

УДК 669.054.8:546.432

ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ
СООСАЖДЕНИЯ РАДИЯ С СУЛЬФАТОМ БАРИЯ В
ПРИСУТСТВИИ FeCl_3 И/ИЛИ AlCl_3

¹Рахимова О.В., ²Кудрявский Ю.П., ³Черный С.А.

¹Научно-производственная экологическая фирма «ЭКО-технология»,
г. Березники, Пермский край

ОАО «Соликамский магниевый завод»

²«Пермский государственный технический университет»
Березниковский филиал, Пермский край

³Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Экспериментально изучено влияние ионов Fe^{3+} и/или Al^{3+} на соосаждение радия с сульфатом бария из солевых растворов. Установлено, что ионы Fe^{3+} и Al^{3+} не проявляют конкурирующего действия у поверхности сульфата бария, что обусловлено различием механизмов поглощения ионов радия и многовалентных ионов. Повышение степени очистки радийсодержащих сточных вод может быть обеспечено при одновременном протекании двух процессов – соосаждении радия с сульфатом бария и поглощении радия оксигидратными коллекторами, при этом повышение pH до 11-12 и нагревание пульпы способствуют более полной дезактивации раствора. Полученные закономерности использованы при разработке усовершенствованной технологии обезвреживания и дезактивации солевых отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов.

Радиоактивные отходы, образующиеся на различных стадиях и пределах при переработке концентратов редких, рассеянных и редкоземельных металлов представляют собой сложные по составу полиметаллические системы, содержащие от 0,02 до 2% тория, дочерние продукты его распада и макрокомпоненты: Fe, Al, Mn, Cr, Ti, Zr, PЗЭ, Na, K, Ca, Mg и др. [1, 2] Традиционная, широко применяемая в настоящее время в промышленной практике технология дезактивации таких отходов, базируется на соосаждении радия с сульфатом бария и осаждении тория в форме оксигидрата путем обработки обезвреживаемых растворов и пульп известковым молоком.

Многокомпонентность исходных растворов, подлежащих дезактивации, наличие в них большого количества поливалентных металлов – Fe(III), Al и др. в той

или степени должно накладывать свой отпечаток на особенности процесса соосаждения радия с сульфатом бария.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что сведения о дезактивации сложных по составу солевых растворов крайне ограничены и порой противоречивы. Ранее (1980-1990 г.) были проведены исследования [3] по обезвреживанию и дезактивации растворов от "гидро-размыва" отработанного расплава солевого оросительного фильтра (СОФ) процесса хлорирования лопаритовых концентратов, содержащих, г/дм³: 0,36±0,26 Та; 1,86±0,76 Nb; 0,32±0,17 Ti; 7,81±4,57 Th; 28,76±12,62 PЗЭ; 17,37±6,32 Fe; 19,42±9,94 Al; 10,02±4,35 SiO₂; 18,42±7,33 Н.О.; хлориды калия, натрия магния, кальция; рН_{исх} 0,9-1,8; удельная активность 90-220 кБк/кг. Эти исследования показали, что введение в исходные растворы хлорида бария и сер-

ной кислоты с последующей нейтрализацией до pH 7-8 известковым молоком является малоэффективным, так как остаточная активность фильтратов (от 1 до 10 кБк/кг) в этом случае оказывалась практически такой же, что и в опытах, в которых BaCl_2 и H_2SO_4 не использовали, а осуществляли лишь нейтрализацию исходных растворов известковым молоком. На этом основании нами ранее был сделан вывод о том, что в сложных по составу технологических растворах ионы поливалентных металлов оказывают "блокирующее" влияние на сульфат бария, в связи с чем, сульфат бария в таких растворах, как коллектор для радия "не работает", т.е. соосаждение радия с BaSO_4 либо не происходит, либо наблюдается в незначительной степени. Учитывая изложенное, при разработке, испытаниях и последующем промышленном освоении технологии дезактивации растворов СОФ операция обработки исходных растворов хлоридом бария и серной кислотой была исключена и на первой стадии дезактивацию осуществляли лишь обработкой известковым молоком.

С другой стороны, ранее нами было обнаружено [4], что на второй стадии дезактивации, т.е. после отделения осадка суммы оксигидратов металлов, последовательная обработка фильтратов растворами BaCl_2 , H_2SO_4 , дополнительное смешение с железосодержащими ($2-5 \text{ г/дм}^3 \text{ FeCl}_3$) цеховыми "обмывочными" водами или с раствором FeCl_3 и последующая нейтрализация известковым молоком до pH 7-8, обеспечивают весьма существенное повышение степени дезактивации (по сравнению с обработкой фильтратов только растворами хлорида бария и серной кислоты) – до установленных для цеха норм (менее 6 Бк/кг). Наблюдаемый эффект был объяснен образованием в растворе помимо осадка BaSO_4 окисульфатов железа общей формулой $\text{Fe}_x\text{S}_y\text{O}_z$, в частности $\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$, которые, по-видимому, обладают повышенной сорбционной активностью по отношению к радю [4]. С использованием методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа было установлено [5], что в оптимальных условиях, обеспечивающих 99,99% степень дезактивации, в

растворе образуется окисульфат железа $\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$.

Таким образом, ранее выполненные собственные исследования авторов, приводят к довольно противоречивым выводам: с одной стороны, полученные экспериментальные данные косвенно указывали на то, что в присутствии хлоридов поливалентных металлов соосаждение радия с сульфатом бария происходит незначительно (на фоне соосаждения радия с осадками суммы оксигидратов металлов), а, с другой стороны, дополнительное введение в раствор Fe(III) повышает степень соосаждения радия и степень дезактивации солевых растворов в целом.

Тем не менее, несмотря на эти, на первый взгляд трудно объяснимые противоречия, совокупность экспериментальных данных и результатов опытных и промышленных испытаний позволила в 1983-1985 г. разработать и успешно реализовать^{*)} в промышленных условиях технологию, обеспечивающую дезактивацию растворов СОФ до установленных норм ($A_{\text{уд.}} < 6 \text{ Бк/кг}$). Данная технология успешно эксплуатируется на полный объем переработки отходов производства более 20 лет. Ее основным недостатком является образование большого количества вторичных РАО, подлежащих захоронению в хранилище спецотходов (ХСО).

Учитывая все изложенное, данная статья посвящена исследованию особенностей дезактивации многокомпонентных растворов, и в частности, изучению влияния ионов Fe^{3+} и/или Al^{3+} на соосаждение радия с сульфатом бария из солевых растворов, поиску оптимальных условий дезактивации и разработке на основе совокупности полученных экспериментальных данных новой, усовершенствованной технологии, обеспечивающей одновременное решение двух проблем: дезактивация растворов СОФ до установленных норм и сокращение общей массы образующихся при этом вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению.

^{*)} В работе принимали участие А.В. Белкин, А.Г. Юков, Б.В. Каржавин, Ю.А. Ряпосов, Н.К. Жуланов, В.С. Белослудцев.

Экспериментальная часть

В работе были использованы радий-содержащие растворы следующего состава, г/дм³: 0,2-0,5 CaCl₂; 75-83 NaCl, а также FeCl₃ и/или AlCl₃. Удельная активность Ra-226 и Ra-228 50±6 и 2500±180 Бк/кг соответственно; pH = 1,8±0,2

Изучение влияния степени соосаждения радия с сульфатом бария от концентрации ионов Fe³⁺ и Al³⁺ в исходном растворе проводилось следующим образом. В исходный радийсодержащий раствор вводили различное количество раствора FeCl₃ или AlCl₃ из расчета 0-10 г Me³⁺ на дм³ раствора. С помощью соляной кислоты регулировали значение величины pH растворов. Затем вводили раствор хлорида бария (г/дм³) в количестве 5,5 моль/дм³ и раствор сульфата натрия (г/дм³) при двойном избытке сульфатов-ионов по отношению к барию. Суспензию перемешивали 30 мин и фильтровали. Степень соосаждения радия рассчитывали как отношение количества соосажденного радия к его исходному количеству в растворе:

$$S = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{ф}}}{A_{\text{исх}}} 100\%$$

где $A_{\text{исх}}$ – активность радионуклидов радия в исходном радийсодержащем растворе,

Бк/кг; $A_{\text{ф}}$ – активность радионуклидов радия в фильтрате, Бк/кг..

Определение радионуклидов в пробах проводилось методом гамма-спектроскопии на гамма-спектрометре "ПРОГРЕСС – ГАММА" по методике, описанной в работе [4].

Результаты и обсуждение

При изучении влияния многовалентных ионов (Fe³⁺ и Al³⁺) предварительно была рассмотрена адсорбция ионов Fe³⁺ и Al³⁺ сульфатом бария, при этом исследовалось влияние концентрации указанных компонентов, мольного отношения хлорида бария и сульфата натрия и величины pH на степень поглощения указанных ионов осадком BaSO₄. Было установлено, что смена знака заряда потенциалопределяющих ионов частиц сульфата бария, а также изменение величины pH в пределах от 0,8 до 2,1 не оказывают заметного влияния на поглощение ионов Fe³⁺ и Al³⁺ осадком BaSO₄.

Как видно из рис. ионы Fe³⁺ и Al³⁺ достаточно хорошо поглощаются сульфатом бария – с повышением равновесной концентрации железа (III) и алюминия изотерма круто поднимается вверх.

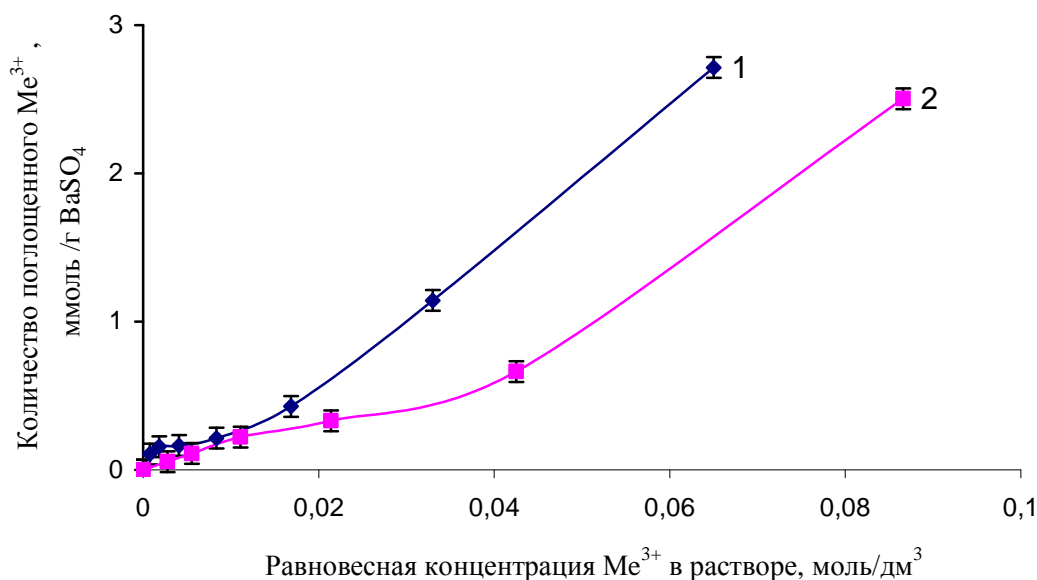


Рис. 1. Изотермы адсорбции Fe³⁺ (1) и Al³⁺ (2) сульфатом бария: объем исходных растворов – 0,05 дм³; объем 0,5 М раствора BaCl₂ – 1 см³; объем 0,5 М раствора Na₂SO₄ – 2 см³; время выдержки – 30 мин; pH = 1,8±0,02

Таким образом, если ионы Fe^{3+} и Al^{3+} поглощаются осадком $BaSO_4$ по механизму вторичной адсорбции, то, обладая более высоким зарядом, они должны вытеснять ионы радия из адсорбционного и диффузионного слоев частиц сульфата бария и, тем самым, понижать степень соосаждения радия. Действительно, ранее [7] было установлено, что предварительная нейтрализация исходного радиоактивного раствора, содержащего ионы поливалентных металлов и макроколичества Ca^{2+} , позволяет существенно повысить степень соосаждения радия с сульфатом бария. Полученный эффект объяснялся тем, что проведение процесса поглощения радия из раствора, содержащего большое количество

во солей многовалентных металлов (Fe^{3+} , Al^{3+} , РЗЭ и др.) снижает адсорбцию микрокомпонента (Ra^{2+}) вследствие конкуренции одноименно заряженных ионов у поверхности адсорбента. Однако результаты опытов по исследованию влияния ионов Fe^{3+} и Al^{3+} на степень соосаждения радия с сульфатом бария приводят к противоположному выводу: присутствие этих макрокомпонентов в радийсодержащем растворе **не оказывает** существенного влияния на соосаждение радия с сульфатом бария, а с увеличением концентрации ионов алюминия наблюдается даже некоторый рост степени соосаждения радия с сульфатом бария (рис. 2).

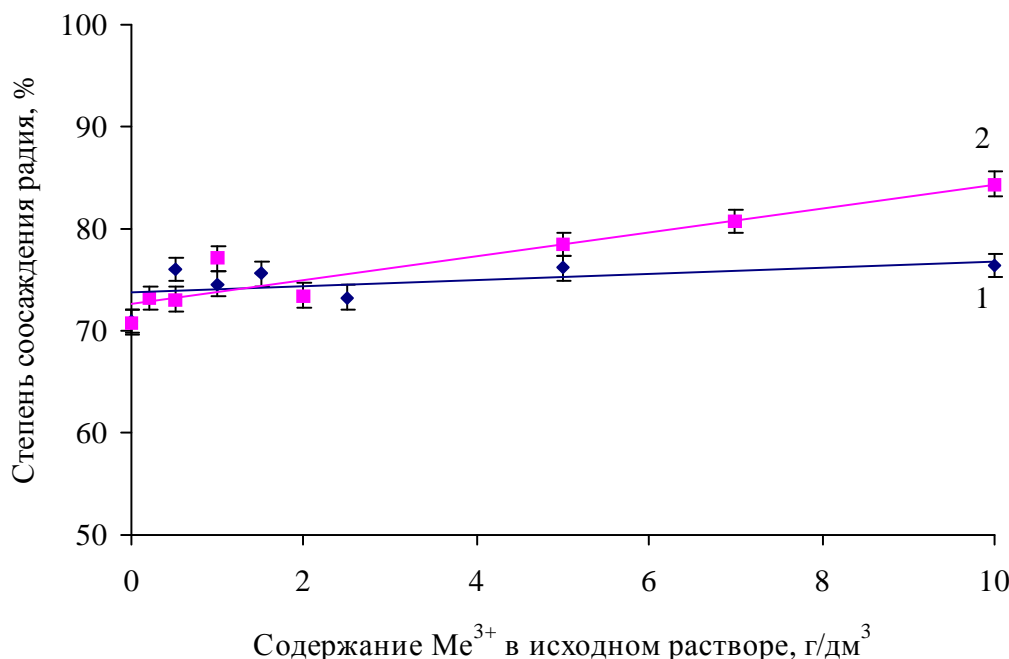


Рис. 2. Соосаждение радия с сульфатом бария в присутствии ионов Fe^{3+} (1) и Al^{3+} (2): 1 – $pH = 1,0 \pm 0,02$; 2 – $pH = 1,5 \pm 0,02$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что вопреки устоявшемуся мнению, ионы Fe^{3+} и Al^{3+} не проявляют конкурирующего действия у поверхности сульфата бария. Полученное можно объяснить различием механизмов соосаждения – поглощение радия осадком $BaSO_4$ обусловлено процессами сокристаллизации и вторичной адсорбции, а поглощение поливалентных ионов происходит, например, за

счет механического включения их в кристаллы сульфата бария, которые при быстром осаждении образуются несовершенными по форме, что способствует окклюзии. Что касается полученных ранее [5] результатов, то эффект более полного соосаждения радия из предварительно нейтрализованных кальцийсодержащих растворов может быть объяснен влиянием величины pH . В частности, в работе [6]

показано, что при солянокислотном разложении перовскита для достижения минимальных значений активности хлоридных кальцийсодержащих (до $300 \text{ г/дм}^3 \text{ CaCl}_2$) растворов их обработку хлоридом бария и сульфатом натрия необходимо осуществлять при $\text{pH} \geq 7$. При этом делается вывод, что в системах с высокой концентрацией хлорида кальция растворимость BaSO_4 (и CaSO_4 , на котором частично соосаждается радий) минимальна при значениях $\text{pH} \geq 7$.

Полученные данные свидетельствуют также том, что при соосаждении радия с сульфатом бария в присутствии макроколичеств Na^+ достичь полной дезактивации раствора в одну стадию не удается. Для повышения степени соосаждения радия были проведены опыты, в основу которых положены прием соосаждения радия с сульфатом бария и последующее поглощение оставшегося радия оксигидратами железа или алюминия в условиях фор-

мирования осадка. Экспериментально установлено, что наличие в исходном радийсодержащем растворе ионов поливалентных металлов, в частности Fe^{3+} и Al^{3+} и последующая нейтрализация такого раствора щелочью, например, NaOH , способствуют повышению степени соосаждения за счет адсорбции части радия на осадке оксигидратов железа и алюминия. При этом повышение pH нейтрализации и нагревание пульпы способствуют более полному выделению радия за счет его поглощения оксигидратным осадком. При более высоком значении pH , равном 12, практически полная дезактивация (99,99%) достигается при меньшем количестве железа в растворе, чем при pH 8 (рис. 3). При нейтрализации радийсодержащего раствора в присутствии алюминия максимальное выделение радия в твердую фазу достигается при $\text{pH} = 9,5$, чему способствует образование оксигидрата алюминия, который совместно с BaSO_4 поглощает радий.

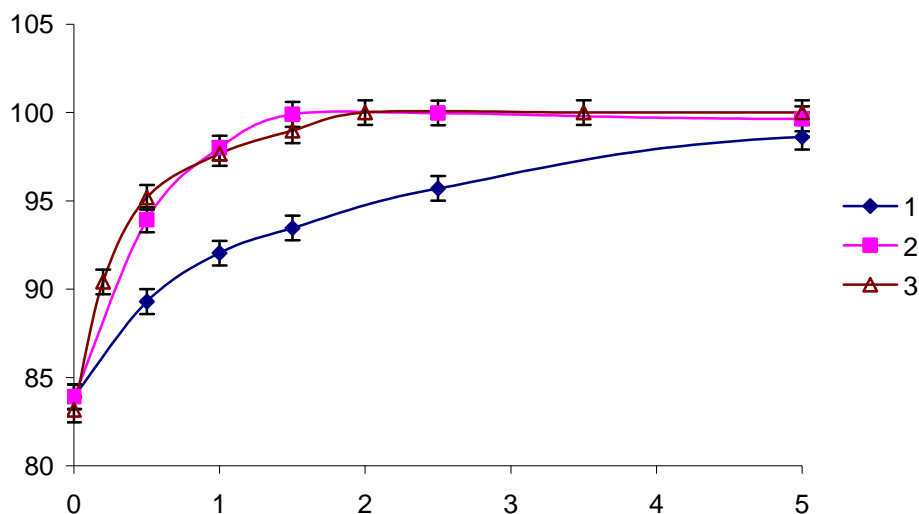


Рис. 3. Зависимость степени соосаждения радия с сульфатом бария от количества Fe (III) (1) и (2), или Al (3), введенного в исходный раствор: температура $85 \pm 2^\circ\text{C}$, мольное отношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ba}^{2+} = 2$; 1 – $\text{pH} = 8,0 \pm 0,02$; 2 – $\text{pH} = 12,0 \pm 0,02$; 3 – $\text{pH} = 9,5 \pm 0,02$.

Полученные данные были использованы нами при разработке*) новой, более

эффективной по сравнению с ранее предложенной [3], технологии обезвреживания и дезактивации радиоактивных солевых растворов с исходной удельной активностью

*) В работе принимали участие работники ОАО «СМЗ», сотрудники: Ю.А. Дернов, Н.К. Жуланов, В.Б. Каржавин, В.Н. Корюков, Н.М. Мартынов, Д.Л. Мельников, Ю.А. Ряпосов, С.А. Черный

100-200 кБк/кг, содержащих Th, Fe, Al, PЗЭ, Na, Mg, Ca и др. компоненты (рис. 4). В основу этой технологии положены пред-

варительная нейтрализация раствором NaOH и последующая обработка фильтратов сначала растворами BaCl₂, Na₂SO₄ и затем растворами FeCl₃ и/или AlCl₃ при pH 10-12. Опыты показали [9-10], что при переработке сложных по составу многокомпонентных солевых отходов процесса хло-

рирования лопаритового концентрата разработанная технология обеспечивает требуемую степень дезактивации: остаточная удельная активность менее 6 Бк/кг позволяет при этом сократить массу вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению в ХСО, в 1,5-2 раза.

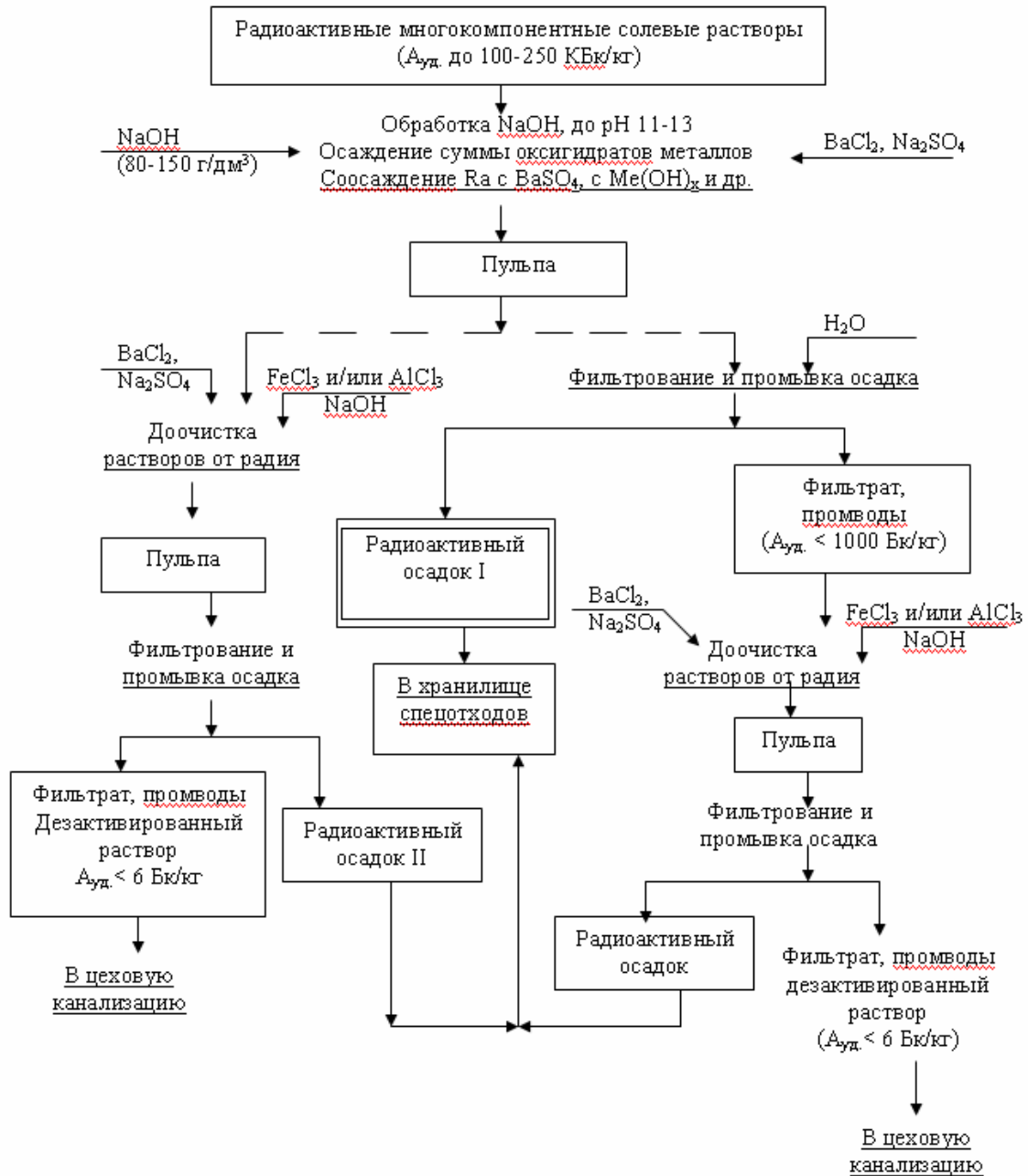


Рис. 4. Унифицированная технологическая схема дезактивации многокомпонентных солевых растворов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Крохин В.А., Солянов С.П., Мальцев Н.А.// Сб. Хлорная металлургия

редких металлов. Науч. тр. Ин-та Гиредмет – М.: Металлургия, 1969. С. 153-159.

2. Кудрявский Ю.П. // Современные наукоемкие технологии, 2005, № 6. С. 12-16.
3. Белкин А.В., Кудрявский Ю.П. // Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства. Сб. науч. трудов. Запорожье. 1987. С. 37-42.
4. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В., Пахолков В.С. // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвузовский сб. науч. трудов. Пермь. 1989. С. 42-49.
5. Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Гращенко С.М. // Радиохимия, 2007, Вып 5. С. 477-480.
6. А.В. Белкин, Ю.П. Кудрявский, С.А. Анферов // Радиохимия. 1988. № 2. С. 281-285.
7. В.Г. Майоров, Х.Б. Авсарагов, В.К. Копков и др. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 10. С. 1596-1600.
8. Кудрявский Ю.П. Рахимова О.В., Зеленин В.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. №6. Том 6. Часть 3. С. 1192-1197.
9. Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А. // Экология и промышленность России. 2007. № 4. С. 43-45.
10. Кудрявский Ю.П., Жуланов Н.К., Дернов А.Ю., Рахимова О.В., Черный С.А. // Цветные металлы. 2007. № 6. С.83-87.

**PROCESS FEATURES OF MULTICOMPONENT SALT SOLUTIONS
DEACTIVATION BASED ON RADIUM COPRECIPIATION WITH BARIUM
SULFATE OVER FeCl_3 AND AlCl_3**

Rakhimova O.V., Kudryavskiy Yu.P., Cherny S.A.
*Berezniki branch of Perm State technical university
Scientific-Research Production Firm «ECO-technology»
Lomonosov Moscow State University*

The Fe^{3+} and-or Al^{3+} ions effect on radium coprecipitation with barium sulfate out of salt solutions is studied experimentally. It is ascertained, that Fe^{3+} and Al^{3+} ions don't show competing action near barium sulfate molecules surface that is caused by distinction in absorption of radium and polyvalent ions. The purification efficiency of radium-comprising sewage can be provided under condition of simultaneous coprecipitation of radium with barium sulfate and absorption of radium by oxy-hydrated collectors. Also the raising of pH till 11-12 and the heating of pulp promotes fuller deactivation of a solution. The identified regularities are used by development of the advanced neutralization and deactivation technology of loparite chlorination process.