УДК: 621.039.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИСЛЛЕДОВАНИЯ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ ГЛИН КАОЛИНИТ, БЕНТОНИТ, ВЕРМИКУЛИТ

Цайлунь Ван, Д.Д. Шукшина, С.А. Огородников
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Мышкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: caylun1@tpu.ru

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE BARRIER PROPERTIES OF A MIXTURE OF KAOLINITE, BENTONITE, VERMICULITE

Cailun Wang, D.D. Shukshina, S.A. Ogorodnikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Myshkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: caylun1@tpu.ru

Abstract. *The use of clay as a protective layer for the disposal of highly radioactive waste is a relevant disposal method. The protective properties such as capacity, diffusion coefficient and storage time of three mixed clays - kaolinite, vermiculite, and bentonite are investigated. In this paper the diffusion of ions is considered as a function of time.*

Введение. Ядерная энергия – это высокоэффективный, экономически доступный, массово продвигаемый и уже широко эксплуатируемый источник энергии, который может дать нам огромные энергетические, экономические и оборонные преимущества. Однако по мере развития ядерной энергетики остро встал вопрос об утилизации выводимых из эксплуатации реакторов и образующихся при этом высокорадиоактивных (РАО) ядерных отходов.

Около 50 лет назад ряд стран начал использовать методы глубокого геологического захоронения РАО. Глинистые минералы используются в качестве защитного и буферного слоя для захоронения РАО из-за низкой проницаемости и высокой степени удержания катионов. Однако важно учитывать действие радиации, которой подвергаются глинистые минералы при хранении РАО, на кристаллическую структуру глины и ее физико-химические свойства. Облучение может разрушить структуру матрицы и примесей, приводить к радиолизу H_2O, и поэтому снижению удерживающей способности и ухудшению механических свойств. Когда структура матрицы разрушена, ее удерживающая способность и механические свойства не могут быть гарантированы. Поэтому радионуклиды могут мигрировать в грунтовые воды или постепенно смешиваться с ними в сферу обитания человека.

Поэтому понимание радиационной устойчивости глин и исследование изменений защитной способности глин после облучения очень важны. Важно понимать, что основные структурные компоненты различных глин схожи, но все же существуют значительные различия. Например, наличие межслоевых катионов, сочетание тетраэдров и октаэдров, а также замещения и вакансии в октаэдрических листах. Эти различия могут существенно влиять на барьерные свойства глины.

Целью данной работы является изучение параметров, влияющих на миграцию катионов в природной и облученной смеси глин, содержащей каолинит, бентонит, вермикулит.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования проводились с использованием смеси глин из Красноярского края. В прилагаемом сертификате указан состав: Al_2O_3 – 21,10%, Fe_2O_3 – 3,85%, SiO_2 – 49,70%. Чистая фракция глины была отделена путем просеивания и гравитационного фракционирования смеси, а полученная суспензия высушена в сушильном шкафу. Очищенные глинистые минералы были повторно подвергнуты спектроскопическому анализу, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание оксидов в смеси глин, %

SiO_2	±Δ	Al_2O_3	±Δ	Fe_2O_3	±Δ	MgO	±Δ	CaO	±Δ	K_2O	±Δ	TiO_2	±Δ
55,78	0,89	25,51	1,28	2,47	0,35	0,77	0,18	0,44	0,14	1,84	0,39	0,71	0,13

При определении коэффициента диффузии, слой уплотненной глины толщиной 3,2 мм и имел плотность 1,62 г/см^3. NaCl в растворе диффундировал через слой глины в дистиллированную воду с в диффузионной ячейке, изображенной на рисунке 1. Соленость и кислотность раствора в дистилляционном баке измерялись с помощью кондуктометра Эксперт-002 и pH-метра HANNA Edge.

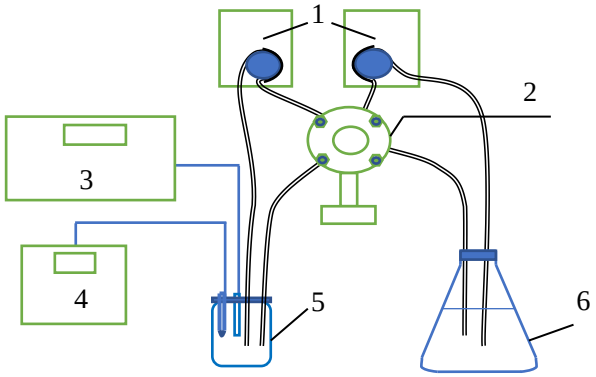

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда:1 – насос, 2 – диффузионная ячейка, 3 – кондуктометр, 4 – pH-метр, 5 – дистиллят, 6 - колба с диффузионным раствором

Результаты. Коэффициент диффузии для внутренней диффузии оценивается по формуле, получаемой первого закона Фика

$$D_a = \frac{\Delta C_И \cdot V_И \cdot x}{\Delta C_Д \cdot S \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

где $\Delta C_и$ – увеличение концентрации ионов за время Δt в дистилляте, $\Delta C_д$ – концентрация раствора NaCl в диффузионной ячейке, $V_и$ – объем дистиллята, *x* - толщина слоя глины, S – площадь поверхности слоя глины.

На рисунке 2 показан график зависимости времени диффузии через слой природной глины от концентрации Na^+. Приведенное выше уравнение (1) дает коэффициент диффузии $6{,}75 \cdot 10^{-12}$ м^2/с для ионов Na^+ и время защитного действия 138,2 года для смешанного слоя глины толщиной 1 метр. Сравнивая коэффициент диффузии $(2{,}35 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-11}$ м^2/с для катионов Na^+ в чистом монтмориллоните Касара и др. [1] можно сделать вывод, что эта смешанная глина более эффективно препятствует диффузии катионов. Первоначальное прыжкообразное уменьшение и последующее монотонное возрастание значения pH в растворе явно (см. рис. 2б) означает, что ионы H^+, образующиеся при

диссоциации молекул воды, адсорбируются на поверхности слоя глины, высвобождая OH^-. Это также означает, что используемая глина хорошо препятствует диффузии катионов.

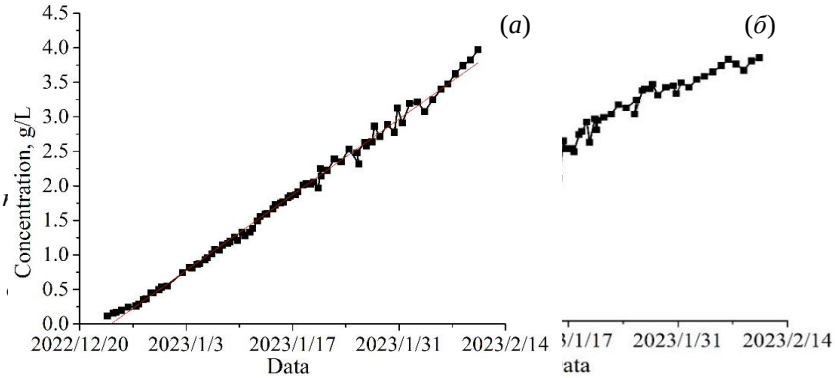

Рис. 2. Концентрация Na^+, и *pH*

Емкость катионного ну в модификации ЦИНАО [2]:

$$ЕКО = \frac{(V_{NaOH} - V_{NaOH}) \cdot C_{ЭКВ} \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m} \cdot K_г, \quad (2)$$

где V'_{NaOH} – объем раствора NaOH, израсходованный на контрольное титрование 20 мл раствора H_2SO_4, V_{NaOH} – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование 20 мл фильтрата H_2SO_4 через глины, $C_{экв}$ – молярная концентрация NaOH (0,1), V – 100 мл H_2SO_4, V_1 – 20 мл H_2SO_4, m – вес навески глины.

Установлено, что ЕКО глин, облученных γ-излучением нуклида ^{60}Co до дозы 0,3 МГр равно 14,8 мг·экв/100 г, а ЕКО природных глин - 4,8 мг·экв/100 г. После облучения гамма-излучением емкость удержания катионов смешанной глины увеличилась. В докладе будут приведены данные о коэффициенте диффузии катионов при той же плотности слоя глины. Наши данные согласуются с исследованиями Вана и др. [3], в котором показано, что радиационное разрушение и аморфизация структуры глины снижает десорбционную способность, но препятствует высвобождению радионуклидов.

Заключение. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что контакт материалов глины с радионуклидами приводит к изменению барьерных свойств смешанной глины. Поэтому будут проводиться более тщательные изучение радиационных разрушений минералов глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasar s. et al. Diffusion of Na(I), Cs(I), Sr(II) and Eu(III) in smectite rich natural clay // Journal of environmental radioactivity. – 2016. – V. 151. – P. 218-223.
2. ГОСТ 17.4.4.01-84 – Методы определения емкости катионного обмена.
3. Wang L.M., Chen J., Ewing R.C. Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2004. – V. 8. – P. 405-418.