

УДК 550.402

И.М. Руденко*аспирант, младший научный сотрудник
Института геохимии окружающей среды НАН Украины***УЛУЧШЕНИЕ АККУМУЛЯЦИИ ТРИТИЯ
В ВОДОПРОНИЦАЕМЫХ РЕАКЦИОННЫХ БАРЬЕРАХ**

В статье предоставлены результаты по экспериментальному исследованию адсорбционной емкости бентонит-цеолитовых композитов и влиянию на их адсорбционные свойства органических веществ (гуминовой кислоты и раствора танина) с целью использования в водопроницаемых реакционных барьерах для снижения удельной активности трития в геофильтрационных потоках тритиевой воды. В эксперименте использовалась циклическая система для длительной обратной фильтрации НТО сквозь подготовленные минеральные мембраны.

Введение

Наличие в Украине 5 АЭС и 5 региональных хранилищ радиоактивных отходов обуславливает потенциальную опасность тритиевого загрязнения биосферы, приземной атмосферы и подземных вод зоны активного водообмена. Для решения проблемы предотвращения загрязнения гидросферы тритием предлагается использование водопроницаемых реакционных барьеров (ВРБ). Принципиальная идея ВРБ заключается в том, что в загрязненных подземных водах после их протекания сквозь тело наполнения ВРБ загрязнители деградируют или их концентрация изменяется до безопасного уровня (рисунки 1) [6]. Для очистки подземных вод с использованием ВРБ необходимо иметь достаточную исходную информацию, т.е. данные предварительного мониторинга геологической, гидрогеологической, гидрологической, стратиграфической и литологической сред.

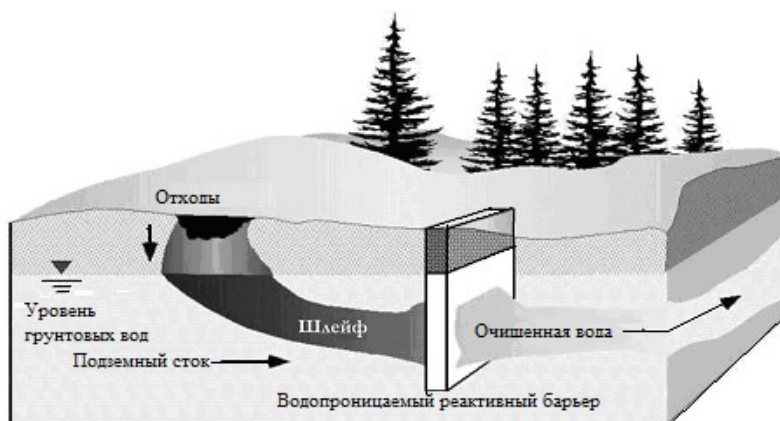


Рисунок 1. – Базовая концепция водопроницаемого реакционного барьера

Очистительные технологии, которые применяются в ВРБ, должны быть достаточно эффективными для долговременного уменьшения концентраций загрязняющих компонентов, поскольку барьер сооружается один раз и его реакционную зону трудно потом заменить или изменить ее мощность. В качестве реагирующего вещества предлагается использование глинистых минералов, которые являются мощным геохимическим барьером на пути распространения геоинфильтрационного потока трития.

Научный руководитель – В.В. Долин, доктор геологических наук, профессор, заведующий отделом биогеохимии Института геохимии окружающей среды НАН Украины

Глинистые минералы способны к поглощению трития в результате процессов поверхностной и межслоевой сорбции воды и изотопного обмена в структурных ОН-группах [3; 4]. В соответствии с предыдущими исследованиями [2], наиболее пригодным веществом для создания ВРБ является бентонит. В выполненных экспериментах используется бентонит черкасского месторождения, который почти на 80–90% состоит из монтмориллонита – слоистого силиката структурного типа 2 : 1.

Накопление трития в структуре монтмориллонита отвечает двухступенчатой модели механизма обмена тяжелых изотопов водорода, которые находятся в свободно мигрирующей тритиевой воде с протонами минеральной матрицы. На начальной стадии происходит вхождение молекул НТО в межслоевое пространство монтмориллонита, что ускоряется в результате разбухания сухой минеральной массы при ее контакте с тритиевой водой, когда происходит существенное увеличение расстояния между структурными пакетами. Процессы диффузии и всасывания при разбухании монтмориллонита создают условия для формирования прослоек из межпакетных молекул НТО и их взаимодействия с протонами минеральной структуры. На второй стадии за счет протон-тритонного обмена происходит переход трития из диссоциированных молекул воды, расположенных в межпакетных прослойках, в структурные позиции ОН-групп минерала.

Использование сплошной бентонитовой массы для создания регулирующего вещества в ВРБ невозможно из-за низкой гидравлической проницаемости бентонита [5]. Поэтому было предложено использование в качестве реагирующего вещества ВРБ бентонит-цеолитового композита (БЦК). Известно, что обменная катионная емкость цеолита близкая к такой, как у бентонита, что позволяет получить барьерные материалы с улучшенными и регулируемыми гидрогеологическими и физико-химическими свойствами. Было показано, что при прямой фильтрации увеличение содержания монтмориллонита в композите повышает эффективность процесса извлечения трития из тритиевой воды и его накопления в минеральной структуре.

Развитие адсорбционных и изотопно-обменных процессов в БЦК имеет почти линейный характер, поэтому можно ожидать близкий к аддитивному режим извлечения трития из тритиевой воды, обогащенной тритием (далее – НТО), и накопления его в композите [2]. Использование бентонита и цеолита является достаточно перспективным, особенно учитывая, что эти минералы являются продуктами крупнотоннажной добычи на месторождениях Украины и их применение не нуждается в сложных перерабатывающих технологиях. Вместе с тем остаются неопределенными полная адсорбционная емкость БЦК относительно трития и возможное влияние на адсорбционные свойства БЦК содержания органического вещества в его составе. Для решения этих вопросов выполнена серия долговременных динамических экспериментов.

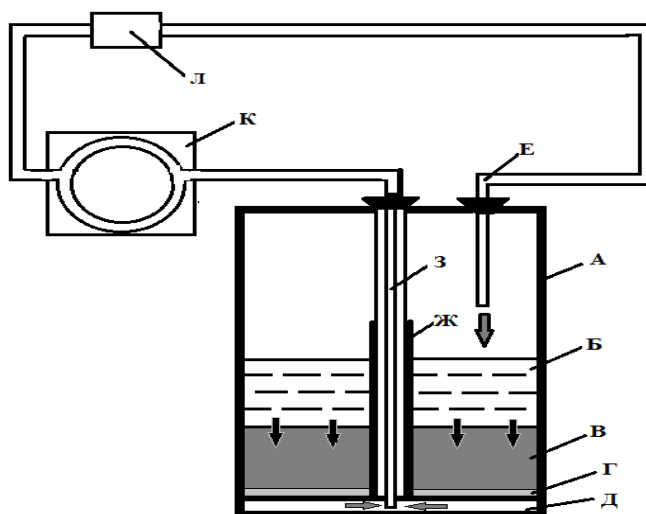
Методика исследований

Возвратная фильтрация сквозь БЦК. В течение полугода проводились эксперименты с целью определения наилучшего минерального композита относительно извлечения трития из геофильтрационного потока и влияния органики на улучшение адсорбционных свойств БЦК. Была подготовлена циклическая система, в которой осуществлялась долговременная возвратная фильтрация сквозь мембрану (рисунок 2).

Экспериментальная система состояла из полипропиленового резервуара (А, рисунок 2) объемом – 178,14 л и высотой – 15,5 см, закрытого крышкой. В сантиметре от дна установлена перфорированная пластина с полиамидной сеткой (Г, рисунок 2), на которой была размещена минеральная мембрана из БЦК. Полиамидная сетка предотвращала взмучивание и смешивание минеральных частичек. К полиамидной пластине прикреплен патрубок (Ж, рисунок 2), в который вставлена трубка, соединенная с

перистальтическим насосом для откачивания профильтрованной сквозь минеральную мембрану НТО (Е, К, рисунок 2). От перистальтического насоса откачанный из камеры фильтрат НТО по трубке возвращается обратно в резервуар для повторного прохождения сквозь минеральную мембрану. Такая циклическая система позволяет прокачивать определенный объем обогащенной тритием воды в долговременном режиме. В течение всего периода эксперимента отбирались пробы фильтрата НТО (Л, рисунок 2) для определения динамики изменения удельной активности трития в жидкой фазе.

Измерения удельной активности трития выполнялись с помощью лабораторного образца жидкостного сцинтилляционного β – спектрометра Triumpf, разработанного в Институте геохимии окружающей среды НАН Украины, с выборочными контрольными измерениями содержимого трития на жидкостном сцинтилляционном β – спектрометре Quantulus 1220 (LKW Wallac).



- А – полипропиленовый резервуар; Б – противевая вода, обогащенная тритием (НТО);
 В – слой сорбента; Г – полиамидная сетка; Д – камера для накопления фильтрата НТО;
 Е – трубка для откачивания фильтрата; Ж – патрубок для размещения трубки Е;
 З – трубка подачи фильтрата; К – перистальтический насос; Л – отверстие для отбора проб.

Рисунок 2. – Система возвратного циклического прокачивания НТО

Эксперимент выполнялся в два этапа. На первом этапе фильтрация происходила сквозь подготовленные минеральные мембраны. Во время второго этапа в циклические системы были добавлены органические сорбенты. На начальном этапе эксперимента использовались две циклические системы, в которых фильтрация НТО осуществлялась сквозь минеральные мембраны, изготовленные из БЦК.

В систему Ск-1 поместили 260 г минерального композита, который состоит из бентонита (10%) и цеолита (90%), которые были предварительно перетерты до пылеватого состояния. Сквозь минеральную мембрану фильтровалось НТО с удельной активностью $4\,100\text{ Бк/дм}^3$ объемом $1\,000\text{ мл}$. Плотность минерального сорбента – $0,99\text{ г/см}^3$, толщина слоя сорбента – 20 мм , площадь поверхности фильтрации – $114,9\text{ см}^2$.

В систему Ск-2 поместили 221 г минерального композита, состоящего из бентонита (20%) и цеолита (80%). Цеолит и бентонит, использованные в эксперименте, были перетерты до пылеватого состояния. Как и в системе Ск-1, сквозь минеральную мембрану фильтровалось НТО с удельной активностью $5\,400\text{ Бк/дм}^3$, объемом $1\,000\text{ мл}$. Плотность минерального сорбента в Ск-2 – $0,96\text{ г/см}^3$, толщина слоя сорбента – 20 мм , площадь поверхности фильтрации – $114,9\text{ см}^2$. Средняя скорость прокачивания НТО

в обеих циклических системах составляла 1,5–2 дм³ в сутки в зависимости от соотношения ингредиентов в минеральной мембране.

Целью экспериментов в обеих циклических системах являлось определение предельных возможностей минерального слоя извлекать тритий из НТО.

В системе Ск-1 (10/90%) циклическое прокачивание длилось 111 суток, при этом было прокачено за весь период 566,7 дм³ НТО. В системе Ск-2 (20/80%) за 76 суток было прокачено за весь период 69,96 дм³ НТО.

Добавление органических соединений. На втором этапе эксперимента после прокачивания НТО сквозь минеральную мембрану с целью определения возможности улучшения адсорбционных и изотопно-обменных свойств БЦК в циклических системах Ск-1 и Ск-2 были добавлены соответственно раствор гуминовой кислоты (Ск-4) и танина (система Ск-5). В систему Ск-4 после завершения отбора проб из системы Ск-1 было добавлено 20 мл раствора гуминовой кислоты (3,5% от остаточного объема НТО). В системе Ск-5 было добавлено 40 мл 2,5% раствора танина.

Гуминовые кислоты – группа естественных органических кислот. По химическому строению это высокомолекулярные, в основном ароматические, оксикарбоновые кислоты. На ранних стадиях метаморфизма они содержат метоксильные группы. Основой их структуры являются конденсируемые системы, которые включают алициклические и ароматические кольца, боковые цепи и функциональные группы при ядре и в боковых цепях (рисунок 3).

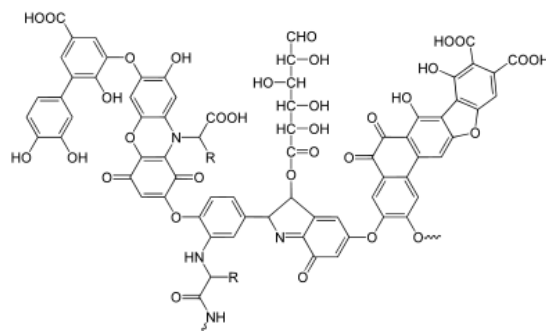


Рисунок 3. – Структура гуминовой кислоты

Предполагалось, что гуминовая кислота позволит модифицировать обменные каналы в минеральном сорбенте. В кислоте содержатся поверхностные группы, которые могут способствовать обмену трития и удержанию его в ОН-группах. Модификация происходит за счет наличия на поверхности алюмосиликатного сорбента ОН-групп, а также подвижных ионов и наличия в гуминовой кислоте значительного количества групп -ОН, -СООН и в меньшем количестве – NH и NH₂. Гуминовые кислоты адсорбируются на поверхности, создавая дополнительное количество обменных центров за счет имеющихся групп. Сквозь обогащенную мембрану на протяжении 133 суток было прокачено 161,5 дм³.

Танины – группа фенольных соединений растительного происхождения, которые содержат большое число гидроксильных групп (ОН) (рисунок 4). Молярная масса – от 500 до 3 000 г/моль. Танин – полусинтетическое вещество, которое может рассматриваться как макроструктурный фрагмент гуминовой кислоты. Танин имеет меньшую молекулярную массу, чем гуминовая кислота, но более сильное комплексообразующее действие и четко сформированную структуру.

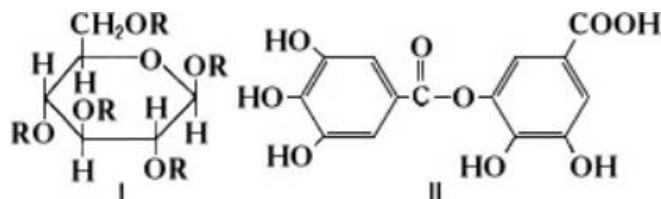


Рисунок 4. – Структурная формула танина

Добавление танина выполнено для выявления модельных механизмов взаимодействия между молекулами НТО тритиевой воды, растворенным органическим веществом и поверхностью неорганического сорбента.

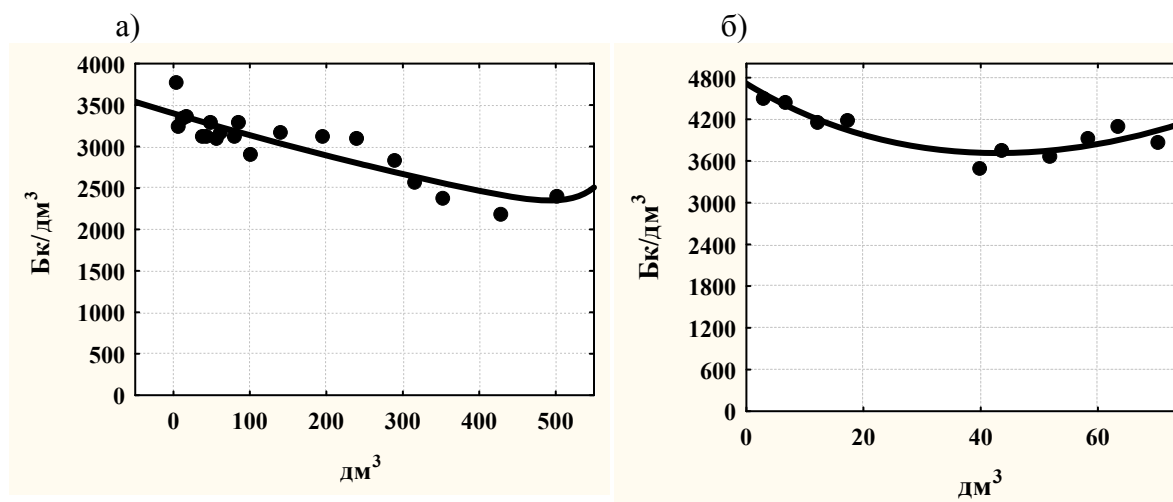
Результат планировалось получить за счет изотопного обмена между группами ОТ из раствора НТО с обменными группами OH, COOH из раствора танина.

Сквозь обогащенный раствором танина слой сорбента в течение 49 суток было прокачено 71,5 дм³ НТО.

Результаты и их обсуждение

В системе Ск-1 (10/90%) после фильтрации 426 дм³ НТО был установлен момент перенасыщения, когда из глинистой мембраны началось вымывание слабосвязанного трития. К моменту перенасыщения глинистой мембраны наблюдалось максимальное уменьшение удельной активности Т в жидкой фазе (на 48%) вследствие его извлечения сорбентом из тритиевой воды (рисунок 5а). При продолжении фильтрации удельная активность трития в фильтрате возросла на 18% вследствие вымывания трития из сорбента.

В системе Ск-2 (20/80%) момент перенасыщения наступил после прокачивания 39,6 дм³ НТО. При этом максимально возможное уменьшение активности трития достигает 31,9% (рисунок 5б). При продолжении фильтрации удельная активность трития в фильтрате возросла на 8%.



а) в системе Ск-1 (20/80%); б) в системе Ск-2 (10/90%)

Рисунок 5. – Возвратная цикличная фильтрация НТО сквозь БЦК

Из приведенных данных следует, что содержание бентонита в мембране существенно влияет на аккумуляцию трития. С увеличением количества глинистого материала снижается скорость фильтрации сквозь мембрану. Увеличение количества цеолита

с 80 до 90% увеличивает возможность накопления трития на 17,1%. Поэтому более эффективным для практического использования из двух приведенных систем является бентонит-цеолитовая мембрана с соотношением 10/90% с соответственно меньшим количеством бентонита.

Влияние органических веществ

На втором этапе эксперимента в раствор НТО в системе Ск-1 для улучшения сорбционных свойств БЦК добавили гуминовую кислоту (система Ск-4). После добавления гуминовой кислоты активность трития в жидкой фазе максимально уменьшилась на 26%. Перенасыщение наступило после прокачивания 111 дм^3 (рисунок 6а).

Предыдущее прокачивание без кислоты позволило уменьшить активность на 48%. Последняя активность перед добавлением кислоты в момент перенасыщения была на 30% меньше начальной. Добавление кислоты дало мгновенный результат: всего лишь через 5 дней прокачивания ($12,1 \text{ дм}^3$ НТО) активность уменьшилась на 13% по сравнению с предыдущей.

В результате наличие гуминовой кислоты в минеральной мембране позволило улучшить аккумуляцию трития. Из полученных данных следует, что добавление гуминовой кислоты является целесообразным, способствует получению положительных результатов за счет увеличения обменных групп.

Не исключено, что добавление большего количества гуминовой кислоты позволит минеральной мембране более долгое время удерживать тяжелые изотопы водорода в своей структуре.

В системе Ск-5 после добавления раствора танина активность НТО максимально уменьшилась на 15,2%. Таким образом, введение танина в водно-минеральную систему приводит к увеличению извлечения трития из раствора НТО минеральным композитом. Вместе с тем при продолжении фильтрации было установлено, что предел насыщения композита тритием наступает после 22 дм^3 (рисунок 6б).

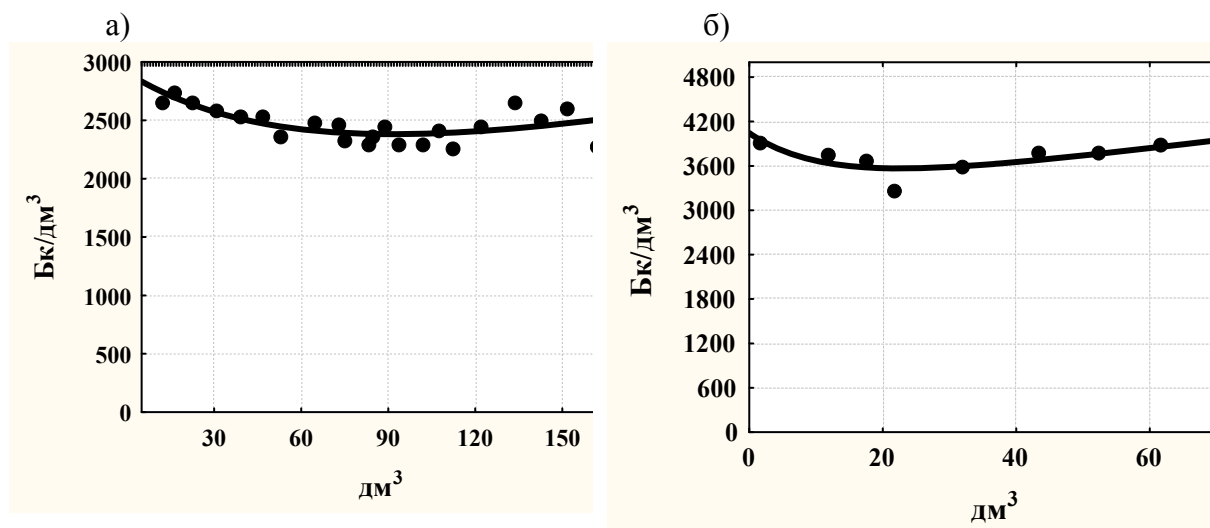


Рисунок 6. – Циклическая фильтрация НТО сквозь бентонит-цеолитовую смесь после добавления органических веществ

Експерименты с модификацией минерального сорбента растворами гуминовой кислоты и танина позволили оценить влияние танина как низкомолекулярного фрагмента гуминовой кислоты на улучшение аккумуляции трития БЦК. Они также объясняют высокую обменную емкость гуминовой кислоты за счет большого количества таниноподобных фрагментов в ее составе.

Заключение

На основе проведенных исследований по определению адсорбционной емкости БЦК и влиянию на их адсорбционные свойства органических веществ можно сделать следующие общие выводы:

1. Среди предложенных двух минеральных композитов лучшим для адсорбции трития из водного раствора является система с процентным соотношением 10/90. Этот минеральный сорбент извлекает из раствора НТО 48% удельной активности трития.
2. Установлено позитивное влияние модификации сорбентов гуминовой кислотой и ее макроструктурным фрагментом танином на интенсификацию изотопного обмена между группами ОТ из раствора НТО с обменными группами органических сорбентов, таких как OH, COOH и, возможно, NH и NH₂.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гречановська, О. Е. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.20 / О. Е. Гречановська. – Київ. – 2011. – 227 с.
2. Пушкаръов, О. В. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритівоєї води : сб. наук. пр. / О. В. Пушкаръов, В. М. Приймаченко, І. О. Золкін. – Київ : Ін-т геохімії навколишнього середовища НАН України. – 2012. – Вип. 20. – С. 98–108.
3. Тарасевич, Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наук. думка, 1988. – 248 с.
4. Kalinichenko, E. A. Fenoll Nach Ali, P. & López-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals / E. A. Kalinichenko, R. A. Pushkarova // Clay Minerals. – 2002. – № 37. – P. 497–508.
5. Kaya, A. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of finegrained soils / A. Kaya, H.-Y. Fang // Canadian Geotechnical Journal. – 2000. – № 37. – P. 943–950.
6. Sources and Effects of Ionizing Radiation : UNSCEAR, 2008. Report to the General Assembly. – New York : United Nations, 2010. – V. I. – 245 p.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 03.03.2015

Rudenko I.M. Improving the Accumulation of Tritium in Water Reactive Barriers

The article provided by the experimental investigation results for the adsorption capacity of the zeolite-bentonite composites and their influence on the adsorption properties of the organic substances (humic acid and tannin solution) to be used in permeable reactive barriers to reduce the tritium specific activity tritiated water by geofiltration flows. In the experiment was used a ring system for continuous inverse filtering through the HTO prepared mineral membrane.