

УДК 621.039.7

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОДЗЕМНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ АЗОТНОКИСЛЫХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.С. Рябов, С.Г. Терентьев, В.П. Седельников, С.И. Кривопустов, М.К. Савушкина*, И.М. Косарева*

Сибирский химический комбинат, г. Северск

E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Проведены исследования с использованием реальных образцов породы глубинного хранилища по определению допустимых концентраций фторид-ионов в составе азотнокислых жидких радиоактивных отходов для направления их на подземное захоронение в пласт-коллектор, минуя открытое поверхностное хранилище. Установлены допустимые концентрации фторид-ионов для данных отходов с оптимальным молярным соотношением $[Fe^{3+}]:[F^-]$, применительно к новым и действующим скважинам. Определены максимально допустимые концентрации фторидов, при которых можно пренебречь их негативным воздействием на материалы глубинного хранилища.

Ключевые слова:

Подземное захоронение, пласт-коллектор, фторид-ионы, катионы железа.

Key words:

Underground burial place, Layer-collector, fluoride-ions, cations-ferrums.

Созданная на начальных этапах развития атомной промышленности одна из технологий обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), предусматривает эксплуатацию поверхностных открытых хранилищ для накопления отходов, усреднения их по составу, отстаивания от присутствующих в них взвесей и очистки от короткоживущих радионуклидов за счет радиоактивного распада. Оценка безопасности открытых хранилищ радиоактивных отходов [1], проведенная с позиций глубоководной защиты, составляющей основу концепции МАГАТЭ [2], показала, что открытые водоемы-хранилища представляют наибольшую экологическую опасность, поскольку оказывает наиболее существенное влияние на среду обитания человека за счет техногенных факторов и природных явлений.

Исходя из этого, для улучшения экологической обстановки в районе действующих производств атомной промышленности, осуществляющих переработку ядерных материалов, необходимо прекратить эксплуатацию и ликвидировать открытые поверхностные хранилища.

Очевидным условием прекращения эксплуатации поверхностных открытых хранилищ является прекращение в них сброса ЖРО.

Альтернативным способом обращения с ЖРО, исключаящим эксплуатацию открытых хранилищ, является способ их подземного захоронения.

Способ глубинного захоронения ЖРО состоит в контролируемом нагнетании отходов в глубокозалегающие пористые водоносные горизонты земной коры, надежно изолированные глинистыми водоупорами от выше и ниже лежащих горизонтов, содержащих подземные воды, не используемых в народном хозяйстве. ЖРО, поступающие в водоносный горизонт через нагнетательную скважину под давлением, вытесняют пластовую воду из по-

рового пространства породы, замещают ее, занимая определенный объем пласта, образуя глубинное подземное хранилище отходов [3].

Развитие метода глубинного удаления отходов проходило в несколько стадий, на каждой из которых расширялась номенклатура отходов, удаляемых в глубинный пласт-коллектор. Цель исследований данной работы заключалась в расширении номенклатуры отходов, удаляемых в глубинный пласт-коллектор. При этом предметом исследований являлись азотнокислые ЖРО, содержащие гидролизующиеся примеси (в основном, катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) и фторид-ионы.

Одним из основных требований к ЖРО, направляемых на подземное захоронение, является требование на их соответствии «пороговым концентрациям» компонентов отходов, «агрессивных» по отношению к породе пласта-коллектора.

Фторид-ионы являются новыми «агрессивными» компонентами для технологии подземного захоронения азотнокислых отходов. Исходя из этого, концентрация нового компонента в составе захораниваемых отходов требовала ограничений таким образом, чтобы процессы растворения породы, являющейся основным барьером, изолирующим хранилище от других водоносных горизонтов, не повлияли на их целостность.

Известно, что основное агрессивное воздействие на материалы глубинного хранилища оказывает недиссоциированная форма фтористоводородной кислоты [4].

Фтористоводородная кислота является слабой кислотой, имеющей значение $pK_1=3,2$ [5]. В составе фторидсодержащих азотнокислых отходов присутствуют ионы Fe^{3+} , следовательно, для них характерно образование железифторидных комплексов [6], которые могут иметь состав $[FeF_n]^{3-n}$, где $n=(1...6)$ зависит от общей концентрации F^- ,

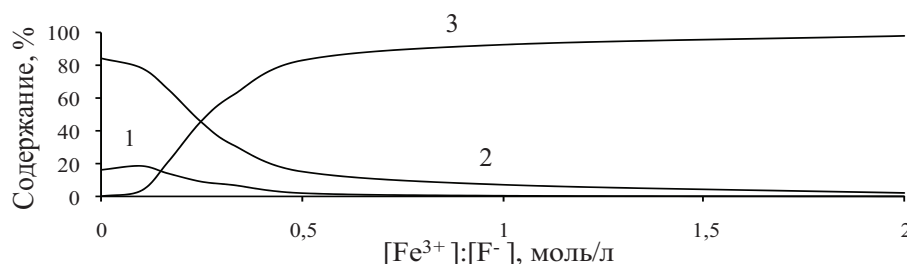


Рис. 1. Формы существования фторид-ионов в растворах с различным мольным соотношением $[Fe^{3+}]:[F^-]$, $[HNO_3]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[F^-]=0,5$ г/л. Концентрация: 1) свободных фторид-ионов – кривая 1; 2) недиссоциированной HF – кривая 2; 3) фторид-ионов, связанных в железофторидный комплекс – кривая 3

Fe^{3+} и значения pH. Применительно к условиям кислой среды (pH~1,0), когда степень диссоциации HF менее ~1 %, введение в раствор катионов Fe^{3+} , способных образовывать комплексные соединения с фторид-ионами, будет увеличивать диссоциацию фтористоводородной кислоты, т. е. инициировать появление F^- .

Известно [7], что катионы Fe^{3+} находятся в растворе с высокой кислотностью. По мере снижения кислотности в зависимости от концентрации Fe^{3+} происходит ступенчатый гидролиз последнего, приводящий к выпадению осадка гидроксида Fe^{3+} в интервале pH от 1,5 (для $[Fe^{3+}]=1$ моль/л) до 4,1 (для $[Fe^{3+}]=10^{-5}$ моль/л). Форма существования фторидов также определяется значением pH. Исходя из значения pK_f фтористоводородной кислоты 3,2, в указанном выше интервале значений pH происходит её диссоциация и содержание свободных фторид-ионов увеличивается с 2,0 до 89 % [8].

Поскольку ионы Fe^{3+} и F^- способны образовывать комплексные соединения, увеличение количества свободных фторид-ионов в растворе, происходящее одновременно с уменьшением количества свободных (негидролизированных) ионов Fe^{3+} приводит к тому, что процессы гидролиза Fe^{3+} и комплексообразования его с фторид-ионами являются конкурирующими, и конечный результат будет зависеть от кондиций отходов.

Прогнозировать состояние ионов Fe^{3+} и F^- возможно только в каждом конкретном случае, поскольку формы существования указанных элементов определяются множеством переменных параметров: их концентрацией, мольным соотношением, величиной pH и др. Поэтому были проведены специальные эксперименты для систем $Fe-F-HNO_3$ с параметрами, представляющими наибольший интерес для подземного захоронения фторидсодержащих азотнокислых отходов (pH=1...3, $[Fe^{3+}]:[F^-] \leq 2,0:1,0$).

Результаты данных экспериментов представлены на рис. 1. Из представленных зависимостей можно видеть, что в растворах с $[HNO_3]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л по мере увеличения концентрации Fe^{3+} в системе уменьшается доля недиссоциированной плавиковой кислоты (кривая 2) и содержание свободных фторид-ионов (кривая 1). Одновременно с этим увеличивается концентрация

фторидов, входящих в состав комплексов (кривая 3). При мольном соотношении $[Fe^{3+}]:[F^-] \sim 1,0:1,0$ концентрация недиссоциированной HF составляет ~7 % от исходной, фториды достаточно полно связаны с Fe^{3+} в комплекс состава $[FeF_n]^{3-n}$. Таким образом, в растворы, содержащие $[F^-]=0,5$ г/л и $[HNO_3]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л достаточно ввести Fe^{3+} в количестве, соответствующем мольному соотношению $[Fe^{3+}]:[F^-]=1,0:1,0$, чтобы уменьшить содержание недиссоциированной HF с ~84 до ~7 %. При 2-кратном мольном избытке Fe^{3+} остаточное содержание [HF] составит ~2 %. Следовательно, для снижения «агрессивных» свойств недиссоциированной формы HF по отношению к алюмосиликатной породе и оборудованию необходимо повышать в азотнокислых ЖРО мольное соотношение $[Fe^{3+}]:[F^-]$ до уровня $\geq 1,0:1,0$.

В действующей технологии подземного захоронения азотнокислых ЖРО предусмотрено применение уксусной кислоты для комплексообразования гидролизующихся примесей, содержащих ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} . Поэтому при подготовке фторидсодержащих азотнокислых ЖРО к подземному захоронению необходимо ограничить соотношение $[Fe^{3+}]:[F^-]$, поскольку повышение концентрации Fe^{3+} приведет к увеличению дорогостоящего комплексообразующего реагента (уксусной кислоты). Кроме того, необходимо определение допустимых концентраций фторидов с любым мольным соотношением $[Fe^{3+}]:[F^-]$, при которых можно пренебречь их негативным воздействием на материалы и оборудование.

С целью определения допустимых концентраций $[F^-]$ были проведены эксперименты по взаимодействию образцов алюмосиликатной породы с фторидсодержащими растворами различных концентраций и оценкой фактического выщелачивания порообразующих элементов.

Для оценки химической устойчивости породы под воздействием кислотных промывок были использованы реальные образцы породы пласта-коллектора глубинного хранилища. Основными порообразующими минералами породы являются кварц, кристобалит, К- и Са-полевые шпаты. Глинистые минералы представлены каолинитом и хлоритом, содержание которых не превышает 10...15 мас. %. В качестве примесей присутствуют

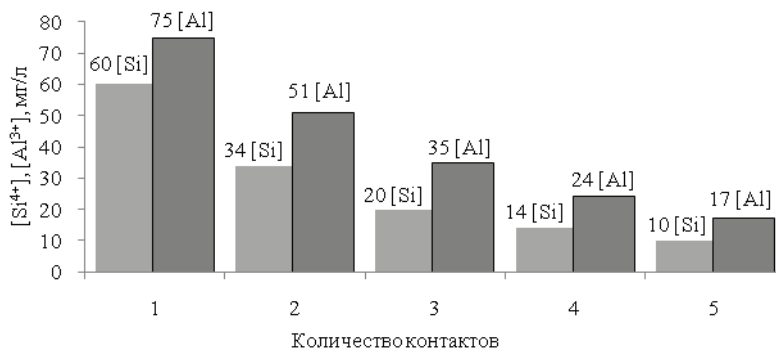


Рис. 2. Зависимость выщелачивания породообразующих элементов Si^{4+} и Al^{3+} от количества контактов кислотного раствора ($[HNO_3] \sim 0,2$ моль/л) с образцами породы пласта-коллектора глубинного хранилища

слюды, гидроксиды, оксиды и карбонаты. Породу обрабатывали 0,2 моль/л раствором HNO_3 , что соответствует максимальной концентрации кислоты, используемой в технологическом цикле для промывок пласта-коллектора до и после нагнетания отходов. Выщелачивание алюмосиликатной породы пласта-коллектора 0,2 моль/л раствором HNO_3 принято в качестве допустимого уровня выщелачивания, гарантирующего стабильное состояние глубинного хранилища. Эксперименты выполнены при следующих условиях:

- весовое соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:20;
- время контакта — 1 сут., из них 8 ч при перемешивании;
- температура — 20...22 °С.

После завершения контакта пробу центрифугировали и в фугате определяли концентрации $[Si^{4+}]$ и $[Al^{3+}]$, поскольку алюмосиликаты являются основными породообразующими минералами. Твердую фазу направляли на второй и последующий контакты с новой порцией кислоты. Результаты выщелачивания породы кислотными промывками приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, азотная кислота с концентрацией 0,2 моль/л растворяет алюмосиликатные минералы. При первом контакте кислота выщелачивает из породы 60 мг/л кремния и 75 мг/л алюминия. При втором контакте выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} уменьшается практически вдвое и продолжает существенно снижаться при последующих контактах.

В ходе дальнейших экспериментов определяли влияние параметров фторидсодержащих растворов на выщелачиваемость породообразующих элементов. При постановке эксперимента готовили одинаковые образцы породы пласта-коллектора. Образцы сначала обрабатывали раствором азотной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л, а затем растворами-имитаторами отходов с разной кислотностью и разной концентрацией фторид-ионов. Остальные условия эксперимента оставались без изменений. Результаты выщелачиваемости породообразующих элементов фторидсодержащими растворами из образцов породы, прошедших кислотную обработку, приведены в рис. 3.

После введения фторидов в рабочий раствор и по мере увеличения их концентрации растворение

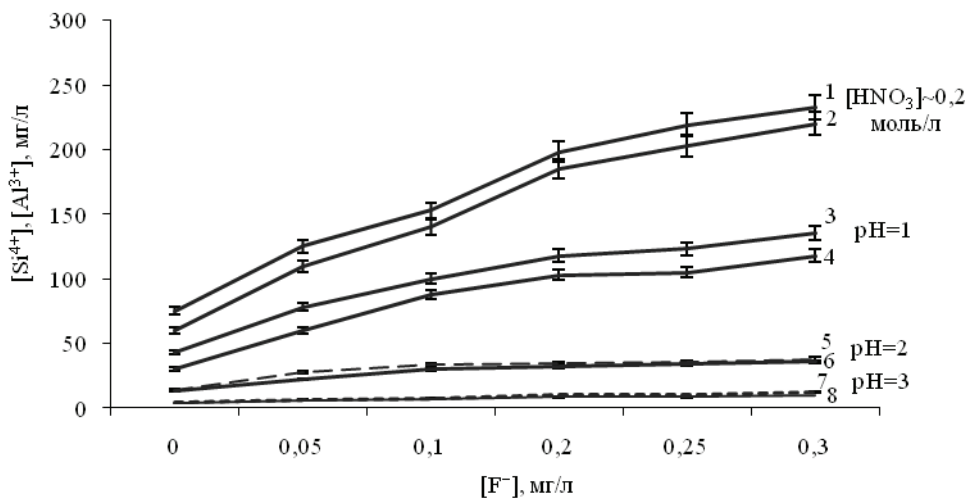


Рис. 3. Зависимость выщелачивания породообразующих элементов Si^{4+} и Al^{3+} от концентрации фторид-ионов в растворах с различной кислотностью после взаимодействия их с образцами породы. Кривые 1, 3, 5, 7 — выщелачивание Al^{3+} ; кривые 2, 4, 6, 8 — выщелачивание Si^{4+}

компонентов породы увеличивается, причем вымывание Si^{4+} (Al^{3+}) подчиняется одним закономерностям.

Анализируя полученные данные при разной кислотности, можно отметить, что если при $\text{pH}=3$ влияние фторидов во всём исследованном интервале концентраций крайне незначительно, то с ростом кислотности раствора выщелачиваемость породы увеличивается, причем присутствующие фториды усиливают этот процесс.

Из рис. 3 видно, что при кислотности отходов с $\text{pH}=1$ и концентрации фторид-ионов не более 0,05 г/л выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} сопоставимо с принятым допустимым уровнем ($[\text{Si}^{4+}]=60$ мг/л и $[\text{Al}^{3+}]=75$ мг/л, показаны на рис. 2).

Дальнейшее увеличение концентрации фторидов при данной кислотности уже является недопустимым исходя из принятого критерия приемлемости.

Увеличение кислотности отходов до 0,2 моль/л не допускает присутствия фторид-иона даже на уровне 0,05 г/л – выщелачивание породы при этом достаточно высокое.

При $\text{pH}=2...3$ выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} из породы глубинного хранилища минимально и не превышает допустимый уровень выщелачивания во всем исследованном интервале концентрации фторид-ионов 0,05...0,30 г/л.

Однако существующая технология обращения с азотнокислыми ЖРО предусматривает их подготовку к подземному захоронению при $\text{pH}=1...3$. Поэтому, несмотря на выявленное незначительное влияние фторидов на породу пласта-коллектора в области $\text{pH}=2...3$, для гарантированного обеспечения безопасности процесса подготовки и подземного захоронения отходов нового состава, следует принять результаты исследований, полученные при $\text{pH}=1$ и распространить их для всей кислотной области ($\text{pH}=1...3$).

Таким образом, для подземного захоронения отходов допустимая концентрация фторид-ионов должна быть: $[\text{F}^-] \leq 0,05$ г/л при $\text{pH}=1,0...3,0$. Дальнейшие исследования были направлены на изменение состава подготавливаемых к захоронению отходов с целью исключения негативного влияния фторид-ионов путём связывания их с ионами железа.

Исследования проводили на образцах породы пласта-коллектора, который ранее не использовали для приема азотнокислых отходов. Образцы породы помещали в тefлоновые реакторы и обрабатывали раствором азотной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л (операция обработки пласта-коллектора перед нагнетанием в него отходов). Затем в реакторы вводили растворы-имитаторы отходов, содержащие 0,1 моль/л азотной кислоты, 0,1 г/л фторид-ионов и различные количества Fe^{3+} , создающих мольное соотношение $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=(0,2...4,0):1$.

Проводили пять циклов взаимодействия (контактов) образцов породы с растворами отходов, что имитировало существующий режим их периодического нагнетания в глубинные хранилища. Остальные условия эксперимента не меняли, табл. 1. Для сравнения с критерием допустимого выщелачивания в табл. 1 также представлены данные по выщелачиванию породы 0,2 моль/л азотной кислотой.

Таблица 1. Выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} из породы пласта-коллектора растворами с $\text{pH}=1$, $[\text{F}^-]=0,1$ г/л и мольном соотношении $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=(0,2...4,0):1$

Параметры растворов				Выщелачивание отходов, мг/л									
[HNO ₃], моль/л	[Fe ³⁺], г/л	[F ⁻], г/л	Мольное соотно- шение [Fe ³⁺]:[F ⁻]	[Si ⁴⁺]					[Al ³⁺]				
				Количество контактов					Количество контактов				
				1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0,2	–	–	–	60	34	20	14	10	75	51	35	24	17
0,1	–	0,1	–	93	90	80	72	62	107	67	49	41	40
0,1	0,06	0,1	0,2:1,0	93	88	78	70	61	97	64	46	39	38
0,1	0,14	0,1	0,5:1,0	79	78	68	58	48	93	55	40	33	27
0,1	0,29	0,1	1,0:1,0	71	70	51	45	37	85	42	29	24	22
0,1	0,44	0,1	1,5:1,0	63	63	45	29	26	78	36	23	21	18
0,1	0,59	0,1	2,0:1,0	51	50	41	25	20	75	30	20	19	17
0,1	0,88	0,1	3,0:1,0	48	47	35	21	16	61	26	17	16	14
0,1	1,18	0,1	4,0:1,0	34	25	17	12	10	25	20	15	14	13

Как видно из табл. 1, при первом контакте растворов, характеризующихся мольным соотношением $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=(2,0...3,0):1$, выщелачивание кремния и алюминия из породы соответствует допустимому уровню. Однако при последующих контактах выщелачивание Si^{4+} превышает допустимый уровень в 1,5...2,0 раза. При увеличении концентрации Fe^{3+} до мольного соотношения $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=4,0:1,0$ выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} соответствует допустимому уровню как при первом, так и при последующих контактах.

Таким образом, на подземное захоронение в новые, ранее не эксплуатируемые скважины можно направлять фторидсодержащие отходы с $\text{pH}=1...3$ и концентрацией фторид-ионов не более 0,1 г/л в присутствии Fe^{3+} , концентрация которого соответствует мольному соотношению $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=4,0:1,0$.

Следует отметить, что реально поступление фторидсодержащих радиоактивных отходов будет производиться в пористое пространство пласта-хранилища, которое уже контактировало с большим количеством азотной кислоты, поэтому методика дальнейших исследований предусматривала использование в работе образцов породы, многократно обработанных 0,2 моль/л HNO_3 нижеприведенным способом.

Каждый образец породы помещали в тefлоновый реактор и обрабатывали 0,2 моль/л раствором азотной кислоты ($\text{T:Ж}=1:20$), система перемешивалась 8 ч, далее выдерживалась 16 ч, после чего кислота заменялась на свежую порцию. Проводилось 5 циклов взаимодействия. После высушивания на воздухе порода использовалась в эксперименталь-

ных исследованиях. Такая обработка образцов породы привела к выщелачиванию из них примесных минералов: карбонатов, сульфатов, частично — алюмосиликатов.

Затем на подготовленные породы подавали растворы-имитаторы отходов, содержащие 0,1 моль/л азотной кислоты, 0,1...0,2 г/л фторид-ионов и различные количества ионов Fe^{3+} , создающих молярное соотношение $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=(0,5...1,5):1$. Остальные условия эксперимента не меняли.

После завершения контакта пробу центрифугировали, в фугате определяли концентрацию Si^{4+} и Al^{3+} , а образцы породы повторно обрабатывали новой порцией раствора-имитатора отходов. Проводили пять циклов взаимодействия (контактов) образцов породы с растворами отходов для имитации существующего режима периодического их нагнетания, табл. 2.

Таблица 2. Выщелачивание Si^{4+} и Al^{3+} из породы пласта-коллектора, прошедшей многократную кислотную обработку растворами с $[\text{HNO}_3]=0,2$ моль/л и последующее воздействие с растворами-имитаторами отходов с $\text{pH}=1$, $[\text{F}^-]=0,1...0,2$ г/л и молярном соотношении $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{F}^-]=(0,5...1,5):1$

Параметры растворов				Выщелачивание отходов, мг/л									
[HNO ₃], моль/л	[Fe ³⁺], г/л	[F ⁻], г/л	Молярное соотноше- ние [Fe ³⁺]:[F ⁻]	[Si ⁴⁺]					[Al ³⁺]				
				Количество контактов					Количество контактов				
				1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0,2	—	—	—	60	34	20	14	10	75	51	35	24	17
0,1	0,15	0,1	0,5:1,0	67	62	51	44	43	43	39	35	30	22
0,1	0,29	0,1	1,0:1,0	49	40	31	31	31	29	27	24	20	15
0,1	0,44	0,1	1,5:1,0	38	31	22	16	12	25	22	19	16	10
0,1	0,29	0,2	0,5:1,0	78	74	65	56	56	47	45	39	33	27
0,1	0,59	0,2	1,0:1,0	59	51	40	33	33	33	30	28	24	17
0,1	0,88	0,2	1,5:1,0	40	35	23	17	14	27	24	21	17	11

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабакчи С.А., Ковалевич О.М., Шарафутдинов Р.Б., Косарева И.М., Савушкина М.К., Апухтин В.Д., Кудрявцев Е.Г., Лебедев В.А. Подход к оценке безопасности способов обращения с жидкими радиоактивными отходами предприятий ЯТЦ // Атомная энергия. — 2002. — Т. 92. — № 3. — С. 204–212.
2. Алексахин Р.М., Булдаков Л.А., Губанов В.А. и др. Радиационные аварии. — М.: ИздАТ, 2001. — 751 с.
3. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. — М.: ИздАТ, 1994. — 256 с.
4. Саймон, Дж. Фтор и его соединения. — М.: Иностранная литература, 1953. — 370 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
6. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: ГНТИ, Химическая лит-ра, 1956. — 718 с.
7. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973. — 295 с.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964. — 180 с.

Поступила 05.02.2010 г.