

**26 апреля — Международный день памяти Чернобыля. Статьи, помещенные в первом разделе журнала, посвящены разработкам ученых НАН Украины, направленным на ликвидацию последствий аварии на ЧАЭС**

**В. П. Кухарь, В. В. Гончарук**

## **МЕРОПРИЯТИЯ ПО ДЕЗАКТИВАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИИ НА ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ АТОМНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ**

Авария на Чернобыльской АЭС привела к загрязнению больших территорий радиоактивным топливом и продуктами его распада. В период самого взрыва произошел выброс крупных кусков топлива, главным образом со средоточенных на площадке АЭС, и аэрозольный унос определенной части радиоактивного материала.

В последующем горение графита и термические процессы внутри разрушенного реактора, на которые наслойлись мероприятия по тушению 4-го блока, привели к несколько измененному характеру поступающих в атмосферу загрязнений. Горение графита вызвало интенсивный унос продуктов распада ядерного горючего в виде аэрозолей и более крупных частиц. Часть продуктов распада выбрасывалась в виде летучего йода, часть — в виде включений в графит. Очевидно, что и характерный элементный состав радиоактивных выбросов имел определенные временные зависимости, что вызвало обогащение радиоактивных следов и отдельных пятен на местности теми или иными радиоактивными элементами — цезием, стронцием, трансуранными элементами и др.

Химический состав дисперсных частиц и их структура вызвали определенные изменения в содержании растворимой фракции, прежде всего цезия и стронция, в процессах выщелачивания, скорости миграции радиоактивных элементов в почве.

Отличия выпавших загрязнений от глобальных выпадений радиоактивных продуктов ядерных взрывов определили и необходимость быстрого решения возникших впервые проблем дезактивации различных объектов.

### **Анализ общего состояния и характер радиоактивной зараженности территории Украины**

Основная часть радионуклидов, выпавших на территории Украины из аэрозолей, была сосредоточена в приповерхностном слое почвы и биомассы (на поверхности листьев, трав и сельскохозяйственных культур), находясь практически в несмыываемом водой состоянии.

Выброшенный радиоактивный материал, распределенный воздушным переносом и выпадениями на поверхность, представлен главным образом грубодисперсным ( $d \leq 0,5$  мм, в пределах 30-километровой зоны ЧАЭС) и тонкодисперсным ( $d \geq 3$  мк, за пределами промышленной площадки ЧАЭС) оксидом урана ( $\text{UO}_2$ ), структуру частиц которого составляли изотопы элементов-осколков деления урана, трансурановых элементов, а также в виде легко растворимых в воде соединений цезия и стронция. Химические свойства этого материала в обычных условиях определяются его устойчивостью к разложению и растворению в воде. Оксид урана, например, является чрезвычайно малорастворимым в воде соединением ( $\text{ПР} = 10^{-45}$ ), поэтому скорость поступления в воду и почву легко растворимых радионуклидов цезия и стронция, находящихся в матрице его частиц, определяется степенью дисперсности и скоростью растворения оксида урана. Из-за различ-

ной степени дисперсности удельная поверхность диоксида урана отличается на порядки, что определило и существенные различия в скорости растворения частиц. В водах, содержащих карбонатные ионы, возможно повышение растворимости диоксида урана за счет образования его карбонатных комплексов, значительно более растворимых в воде. Содержание в матрице диоксида урана радиоактивных изотопов достаточно мало, хотя их радиоактивность весьма высока. Феноменологически такая картина поведения выпавших материалов из аэрозольного состояния и за счет пыле-переноса во внешней среде (в почве, в водоемах) подтверждается тем, что до настоящего времени во всех объектах, где материал находился в контакте с природной водой, радиоактивность растворенных в воде активных изотопов не превышает  $10^{-9}$  Кү/дм<sup>3</sup>.

Детальные исследования наблюдавшихся в водоемах более высоких уровней активности, замеренных в неочищенных пробах природной воды, показали, что они определялись, главным образом, радиоактивностью взвесей и планктона. Так, например, в пруде-охладителе, куда было выброшено  $\sim 5 \cdot 10^6$  радиоактивных веществ, активность воды быстро снижалась за счет оседания взвесей и через месяц после прекращения выбросов из 4-го блока достигала значения  $3 \div 7 \cdot 10^{-9}$  Кү/дм<sup>3</sup>. К сентябрю 1986 г. радиоактивность воды практически во всех реках и водоемах, подвергшихся загражению, по растворенным веществам находилась уже на уровне  $1 \div 4 \times 10^{-10}$  Кү/дм<sup>3</sup>.

В августе 1986 г. суммарная активность воды Киевского водохранилища по  $\gamma$ -радионуклидам колебалась в пределах  $1 \div 4 \cdot 10^{-10}$  Кү/дм<sup>3</sup> с максимумом в Припятском отроге. В Каневском водохранилище суммарная активность воды колебалась от  $0,9 \cdot 10^{-10}$  в верхней части до  $1,1 \times 10^{-10}$  Кү/дм<sup>3</sup> в приплотинном участке. В Кременчугском водохранилище наблюдалась примерно аналогичная ситуация. Основной вклад в суммарную  $\gamma$ -радиоактивность вносили ионы  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  и  $^{95}\text{Nb}$ .

Выпавшие аэрозольные частицы, содержащие цезий и стронций, несмотря на то, что их соединения легко растворимы в природной воде, находятся в достаточно прочно зафиксированном виде на поверхности почв. Эффективный смыв этих радионуклидов происходит лишь с песчаных почв.

Возникает вопрос, почему же легко растворимые соединения цезия и стронция не вымываются с поверхности почв в открытые водоемы и в подземные горизонты, хотя за истекший промежуток времени наблюдались сильные дожди, ливни, снегопады и снеготаяние? Очевидно, что, кроме включений в труднорастворимую матрицу (графит и др.), гумус, имеющийся в почвах, являясь комплексообразователем и ионообменником, способен связывать ионы цезия и стронция в виде прочных комплексных соединений и задерживать их в ионообменных позициях. Дождевые пресные воды не способны в заметной степени вымывать эти ионы из комплексов. Однако в случае подтопления почв паводковой водой рек, с изменяющейся pH среды, содержащей достаточно большое количество растворенных природных солей кальция, стронция, натрия и других элементов, происходит вымывание радионуклидов с почв за счет процессов ионного обмена. Причем цезий в гумусе удерживается болееочно, чем стронций, и именно поэтому в период паводка наблюдался опережающий рост концентрации стронция в воде по сравнению с цезием.

В открытые водоемы радионуклиды попадали не только за счет ветровой эрозии почв, с пылью из атмосферных осадков путем аэрозольных выпадений, с ливневыми стоками, содержащими как растворенные, так извешенные частички почв, но также в какой-то степени из биомассы, задержавшей значительное количество радионуклидов. Зеленые насаждения, выполняя функцию легких планеты, эффективно удерживали большое количество радионуклидов. Известно, что древостой на площади 1 га за период вегетации с мая по сентябрь в среднем накапливает 120—150 кг газообразных веществ и одновременно удерживает до 1 т пыли. Поэтому листья деревьев, кустарников и трав в весенне-летний период 1986 г. выполнили очень важ-

ную функцию удержания радиоактивных аэрозолей. Экспериментально установлено, что количество радиоактивных частиц, осевших на поверхности листьев, в отдельных участках составляло от 20 до 80 % от общего количества выпавших радионуклидов. Уровень радиоактивности биомассы по г. Киеву в июне — сентябре 1986 г. составлял  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  Кн/кг. Зеленая биомасса только в пределах городской застройки составляла  $>70$  тыс. т в пересчете на сухую массу. Согласно действующим нормативам, эта масса была захоронена.

Зеленая биомасса прочно удерживает радиоактивные частицы, но при ее отмирании и высыхании они способны переходить либо в аэрозольное состояние, либо вымываться водой в почву или водоемы. Движение радиоактивности сверху вниз из крон под полог леса совершается достаточно медленно. В лиственных лесах 95 % радиоактивности перемещается в пределах до 1 года, в хвойных — в течение 3—4 лет, в травянистых покровах — за одну вегетацию (4 м-ца). В процессе гниения и разложения листьев и растительного покрова радиоактивные элементы будут на длительное время вновь связываться гумусом почвы.

Таким образом, в водоемах радионуклиды могут находиться в трех агрегатных состояниях:

- в виде взвесей твердых малорастворимых частиц и фитопланктона (они постоянно осаждаются на дно и входят в состав илистых образований);
- в коллоидном состоянии, практически не осаждающиеся на дно, очень подвижны и практически не извлекаются из воды при фильтровании;
- в виде истинных растворов.

Первые две группы не представляют существенной опасности для человека, поскольку они частично концентрируются в донных отложениях и удаляются из воды при водоподготовке коагуляцией. Наибольшую опасность представляют растворенные в воде радионуклиды, поскольку очистка от них представляет собой сложную научно-техническую проблему, если учесть гигантские объемы очищаемой воды при наличии в ней достаточно большого количества растворенных природных солей тех же, но не радиоактивных элементов, а также их химических аналогов (соли кальция, стронция, натрия, калия и других элементов).

Первой остройшей проблемой, возникшей сразу же после аварии на ЧАЭС, была проблема очистки питьевой воды от всех радионуклидов на водопроводах Днепровского бассейна.

### Очистка природных и сточных вод от радионуклидов

Ситуация, возникшая после аварии на Чернобыльской АЭС, привела к чрезвычайно сложному многокомпонентному загрязнению водных ресурсов Украины. Необходимо было разработать такую технологию очистки воды, которая удовлетворяла бы следующим четырем требованиям.

1. Технология должна обеспечивать высокую эффективность очистки от радионуклидов, т. е. уменьшить активность воды на 2—3 порядка.

2. Используемые реагенты должны быть достаточно доступны, дешевы и поставляемы в необходимых количествах для обеспечения потребности всех водопроводов Припятско-Деснянско-Днепровского бассейнов. Кроме того, они должны иметь разрешение Минздрава СССР (на 1986 г.) для применения в подготовке питьевой воды.

3. Технология должна вписываться без серьезной реконструкции в действующие очистные сооружения водопроводных станций.

4. Технология должна обладать достаточной гибкостью в зависимости от конкретных местных условий, складывающихся в том или ином регионе страны.

В мировой практике не было ничего подобного не только по масштабам работ, но и по сложности количественного и качественного составов радионуклидов, взаимно мешающих друг другу при очистке. В водах р. Днепр

присутствовали в заметных количествах следующие радионуклиды:  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{106}\text{Te}$ .

В ИКХХВ им. А. В. Думанского НАН Украины была разработана технология очистки воды от радионуклидов, внедренная на ряде водопроводов. При разработке технологии использовали природные алюмосиликатные минералы, физико-химические свойства которых были хорошо изучены ранее и запасы которых на территории Украины имеются в достаточном количестве. В последние годы в практике дезактивации радиоактивных сточных вод стали применять природный цеолит — клиноптилолит. Основанием к его использованию явилась работа Фрайзингера, в которой установлено, что клиноптилолит обладает значительно более высокой селективностью

**Поглощение радионуклидов из днепровской воды при фильтровании через слой клиноптилолита Сокирнянского месторождения**

Изотоп	Содержание до очистки, Кн/дм <sup>3</sup>	Содержание после очистки, Кн/дм <sup>3</sup>	
		фракция клиноптилита $d = 2-3 \text{ мм}$	фракция клиноптилита $d = 3-5 \text{ мм}$
$^{137}\text{Cs}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$^{106}\text{Te}$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
$^{140}\text{La}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
$^{131}\text{I}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$^{140}\text{Ba}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
$^{141}\text{Ce}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

к иону цезия, по сравнению с другими катионами щелочных и щелочно-земельных элементов. Изучение изотерм ионообменной сорбции для смеси ионов цезия и натрия на клиноптилолите показало, что при содержании в смеси 5 %  $\text{Cs}^+$  и 95 %  $\text{Na}^+$  на минерале сорбируется 60 % ионов цезия и только 40 % ионов натрия.

Кроме этого, клиноптилолит обладает высокой механической стабильностью, и это обстоятельство особенно важно для дезактивации воды. Недостатком клиноптилолита как сорбента является замедленная скорость обмена ионов, обусловленная тем, что не все его обменные центры в одинаковой мере доступны для диффундирующих ионов. Для повышения скорости обмена требуется предварительное измельчение минерала.

Использовали клиноптилолит Сокирнянского месторождения (Украина, Закарпатье), имеющий в ионообменных позициях преимущественно ионы кальция. В таблице представлены данные очистки днепровской воды на колонке высотой 1 м и диаметром 12 мм, загруженной клиноптилолитом фракцией 2—3 и 3—5 мм. Скорость фильтрования —  $3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Объем очищенной воды одним объемом клиноптилолита составлял 84 от объема клиноптилолита. Для фракции зерен 2—3 мм снижение содержания цезия достигало 77 %.

Существующая схема очистки воды на Днепровской водопроводной станции включает в себя следующие этапы: обеззараживание хлором в ковше водозабора, отстой, коагулация, отстой, фильтрование через двухслойные фильтры с загрузкой кварцевого песка и активного угля, озонирование. В таком виде очистные сооружения не позволяют достичь необходимой степени очистки. Поэтому, изучив в деталях кинетику процесса удаления цезия и стронция, было принято решение удалить основную массу радионуклидов в начале процесса путем введения порошкообразного клиноптилолита и бентонита. Этим значительно ускоряется удаление цезия, стронция и ионов тяжелых металлов, а на конечной стадии очистки на двухслойных фильтрах, загруженных клиноптилолитом и активным углем, фактически происходит только доочистка.

Второй очень сложной задачей оказалось удаление изотопов йода. Лучшим способом очистки воды является адсорбционное поглощение элементного йода активным углем. Однако в процессе хлорирования в воде имеется значительное количество хлора, в присутствии которого йод не поглощается углем. Здесь возможно несколько альтернативных решений. В частности, например, замена стадии хлорирования стадией озонирования. Но не на всех водопроводах имеются озонаторные станции. В присутствии же хлора йод можно удалять с помощью небольших добавок крахмала, выполняющего одновременно и роль флокулянта. Так была решена проблема удаления радиоактивного йода.

Разработанная в ИКХХВ им. А. В. Думанского НАН Украины технология снижает уровень радиоактивной загрязненности воды до 3-х порядков, что позволяет достичь уровня, разрешенного Минздравом СССР для постоянного употребления. Технология обладает повышенной мобильностью, т. е. возможностью сокращения или увеличения количества ступеней очистки и применения различных их вариантов в зависимости от конкретных целей и требований.

На базе этой технологии были также разработаны, спроектированы и построены пункты специальной обработки техники (ПуСО), которые успешно выполняли свои задачи.

### Дезактивация территории, техники и других объектов

После превращения выбросов радионуклидов из 4-го блока ЧАЭС было обращено внимание на опасность вторичного загрязнения территории Украины и особенно г. Киева за счет интенсивного пылепереноса — ветровой эрозии почв. Проведенный анализ метеоусловий в районе г. Чернобыля за период более 50 лет свидетельствует о доминирующих северо-западных ветрах, способных переносить выпавшие на поверхность почвы радиоактивные аэрозольные частицы вместе с пылью на десятки и сотни километров. О серьезности этой угрозы говорил факт, что загрязненность поверхности почвы в «красной зоне» составляла  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  КИ/кг или  $10^4$ — $10^2$  КИ/км<sup>2</sup> и, кроме того, в этой зоне имелся дисперсный плутоний. Все дезактивационные мероприятия в пределах 30-километровой зоны в первые месяцы были недостаточно результативны именно за счет пылепереноса. Для исключения и замедления процессов пылепереноса разработан и реализован целый комплекс мер по его предотвращению. Прежде всего были организованы работы по созданию покрытий битумом, гудроном и другими материалами на проселочных дорогах внутри 30-километровой зоны и дорогах, ведущих в населенные пункты, и в самом г. Киеве. Общая длина таких дорог составила  $\geq 100$  тыс. км. Были прекращены сельскохозяйственные работы в 30-километровой зоне и прилегающих территориях, так как они сопровождались интенсивным выносом радионуклидов. Разработаны рекомендации по задернению открытых полей и пашни, сбору и захоронению биомассы (особенно в г. Киеве), организации замкнутой транспортной системы.

Предложено несколько различных вариантов композиций по снижению вторичного переноса радионуклидов с обочин дорог, промышленной площадки, «рыжего леса».

При разработке дезактивирующих композиций внимание ученых вновь было обращено на природные материалы. Композиции, включающие в свой состав природные минералы (клиноптилолит, бентонит и др.), оказались достаточно эффективными. В ИКХХВ им. А. В. Думанского НАН Украины разработаны составы для закрепления и очистки поверхностного слоя почв. Предложенная композиция, включающая природные сорбенты — бентонит, клиноптилолит и фосфогипсовое вяжущее, предназначена для защиты от ветровой эрозии и дезактивации почв. Сроки твердения вяжущего регулируются добавками ПАВ от 30 мин до 24 ч. Контакт с загрязненной почвой в течение 18 сут приводит к снижению активности последней до 2 порядков. Композиция наносится на поверхность почвы в виде водной суспензии

имеющейся сельскохозяйственной техникой и, как показали испытания на полигонах в районе Чернобыльской АЭС, она хорошо применима как на песчаных участках, так и на грунте с растительностью.

Одной из наиболее актуальных проблем дезактивации стала проблема очистки транспорта, техники (в ряде случаев дорогостоящей и импортной), помещений, металлических изделий, конструкций и т. д. Применение штатных растворов на пунктах санитарной обработки (ПуСО) п. Рудня-Вересня в 30-километровой зоне на основе СФ-2 и в сочетании с щавелевой кислотой для дезактивации автомобильной и автотракторной техники не дало ожидаемых результатов. Остаточный уровень загрязнений не снижался  $<1,5$ — $4,5$  мР/ч. Композиции на основе природных минералов позволили снизить уровень радиоактивности до  $0,1$ — $0,5$  мР/ч.

Весьма актуальной стала проблема дезактивации кожи человека такими составами, которые были бы эффективны и не приводили к раздражению. Такие композиции также удалось подобрать, используя указанные выше природные алюмосиликатные минералы в сочетании с глицерином и другими компонентами.

Природа подарила человечеству уникальные материалы, познание физико-химических свойств которых открывает огромные возможности. Они, бесспорно, могут быть использованы не только в таких критических ситуациях, как авария на ЧАЭС, а и в решении других крупномасштабных проблем хозяйственной деятельности.