. В них был внесен изотоп цезия до активности раствора, равной $1,1 \cdot 10^{-5}$ кюри/л. В фильтрате цезий не был обнаружен, следовательно, коэффициент очистки превысил 3000 раз. На 1 л сорбента можно очистить не менее 1 м³ раствора. После чего цезий можно десорбировать и регенерировать сорбционные свойства ионита раствором едкого натра. Результаты, полученные на опытной установке, показывают, что если последовательно установить катионит КУ-2 в Na-форме, анионит также в солевой форме и карбоксильный катионит KB-51, то можно очистить от всех радионуклидов воду Московской станции очистки и снизить объем растворов, подлежащих упариванию, в два раза. В воде, поступающей на МСО, содержится всего 0,5—0,7 г/л солей. При большем содержании солей объемы упариваемых растворов могут быть снижены еще больше.

Поступила в Редакцию 21/VII 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van de Voorde N., Peeters K. Management of Low and Intermediate-Level Radioactive Wastes. Vienna, IAEA, 1970, p. 669.
2. Раузен Ф. В. и др. Сборник докладов научно-технической конференции специалистов стран — членов СЭВ (Дрезден, сентябрь 1967). М., СЭВ, 1968.
3. Богданов В. П., Каверзнева Е. Д. «Изв. АН СССР. Серия химии», 1969, вып. 2, с. 469.

ПОПРАВКИ

В работе А. С. Иванова и др. (т. 34, вып. 5, стр. 401) допущены опечатки. Рис. 1 (см. стр. 402) должен иметь такую подпись:

Общий вид генератора и схема разводки пучка: 1—инжектор; 2—верхняя секция ускорительной трубки; 3—нижняя секция опорной колонны; 4—нижняя секция ускорительной трубки; 5—раздаточный магнит; 6—ионопровод; 7—анализирующий магнит; 8—котел; 9—высоковольтный электрод; 10—верхняя секция опорной колонны.

Кроме того, в литературной ссылке [4] следует читать А. Л. Бортнянский.