



המרכז האוניברסיטאי אריאל בשומרון

הפקולטה למדעי הטבע, המחלקה לכימיה ביולוגית

פרופ' חיים כהן, , טל. 03-9066623, פקס. 08-9200749, email:hcohen@ariel.ac.il

דו"ח מסכם

בדיקת היתכנות - קיבוע פסולות

רדיואקטיביות באפר פחם

חיים כהן, רועי ניר ליברמן וגיורא שגב

מוגש למנהלת אפר הפחם

פברואר 2009

אדר, התשס"ט

תקציר

נבדקה האפשרות להשתמש באפר פחם מרחף שמיוצר בתחנות הכוח הפחמיות בישראל כריאגנט קיבוע לפסולות רדיואקטיביות בעוצמות קרינה נמוכות.

נבדקו שני סוגי אפר פחם מרחף: אפר פחם מרחף שנוצר כתוצר לוואי משריפת פחם ביטומיני דרום אפריקאי (מסומן כ-SAFA) ואפר פחם מרחף שנוצר כתוצר לוואי משריפת פחם ביטומיני קולומביאני (מסומן כ-COFA).

סוגי הרדיונוקלידים שנבדקו כפוטנציאל קיבוע היו אקטינידים, סטרונציום 90 וצסיום 137. העבודה בוצעה בסימולנטים לא רדיואקטיביים, כסימולנט לאקטינידים נבדקו יוני צריום תלת וארבע-ערכי. כסימולנט לסטרונציום נלקח סטרונציום 88 שאינו רדיואקטיבי וכסימולנט לצסיום 137 נלקח צסיום 138 שאינו רדיואקטיבי.

נמצא כי שני סוגי האפר הינם יעילים לקיבוע של אקטינידים בתמיסות חומציות של עד 0.1M של HCl. הקיבוע הוא על ידי שיקוע כחומרים קשי תמס וקישור שלהם למטריצת אפר הפחם המרחף.

כמוכן נמצא כי אין קיבוע של סטרונציום אלא אם מוסיפים יוני קרבונאט בין אם בצורת מלח קרבונאט מסיס (נתרן קרבונאט) או אם על ידי בעבוע של אויר וספיגת דו-תחמוצת הפחמן על ידי התמיסה הבסיסית. הקיבוע הוא על ידי שיקוע כמלח הסטרונציום קרבונאט (שהינו קשה תמס) וקישור שלו למטריצת אפר הפחם המרחף.

נמצא כי יוני צסיום נקשרים אל אפר הפחם המרחף במנגנון של מחליפי קטיונים (האפר מתנהג כמחליף קטיונים). הא.פ.מ. הקולומביאני יעיל יותר לקישור הצסיום מאשר הדרום אפריקאי.

תודות

אנו מודים למנהלת אפר הפחם על הסיוע הכספי שאפשר את ביצוע העבודה.

ברצוננו להודות למרכז האוניברסיטאי אריאל על האפשרות לבצע את הפרוייקט במעבדות של המוסד במחלקה לכימיה ביולוגית תוך שימוש בציוד האנליטי של המחלקה לכימיה ביולוגית

תודה למר סטפן מרטנס מהמכון להנדסה כימית על הסיוע בביצוע הניסויים במסגרת לימודי תואר שני באוניברסיטה הטכנית של סרייברג בגרמניה

תודה לקבוצת הכימיה אנליטית מהמרכז למחקר גרעיני נגב שבדימונה : לדר, אייל אלוש, לדר' איתן בורוכוביץ ולגברת חן סבג על ביצוע חלק מהאנליזות בכרומטוגרף היונים ובמכשיר ה-ICPAES.

תודות מר אהרון שטרול ביצוע חלק מהאנליזות במכשיר ה-ICPAES.

1. מבוא

הפרוייקט שבוצע היה של בדיקת היתכנות לאפשרות לבצע קיבוע של פסולות רדיואקטיביות בתוך אפר פחם מרחף שהוא תוצר הלוואי העיקרי של שריפת פחם בתחנות כוח של חברת החשמל הישראלית.

1.1 אפר פחם

בישראל רוב הספק האנרגיה החשמלית מיוצר בתחנות הכוח הפחמיות (מעל ל-60% בשנת 2008). החשמל מיוצר ב-4 תחנות כוח פחמיות (2 תחנות באתר "אורות רבין" בחדרה ו-2 באתר "רוטנברג" באשקלון) ולהפקתו משתמשים בכ-13 מליון טון של פחם ביטומיני לשנה, שמיובא ממספר מדינות (בעיקר מדרום-אפריקה, אינדונזיה, קולומביה, ואוסטרליה). הפחם מכיל במוצק כ-10% חומר מינרלי אנאורגני. הפחם עובר טחינה ותהליך ייבוש ומוזרק בלחץ דרך אינגיקטורים לדוד השריפה כשבמקביל מוזרם אוויר בלחץ של עד 50 אטמוספרות לדוד. תהליך השריפה מורכב מ-2 שלבים עיקריים: בשלב ראשון - פירוליזה ופליטת נדיפים (כמו מתאן CH_4) שנדלקים ונשרפים עם החמצן, (בטמפרטורה של 800-900 מ"צ) כאשר חלק מהחומר המינרלי (כ-10% מסך החומר האנאורגני שבפחם) מותך ושוקע כאפר בתחתית דוד השריפה (מוגדר כאפר תחתי - bottom ash) ומשאר הפחם שלא נשרף נוצר char. בשלב שני - עם עלית הטמפרטורה גם ה-char נשרף והטמפרטורה עולה לכ-1700 מ"צ. זמן השהות (Residence time) הכולל של חלקיק הפחם במהלך שריפתו הינו כ-17 שניות. רוב החומר המינרלי, שלא נשרף בתהליך שריפת הפחם (מעל 90%) יוצר חלקיקי אפר מאוד קטנים (אפר מרחף - fly ash), שנישאים עם הגזים החמים והלוהטים שמייצרים קיטור במחליפי חום והקיטור מניע את הטורבוגנרטור לייצור חשמל. האפר המרחף שנישא עם גזי הפליטה עובר תהליך שיקוע במפרדים האלקטרוסטטיים (עקב אינטראקציה אלקטרוסטטית של משיכה חשמלית עם מספר לוחות קבל שטעונים במטען שלילי - electrostatic separators) בעילויות הפרדה גבוהות מאוד, מעל 99.98%. בסוף הדרך, גזי הפליטה החמים משתחררים מהארובה (טמפרטורה של כ-135 מ"צ). כאמור, האפר המרחף מהווה כ-90% מהמשקעים הנוצרים משריפת הפחם והוא מורכב מחלקיקים מאוד קטנים (גודל ממוצע של כ-5 מיקרון) שבחלקם חלולים (ונקראים צנוספרות (cenospheres)). באיור 1 ובמיקרוגרף מובאים צילומים של דוגמת אפר פחם וכן צילומים של חלקיקי אפר בודדים שבוצעו במיקרוסקופ אלקטרוני סורק (SEM). האפר עצמו הינו אבקה דקה ביותר עם גוון אפור (ככל שכמות הפחמן הלא שרוף - LOI גדולה יותר, צבעו יהיה כהה יותר). הוא מורכב בעיקר מתחמוצות צורן ואלומיניום (סיליקה SiO_2 ואלומינה Al_2O_3). כיום תחנות הכוח הפחמיות של חברת החשמל מייצרות כ-1.3 מליון טון של אפר פחם מדי שנה.

כיוון שהפחם המיובא לישראל הינו בעל תכולת גופרית וזרחן נמוכה ביותר (משיקולי איכות סביבה – מניעת פליטת תחמוצות גופרית וזרחן שהן מזהמים סביבתיים) יש לו תגובה בסיסית ביותר במגע עם מים. הוא מכיל תחמוצת סידן (lime) בריכוז של עד 10w% ותערובת של מיסואפר ביחס משקלי של 1\10 תיתן pH מאוד בסיסי של 13 ומעלה בתמיסה המימית (מקור הבסיסיות העיקרי בסיס הסידן Ca(OH)_2 וכן מעט תרומה של בסיסיות מנתרן Na ואשלגן K). זהו אפר שמוגדר כ- Class F מבחינת תכונותיו.

ההרכב הכימי עבור 2 סוגי אפר שמקורם משריפת פחם דרום-אפריקאי (מוגדר בהמשך כ- SAFA) ופחם קולומביאני (מוגדר בהמשך כ- COFA) מובא בטבלה 1 מבחינת יסודות עיקריים ובטבלה 2 מבחינת יסודות הקורט. אלה שני סוגי אפר הפחם שאתם עבדנו במסגרת פרויקט זה.

טבלה 1: מרכיבים עיקריים בא.פ.מ. דרום אפריקאי (SAFA) וקולומביאני (COFA)*

המרכיב	SAFA	COFA
SiO_2	40.9	54.4
Al_2O_3	31.4	20.8
TiO_3	1.75	1.05
Fe_2O_3	3.05	6.18
CaO	8.35	4.65
MgO	2.45	2.05
K_2O	0.05	0.12
Na_2O	0.02	0.05
P_2O_5	1.95	0.75
SO_3	0.35	0.13
C	5-4	9-7

* % משקלי

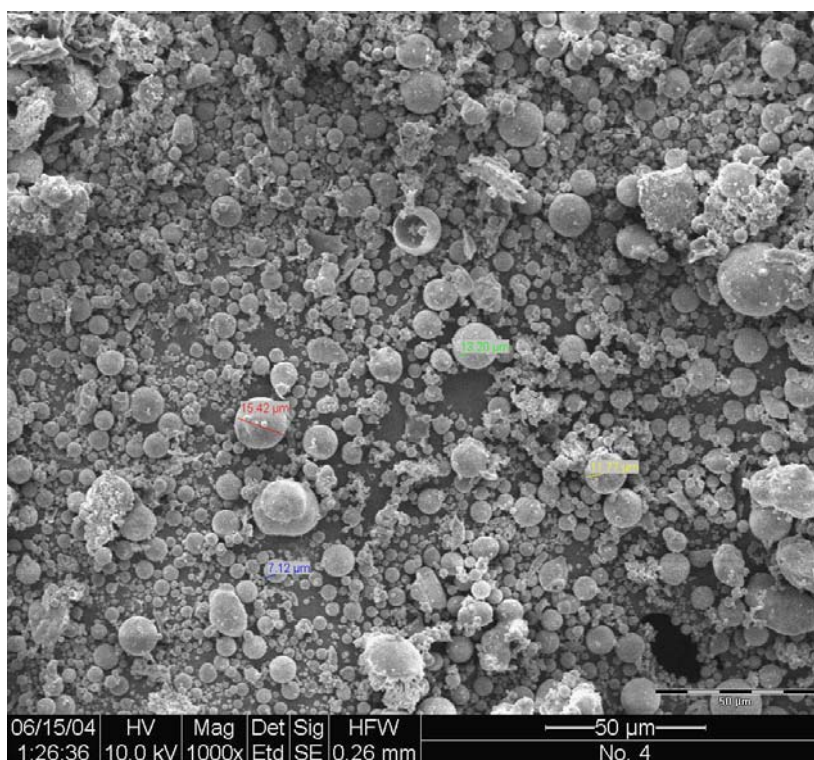
מהנתונים בטבלה 1 ברור כי ההרכב העיקרי של סיליקה + אלומינה מגיע למעל 70% כאשר האפר הדרום אפריקאי מכיל פי 2 לערך סיד-CaO מאשר הקולומביאני ולכן פוטנציאל הבסיסיות שלו גבוה יותר משמעותית. לעומת זאת ריכוז הברזל (Fe_2O_3) באפר הקולומביאני גבוה פי 2 מאשר באפר הדרום אפריקאי.

טבלה 2: ריכוז יסודות קורט בא.פ.מ. דרום אפריקאי (SAFA) וקולומביאני (COFA)*

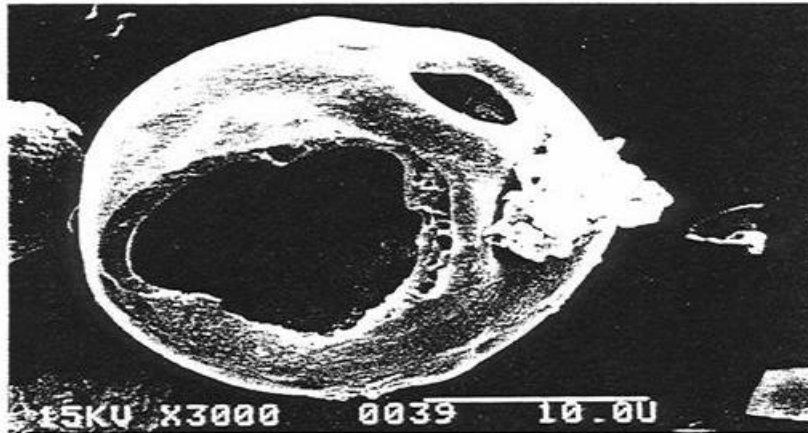
היסוד	SAFA	COFA
Ag	13.6	9.5
As	< 10	<10
Ba	2,350	1,150
Be	9.43	5.07
Cd	< 2	2
Co	40	27
Cr	150	133
Cu	77	60
Mn	360	375
Ni	68	70
Pb	73	26
V	180	210
Zn	160	171

* ריכוז ב- ppm

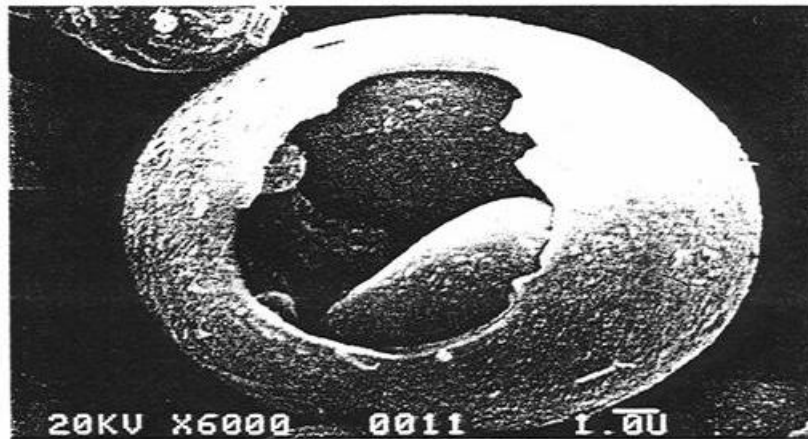
איור 1: צילום ב-SEM של דוגמת SAFA (הגדלה 1000X).



איור 2: מיקרוגרף (צילום SEM) של A-Cenosphere ו-B-Plerosphere



A



B

העובדה שלאפר פחם יש תכונות ספיחה טובות עקב שטח הפנים הגדול ואופיין פני השטח מרמז שיש אפשרויות שונות נוספות לניצולו כמשאב טבע. כך למשל צורת שימוש נוספת שלו היא כמצע גידול חקלאי חליפי לטוף (אפר תחתי) או כמצע לפסולות של בעלי חיים כמו חתולים או כלבים בבית. כאן המקום לציין כי אפר הפחם שנשטף במים הופך לאלומינ-סיליקאט דמוי זיאוליט.

סך הכל ניתן לומר שהאפר המרחף המיוצר בישראל מורכב מחלקיקים קטנים חלולים עם שטח פנים גדול יחסית. עקב התכונות החשמליות של שטח הפנים האפר המרחף נחשב כריאגנט ספיחה יעיל ויש לו תכונות אדהזיה יעילות (הידבקות). לכן השימוש העיקרי שלו בתעשייה הוא בתעשיית הבניה כתוסף לצמנט (10% משקלי בשקי המלט) או כתוסף לאגרגאטים לייצור בטון.

1.2 שימוש באפר פחם מרחף לסתירה וקיבוע פסולות כימיות חומציות

בתקופה האחרונה נבדקה האפשרות לניצול של שתי תכונות של האפר שנוצר בישראל: הריכוז הגבוה של חומרים בסיסיים (בעיקר סיד CaO) וכן תכונות הספיחה הטובות שלו לשימוש שלו כריאגנט כימי לסתירה וקיבוע. בדקנו במעבדה את האפשרות להשתמש באפר פחם מרחף כריאגנט סתירה וקיבוע של פסולות חומציות מסוכנות. נבדקו שני סוגי פסולות:

א. פסולת אורגנית חומצית של תהליכי השבה (רגנרציה-Regeneration) של שמן מנוע משומש. זוהי פסולת שמכילה ריכוז חומצה גבוה מאוד (מעל 10M לליטר פסולת) יחד עם ריכוז גבוה של מתכות כבדות ורעילות (שמקורן מבלייה של המבנה המתכתי של המנוע שנשחק בזמן פעילות המנוע ונסחף לתוך שמן המנוע שמשמש כאלמנט סיכה וקירור). לבדיקה נלקחה בוצה שנוצרה בזמן תהליך ההשבה של שמן מנוע בחברת "פז" שמנים במפרץ חיפה.

ב. פסולת תעשיית הפוספאטים שמקורה מהמסת סלע הפוספאט על ידי חומצה גופרתית. דוגמאות הפסולת הללו התקבלו ממפעל "חיפה כימיקלים" דרום שבאזור ערד.

תוצאות המחקרים הראו כי האפר שימש כריאגנט סתירה וקיבוע יעיל ביותר. תוצר הסתירה היה אגרגאט אפור (דמוי חול) שקיבוע בצורה יעילה ביותר את המתכות הכבדות והרעילות, עד לרמה כזו שמים שהיו במגע עם האפר למשך עשרות שעות (נבדקו בשיטת השטיפה של ה-TCLP1311 או בשיטת השטיפה CALWET, שנהוגות במשרד להגנת הסביבה, לבדיקת רמת סיכוני שטיפה של חומרים רעילים למי תהום) לא זוהמו בחומרים הרעילים ונשארו ברמה של מי שתייה (מבחינת התקנים). הזיהום שנמדד היה מתחת לסף DL (drinking limit) שהוא הקריטריון לאיכות מים כמי-שתייה.

בנוסף, נמצא כי ניתן להשתמש בתוצר הקיבוע כתחליף לחול זיפזיף (עד 10%) בייצור מונווליטים מבטון. במונווליטים אלו, רמת השטיפה ירדה בסדר גודל נוסף (בהשוואה לתוצר הקיבוע המקורי) כך שהקיבוע היה ברמה מעולה בלי שום שטיפת מזהמים מחוץ לתוצר הקיבוע.

ממצאים אלו הביאו לרעיון, כי יש אפשרות שאפר פחם מרחף יוכל להוות פוטנציאל לשימוש כריאגנט קיבוע יעיל לפסולות רדיואקטיביות ברמות קרינה נמוכות עד בינוניות וכדאי לבדוק היתכנות של צורת שימוש זו בא.פ.מ. ישראלי.

1.3 פסולות רדיואקטיביות לקיבוע

הפסולות הרדיואקטיביות שהחלטנו לנסות ולבדוק את אפשרות הקיבוע שלהן הן משלושה סוגים.

צסיום ^{137}Cs רדיואקטיבי

הרדיונוקליד צסיום 137 הינו אחד מתוצרי הביקוע שמלווים את תהליך ביקוע האורניום 235 בכורים גרעיניים. זמן מחצית החיים של הצסיום הוא 30.17 שנה והדעיכה שלו תוך כדי פליטת קרינת ביתא β^- באנרגיה של 0.19MeV היא לגרעין מטהסטבילי של בריום ^{137}m שדועך מהר (זמן מחצית חיים של 2.6 דקות) תוך כדי פליטת קרינת γ באנרגיה של 0.60MeV לאיזוטופ יציב של בריום. כאמור הדעיכה לבריום מלווה בפליטה של קרינת γ (גאמא) שהיא קרינה מאוד מסוכנת מבחינת החדירות שלה.

סטרונציום רדיואקטיבי ^{90}Sr

הרדיונוקליד סטרונציום 90 הינו גם כן אחד מתוצרי הלוואי של תהליך ביקוע האורניום 235 בכורים גרעיניים. זמן מחצית החיים של הסטרונציום הוא 28.90 שנה והדעיכה שלו תוך כדי פליטת קרינת ביתא β^- באנרגיה של 0.546MeV היא לגרעין יציב של היסוד איטריום 90 (סימונו בטבלה המחזורית Y). פליטה של קרינת β^- (ביתא) פחות מסוכנת מבחינת החדירות שלה בהשוואה לקרינת γ אבל הסטרונציום במידה ונבלע נצבר בעצמות השלד (מחליף אטומי סידן) ולכן הוא מאוד מסוכן משום שזמן החיים הביולוגי שלו בגוף האדם ארוך מאוד.

אקטינידים

הרדיונוקלידים השונים של סדרת האקטינידים (קליפה 6f בטבלה המחזורית) כולם רדיואקטיביים. הם נגזרים בטבלה המחזורית של האלמנטים מסדרת 5f ובדרך כלל דועכים בשרשרת ארוכה של התפרקות רדיואקטיביות ליצירת גרעין עופרת לא רדיואקטיבי כתוצר סופי. הידועים שבהם הינם הפלוטוניום ^{239}Pu - שנוצר בכורים גרעיניים עקב קליטת נייטרון ופליטת חלקיק על ידי גרעין של אורניום ^{238}U - וכן איזוטופי האורניום 235 ו-238 שנמצאים כחומר הדלק במוטות בכורים גרעיניים.

1.4 סימולנטים לרדיונוקלידים

עבודה עם חומרים רדיואקטיביים כרוכה בעלויות גבוהות ביותר עקב סיכוני החשיפה לקרינה מיאננת שקיימים. כך למשל יש לעבוד בביגוד מגן מתאים, בתיבות עופרת עם משטר איורור מיוחד ויקר. כיון שהאמצעים והציוד לביצוע העבודה תחת שדה קרינה אינם מצויים בידינו החלטנו לעבוד עם סימולנטים לרדיונוקלידים. זה כמובן מוזיל מאוד את עלויות העבודה ומאפשר שימוש בציוד שנרכש וציוד ייעודי שפותח בעבר לצורך בדיקות הקיבוע של הפסולות הכימיות על ידי אפר פחם במעבדה כימית רגילה שלא מיועדת לעבודה בחומרים רדיואקטיביים.

סימולנט לצסיום רדיואקטיבי Cs^{137} – סימולנט לצסיום רדיואקטיבי הינו כמובן יוני צסיום של איזוטופים יציבים מכילים בעיקר את האיזוטופ היציב Cs^{133} .

סימולנט לסטרונציום רדיואקטיבי Sr^{90} – סימולנט לסטרונציום רדיואקטיבי הינם כמובן יוני סטרונציום של האיזוטופ היציב Sr^{88} .

סימולנט לאקטינידים – לאחר התייעצות עם דר' ישראל זילברמן מהקריה למחקר גרעיני נגב סוכם כי הסימולנטים הטובים ביותר לאקטינידים הינו היסוד צריום Ce .

כאמור החלטנו לבדוק את ההיתכנות לקיבוע של שלושת סוגי החומרים הרדיואקטיביים הללו על ידי אפר פחם מרחף.

2. שיטת ניסיונות

2.1 חומרים

מים

השתמשנו במים מזוקקים מהמערכת הכללית של המעבדות במרכז האוניברסיטאי אריאל בשומרון, לאחר שנבדקו בהם ריכוזי היסודות באמצעות ICP (ראה בהמשך). המים נקיים מאד גם בהשוואה לאיכות מי שתייה וגם בהשוואה לסף רגישות המכשיר. מים אלה שימשו בניסויים השונים שבוצעו בפרוייקט.

כימיקלים

הכימיקלים אשר שמשו במחקר היו בעלי דרגת ניקיון ספקטרוסקופית של חברות ידועות (כמו: פרוטרום, Sigma Aldrich, Riedel de Haen, Merck, B.D.H.). השתמשנו במלח של צסיום ניטראט $CsNO_3$ כמדמה (סימולאנט) לצסיום 137, בסטרונציום ניטראט $Sr(NO_3)_2$ כסימולאנט לסטרונציום 90 ובשני סוגים של מלחי צריום: צריום אמוניום סולפט (צריום ארבע ערכי- Ce^{4+}) $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ וצריום ניטראט (צריום תלת ערכי- Ce^{3+}) $Ce(NO_3)_3$ כמדמים לאקטינידים.

להחמצה או הבססה השתמשנו בחומצה מלחית HCl ובסיס הנתרן NaOH. לשיקוע סטרונציום כמלח קרבונאט השתמשנו בשני מלחי נתרן: נתרן קרבונאט Na_2CO_3 ונתרן ביקארבונאט $NaHCO_3$.

אפר פחם מרחף

אפר הפחם המרחף ששימש לניסיונות היה תוצר שריפת פחם ביטומני בתחנות הכוח בישראל, שסופק ע"י מינהלת אפר הפחם. זהו אפר טיפוסי שעבר הומוגניזציה מבחינת גודל החלקיקים ואחידות החומר. האפר אוחסן בחביות פלסטיק בגודל של 50 ליטר, בתנאי מעבדה. כלומר סגור היטב וללא חשיפה לתנאי לחות חיצוניים. מקור האפר - שריפת פחם בתחנת הכוח של חברת החשמל באתר "אורות רבין" שבחדרה.

תכולת האפר בפחם ממקור דרום אפריקאי SAFA, היא כ- 13.9% (משקל) ובפחם ממקור קולומביאני COFA היא כ- 8.7%. צפיפות אפר הפחם הדרום אפריקאי היא 0.98 gr/cm^3 וצפיפות אפר הפחם ממקור קולומביאני היא 0.85 gr/cm^3 . ללא דחיסה. ההרכבים שלהם מובאים בטבלאות 1 ו-2 (עמ' 5-6).

גזים

השתמשנו בגז חנקן יבש בדרגת ניקיון של 99.95% מתוצרת חברת מקסימה. השימוש בגז זה היה לסילוק החמצן, תוך כדי בעבוע מתון, מתמיסות שנלקחו לבדיקה בשיטת ה-CAL-WET. בנוסף השתמשנו בבעבוע של אוויר רווי אדי מים דרך מיכלי הבדיקה.

2.2 ציוד ומיכשור

בדיקות חומציות

רמות החומציות ובסיסיות נקבעו ב- pH מטר של חברת אל-חמה מודל Cyberscan510. המכשיר כוייל לפני כל שימוש בתמיסות מגן ב-3 pH-ים : 4, 7 ו-10.

קביעות ריכוזי המתכות

רוב מדידות ריכוזי הצריום, סטרונציום וצסיום נקבעו במכשיר ICP-AES (Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) של חברת וריאן מודל 710-ES. חלק קטן מהאנליזות של הצסיום נקבע במכשיר כרומטוגרף יונים של חברת דיונקס מודל DX-500. השתמשנו בסטנדרטים ידועים שנדרשו לכיול המיכשור.

שונות

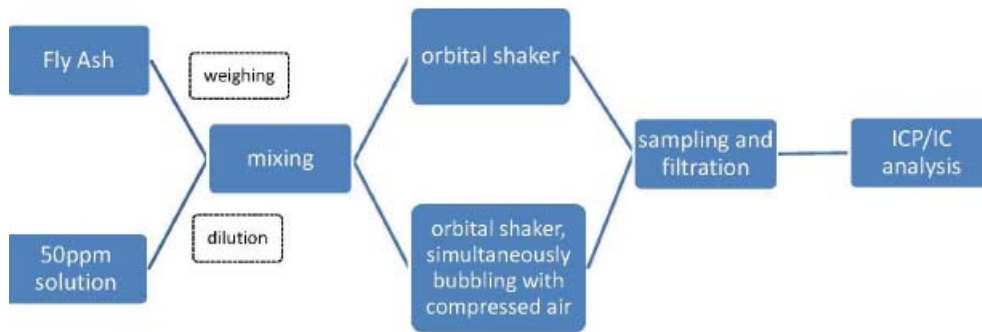
ניסויי הקיבוע בניעור של המתכות בוצעו במטלטל מרחבי של חברת קונוקו מודל TS-400. סינון דוגמאות בוצע דרך פילטרים מטפלוני של חברת תמר דגם FP-030/0.2µ במזרקי PET. ניסויי הקיבוע נערכו בבקבוקי פלסטיק PET בנפח 500 מ"ל. השקילות נערכו במאזניים אנליטיות או חצי אנליטיות של חברת מטלר.

שיטות עבודה בניסויי קיבוע

המהלך של ניסויי קיבוע התבצע באופן הבא :
תמיסת סימולנט (צריום, סטרונציום או צסיום) בריכוז ובנפח ידועים הוכנסה יחד עם כמות שקולה של א.פ.מ. (SAFA או COFA) למיכל קיבוע (בקבוקי פלסטיק מ-PET או פוליאאתילן). הבקבוק הוכנס למטלטל מרחבי ובוצע ניעור של התערובת (Slurry) בקצב של 250rpm למשך פרק זמן ידוע. לאחר מכן הבקבוק הועמד לשקיעת האפר. נלקחה דוגמא וסוננה דרך פילטר. נמדד ה-pH של בתסנין ונערכו בו אנליזות הרכב לאחר שהוחמץ למניעת יצירת משקעים.
במידת הצורך בוצע ביעבוע של אוויר רווי באדי מים או גז אחר דרך הבקבוק בזמן הניעור. בכל ניסוי הורצו תמיד 2 מיכלים זהים כדי לקבל הדירות במדידות. בנוסף בוצעה אנליזת הרכב בתמיסת הסימולנט לשם השוואה.

באיור 3 מובאת סכימה של מהלך העבודה של ביצוע ניסויי קיבוע.

איור 3: סכימה של מהלך עבודה ניסויי קיבוע



הגדרות - כאשר בוצעו אנליזות של הסימולאנט (יסומן להלן כ-M) הריכוז שלו לפני הקיבוע יסומן כ-[M]₀ והריכוז שלו בתסנין לאחר הקיבוע יסומן כ-[M]_f.

3. תוצאות

3.1 ניסויי קיבוע של צריום

כאמור המדמה המומלץ ליוני אקטיניד הינו היסוד צריום Ce. השתמשנו בשלב ראשון ביוני צריום תלת-ערכי כמדמה (המלח המסיס צריום ניטראט - $Ce(NO_3)_3$). הוכנו תמיסות סימולציה של מלח הצריום בסביבה חומצית בתמיסות אלו בוצעו ניסויי הקיבוע שיפורטו בהמשך.

קיבוע צריום תלת-ערכי ב- SAFA

טולטלו תמיסות של צריום בריכוז של כ- 20ppm עם אפי"מ SAFA ביחס מוצק לנוזל 1 ל-20 ולאחר מכן סוננה התמיסה מהאפר ונקבע ריכוז הצריום שנשאר בתסנין.

התוצאות מובאות בטבלה 3.

טבלה 3: ניסויי קיבוע צריום תלת-ערכי ב-SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1 (200 מ"ל תמיסה + 10 גרם אפי"מ)*

[Ce] _f ppm	[Ce] ₀ ppm	משקל SAFA gr	זמן ניעור hr	מס. ניסוי
<0.1	19	10	24	1
<0.1	19	10	24	2
19	19	0	0	3

* האנליזות נערכו במכשיר ICP-AES

מהנתונים בטבלה ברור כי הצריום עבר קיבוע יעיל ביותר בתוך הא.פ.מ. ועקב כך נעלם מתמיסת האם. כלומר אפר הפחם המרחף הדרום אפריקאי SAFA הינו ריאגנט קיבוע טוב ליוני צריום תלת-ערכי. כאן המקום לציין כי ייתכן שהצריום שקע כהידרוקסיד כיון שה-pH של התמיסה לא היה חומצי חזק. לכן החלטנו גם לבצע ניסויים בתמיסה חומצית. כלומר באותם תנאים כמו הניסוי הקודם כאשר לתמיסה הוספנו 1 מ"ל של תמיסת HCl מרוכזת, 37% משקלי כך שהגענו לריכוז סופי של 0.10 M. התוצאות מובאות בטבלה 4.

טבלה 4: ניסויי קיבוע צריום תלת-ערכי ב-SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1 (400 מ"ל תמיסה + 20 גרם אפי"מ) בתמיסה חומצית (0.10MHCl)*

[Ce] _f ppm	[Ce] ₀ ppm	משקל SAFA gr	זמן ניעור hr	מס. ניסוי
<0.1	19	10	24	1
0.9	19	10	20	2
19	19	0	0	3
<0.1	19	10	24	4

* האנליזות נערכו במכשיר ICP-AES

גם בניסוי עם התמיסות החומציות יש שיקוע וקיבוע יעיל מאוד של הצריום. בהמשך החלטנו לחזור על הניסויים גם בריכוז נמוך יותר של צריום תלת-ערכי, 1ppm, שלו עם SAFA באותו יחס S/L של 1/20. הפעם בוצעו ניסויי הקיבוע בזמני נייעור שונים בתחום הזמנים עד 48 שעות, ראה טבלה 5.

טבלה 5: ניסויי קיבוע צריום תלת-ערכי ב-SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1 (400 מ"ל תמיסה + 20 גרם אפי"מ) בלי ועם הוספת חומצה מלחית HCl.

[Ce] _f ppm	[Ce] ₀ ppm	משקל SAFA gr	זמן נייעור hr	מס. ניסוי
0.05	1	20	5	1
<0.05	1	20	8	2
<0.05	1	20	30	3
<0.05	20	20	48	4
0.055	1 +0.1M HCl	20	5	5
<0.05	1 +0.1M HCl	20	8	6
<0.05	1 +0.1M HCl	20	30	7
21.0	20 +1M HCl	20	0	8

* האנליזות נערכו במכשיר ICP-AES

גם כאן התקבלו תוצאות שמראות כי יש קיבוע מעולה של הצריום, טבלה 5, וזאת גם כאשר עובדים בתמיסות שלהן הוספנו חומצה מלחית HCl בריכוז של 0.1M.

מכאן, שאפר פחם מרחף דרום-אפריקאי SAFA הינו כנראה בעל פוטנציאל קיבוע מעולה לאקטינידים. כל זאת בהנחה שצריום תלת-ערכי הינו סימולאנט מתאים לאקטינידים. כאן גם המקום לציין שלא בוצעה אופטימיזציה ליחסי שטיפה שונים מ-1/20. בנוסף נמצא שכבר ב-5 שעות יש קיבוע מעולה של הצריום. עדין לא בוצעה אופטימיזציה לאפקט ריכוז חומצה מעל 0.1M חומצה מלחית.

החלטנו לבדוק גם את היעילות של קיבוע של צריום ארבע-ערכי על ידי SAFA.

קיבוע צריום ארבע-ערכי ב- SAFA

בשלב זה נבדקה יעילות הקיבוע של יוני צריום ארבע-ערכי כמדמה (המלח המסיס צריום אמוניום סולפט - $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) בתוך אפר מרחף דרום אפריקאי SAFA. הוכנו תמיסות סימולציה של מלח הצריום בסביבה בסיסית וחומצית (הוספת HCl לתמיסת

האם של הצריום). בתמיסות אלו בוצעו ניסויי קיבוע שיפורטו בהמשך. טולטלו תמיסות של צריום בריכוז של 1 או 20ppm עם אפי"מ SAFA ביחס מוצק לנוזל 1 ל-20 במשכי זמן של עד 96 שעות ולאחר מכן סוננה התמיסה מהאפר ונקבע ריכוז הצריום בתסנין. התוצאות מרוכזות בטבלה 6.

טבלה 6: ניסויי קיבוע צריום ארבע-ערכי ב-SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1 (400 מ"ל תמיסה + 20 גרם אפי"מ) בלי ועם הוספת חומצה מלחית HCl.

[Ce] _f ppm	[Ce] ₀ ppm	משקל SAFA gr	זמן נייעור hr	מס. ניסוי
<0.05	1	20	8	1
<0.05	20	20	24	2
<0.05	1	20	30	3
<0.05	20	20	96	4
<0.05	1 +0.1M HCl	20	5	5
<0.05	1 +0.1M HCl	20	8	6
<0.05	1 +0.1M HCl	20	30	7
17.0	20 +1M HCl	20	5	8
18.0	1 +1M HCl	20	24	9
18.6	1 +1M HCl	20	30	10
18.2	20 +1M HCl	20	48	11

* האנליזות נערכו במכשיר ICP-AES.

גם כאן התקבלו תוצאות שמראות כי יש קיבוע מעולה של הצריום הארבע-ערכי כאשר עובדים בתמיסה שבה הוספת החומצה המלחית הייתה בריכוז של 0.1M HCl. ריכוז הצריום הארבע-ערכי שנשאר בתסנין היה נמוך מ- 50ppb (שהינו סף הדטקציה של מכשיר ה- ICP-AES). לעומת זאת בתמיסות האם של הצריום שלהן הוספנו חומצה מלחית בריכוז 1M HCl רמת הקיבוע היתה נמוכה ביותר אם בכלל. כלומר מריכוז התחלתי של 20ppm ירד הריכוז עד לממוצע של 18ppm בתסנינים שזה קרוב לסף החזירות של הקביעות. מחמת חוסר זמן ואמצעים גם במערך הניסויים של פרק זה לא נבדק תחום ריכוזי הביניים של ריכוזה החומצה המלחית.

מכאן, שאפר פחם מרחף דרום-אפריקאי SAFA הינו כנראה בעל פוטנציאל קיבוע מעולה לאקטינידים גם כאשר בודקים את הקיבוע עם צריום ארבע-ערכי. גם במערכת זאת לא

בוצעה אופטימיזציה ליחסי שטיפה שונים מ-1/20. כמו במקרה של צריום תלת-ערכי שוב נמצא שכבר ב-5 שעות יש קיבוע מעולה של הצריום.

3.2 ניסויי קיבוע של סטרונציום

הוכנו תמיסות של המלח סטרונציום ניטראט $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ בריכוזים ידועים. התמיסות הוכנסו לבקבוקי פלסטיק לתוכם גם הוספנו א.פ.מ. בכמות מתאימה (יחס מוצק לנוזל 1:10) הצנצנות נסגרו ונוערו למשך 5-22 שעות במטלטל אופקי בקצב של 250 סל"ד. לאחר מכן בוצע סינון והתמיסות נשלחו לאנליזות הרכב (צסיום או סטרונציום לפי הדרישה) בקמ"ג. ברוב הניסויים האנליזה של צסיום וסטרונציום נערכה במכשיר כרומטוגרף יונים. תמיסת הייחוס הייתה כמובן תמיסה שבה לא בוצע קיבוע עם אפר (כלומר היא לא עברה ניעורטלטול עם א.פ.מ.).

שטיפת סטרונציום מא.פ.מ.

כיוון ש- SAFA ו-COFA מכילים בעצמם מעט סטרונציום (כ-0.5%w) החלטנו לבדוק את האפשרות שהוא נשטף מהא.פ.מ. למים כאשר מבצעים ניעור של תערובת שלו עם מים מזוקקים. בוצעו ניסויי שטיפה שבהם טולטלו כמויות של 20 גרם א.פ.מ. עם 400 מ"ל מים מזוקקים (יחס מוצק לנוזל 1 ל-20) לזמנים של 5-30 שעות ונבדקו ריכוזי הסטרונציום שנשטפו מהם למים המזוקקים. התוצאות מובאות בטבלה 7.

טבלה 7: שטיפת סטרונציום מאפ"מ דרום אפריקאי וקולומביאני

ללא ערבוב		לאחר 30 שעות		לאחר 22 שעות		לאחר 5 שעות		[Sr] ppm
COFA	SAFA	COFA	SAFA	COFA	SAFA	COFA	SAFA	
na	1.395	2.42	10.85	na	na	<2	23.02	
		2.44	9.27			<2	22.09	

כפי שניתן לראות מהתוצאות, יש שטיפה משמעותית של ריכוזי הסטרונציום למים המזוקקים משני סוגי האפ"מ משמעותיים, בתחום 3-20 ppm ולכן ניתן לבחון את הקיבוע שלו רק בתמיסות בריכוזים גבוהים של לפחות 10ppm ב-SAFA ושל 3ppm באפר COFA. בנוסף ברור כי מאפר קולומביאני COFA יש שטיפה קטנה יותר משמעותית של סטרונציום יחסית לאפר דרום-אפריקאי SAFA.

קיבוע סטרונציום בא.פ.מ.

כדי לבדוק האם יש קיבוע של יוני סטרונציום דו-ערכי בא.פ.מ. בוצעו ניסויים של טלטול תמיסות סטרונציום ב-SAFA וכן ניסויי הזרמה בקולונות שמלאות ב-SAFA.

קיבוע סטרונציום בא.פ.מ. בניסויים מנתיים-

טולטלו תמיסות של סטרונציום בריכוז של 10 ppm עם SAFA ו-COFA ביחס מוצק לנוזל 1 ל-20 (20 גרם אפ"מ עם 400 מ"ל מים מזוקקים) במשכי זמן של 15-69 דקות ולאחר

מכן סוננה התמיסה מהאפר ונקבע ריכוז הסטרונציום שנשאר בתמיסה. התוצאות מובאות בטבלה 8.

טבלה 8: קיבוע סטרונציום בא.פ.מ. דרום-אפריקאי SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1.

[Sr] _f ppm	[Sr] ₀ ppm	כמות SAFA gr	זמן טלטול minutes	ניסוי מס.
7.84	10	20	15	1
8.16	10	20	25	2
9.03	10	20	35	3
9.74	10	20	45	4
9.60	10	20	69	5
9.86	10	0	0	6

מהתוצאות ברור שבזמני טלטול קצרים יש קישור של אחוז נמוך מאוד אם בכלל, מהסטרונציום בתמיסה לאפר (מקסימום של 5-10%), אולם בהמשך הטלטול מגיעים לש"מ כזה שבו כמעט ואין קישור של יוני סטרונציום לא.פ.מ. (שינוי של כ-0.1-0.2% בהשוואה לייחוס).

כאשר השתמשנו בתמיסה עם סטרונציום בריכוז נמוך משמעותית מ-10ppm, הייתה אפילו שטיפה של סטרונציום מן האפר לתמיסה וריכוזו לאחר טלטול של 69 דקות אפילו עלה!!! כך למשל טולטלו תמיסות בנפח 400 מ"ל של סטרונציום בריכוז של 0.005 ppm עם 20 גרם אפ"מ SA או COL במשך 69 דקות. לאחר מכן סוננה התמיסה מהאפר ונקבע ריכוז הסטרונציום שנשאר בתמיסה. התוצאות מובאות בטבלה 9.

טבלה 9: ניסויי "קיבוע" סטרונציום בא.פ.מ. דרום-אפריקאי SAFA ביחס שטיפה של 20 ל-

*1

[Sr] _f ppm	[Sr] ₀ ppm	כמות SAFA gr	זמן טלטול minutes	ניסוי מס.
7.60	0.000	20	69	1
7.60	0.005	20	69	2
0.34	0.005	0	69	3

* האנליזה בוצעה במכשיר ICP-AES.

כפי שניתן לראות כמות הסטרונציום הנשטפת מן האפר במהלך הערבוב גדולה מאוד מסדר גודל של קרוב ל-10ppm. כלומר דומה לריכוז שנשאר בתמיסת 10ppm סטרונציום שהייתה בניעור עם SAFA ריכוז מסדר גודל של (ראה- ניסוי 1 מטבלה 8).

ניסוי סטרונציום בקולונות-

הוזרמו תמיסות של סטרונציום בריכוז של 10ppm דרך קולונה עשויה מזכוכית ומלאה בא.פ.מ. SAFA. ממדי הקולונה היו: קוטר 10 ס"מ, אורך 20 ס"מ. הקולונה מולאה ב-100 גרם SAFA וכן מולאה ב-60 מ"ל מים מזוקקים. משך ההזרמה של תמיסת הסטרונציום בנפחים שונים דרך הקולונה היה ארוך מאוד, לפחות 16-6 שעות. כלומר לקולונה יש התנגדות רבה לזרימה. בסיום ההזרמה נלקחה דוגמת תמיסה שטופטה מתחתית הקולונה ונשלחה לבדיקת ריכוז סטרונציום. התוצאות מרוכזות בטבלה 10.

טבלה 10: קיבוע סטרונציום בהזרמה בקולונה עם א.פ.מ. SAFA.

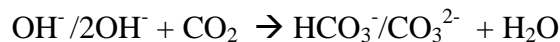
ניסוי מס.	זמן מעבר בקולונה hr	כמות SAFA בקולונה gr	ריכוז Sr בקולונה ppm	ריכוז סופי ppm	נפח תמיסה שעבר ml
1	6	100	1	7.4	18.1
2	6	100	0.10	4.2	20.5
3	16	100	0.10	4.6	31.3
4	16	100	0.10	4.6	32.3

כפי שניתן לראות מטבלה 10 כאשר משתמשים בתמיסת סטרונציום בריכוז נמוך (0.10 ppm) ומזרימים אותה בקולונה, יש שטיפה של סטרונציום מתוך האפר לתמיסת הסטרונציום וריכוזו עולה בתמיסה שעברה דרך הקולונה. לעומת זאת בתמיסה עם ריכוז הסטרונציום הגבוה יש ירידה של כ-20-30% בריכוז הסטרונציום בתמיסת האם עקב המעבר דרך הקולונה.

לאור הניסויים הללו שהראו כי אי אפשר לבצע קיבוע של סטרונציום בצורה יעילה על ידי ערבוב של תמיסה של יוני סטרונציום Sr^{2+} , בא.פ.מ. החלטנו לנסות ולבדוק רעיון אחר לקיבוע שמתבסס על העובדה שמלח הקרבונאט של הסטרונציום הינו קשה תמס מאוד, $K_{sp}=4.3 \times 10^{-7} \text{M}^2$. ניתן אם כן לשקע את יוני הסטרונציום על ידי הוספת מלח קרבונאט קל תמס כמו Na_2CO_3 שיגרום לשיקוע של הקרבונאט כ- SrCO_3 , ובהסתמך על העובדה שמשקעים עוברים קיבוע יעיל בתוך א.פ.מ. לקוות כי המשקע יעבור קיבוע בתוך הא.פ.מ. (זאת, לאור הניסיון שנצבר בעבודת המחקר לתואר שלישי של אלי לדרמן. בעבודה זאת נמצא ודווח כי משקעים דקים של קטיוני מתכות המעבר עוברים קיבוע מאוד יעיל בתוך א.פ.מ. עקב אינטראקציה משיכה אלקטרוסטטית חזקה של המשקע עם פני השטח של חלקיקי אפר הפחם המרחה).

לחילופין, כיוון שבאוויר יש 0.0352% של דו-תחמוצת הפחמן CO_2 , החלטנו גם לנסות ולבדוק האם ניתן לשקע את יוני הסטרונציום בתמיסה על ידי בעבוע של אוויר דרך תמיסה של

סטרונוציום ניטראט בנוכחות תרחיף אפר. בתנאים אלו התמיסה בסיסית מאוד ולכן תהיה לכידה יעילה של דו-תחמוצת הפחמן CO_2 מהאוויר ליצירת יוני ביקרבונאט וקרבוונאט:



שישמשו כמובן לשיקוע הסטרונוציום כמלח הקרבונאט הלא מסיס.

ניסויי קיבוע סטרונוציום על ידי שיקוע כמלח קרבונאט-

i בעבוע של אויר- לתוך בקבוק שטיפת גזים שהכיל 200 מ"ל של תמיסת סטרונוציום בריכוז 10 ppm וכן 20 גרם של SAFA ביעבענו אוויר בקצב מהיר (כ-5 ליטר דקה) כשהאוויר שמש גם לערבוב התמיסה וגם כמקור לספיגת CO_2 מהאוויר ע"י התמיסה הבסיסית ויצירת יוני קרבונאט CO_3^{2-} שישקעו את הסטרונוציום כמלח קשה-תמס SrCO_3 . הביעבוע נמשך 20 שעות. לאחר מכן סוננה התמיסה והמוצקים הופרדו מהתמיסה. התסנין נשלח לאנליזה ונמצא כי ריכוז הסטרונוציום היה מתחת לרגישות המדידה, כלומר 0.1 ppm <. דהיינו כל הסטרונוציום שהיה בתמיסה שקע. זה היה ניסוי ראשון בלבד, שמראה כי אכן ניתן ללכת לכיוון המחשבה של שיקוע סלקטיבי של הסטרונוציום וקיבוע המשקע בתוך הא.פ.מ.

ii הוספת מלח קרבונאט או ביקארבונאט מסיס כמו מלח הנתרן Na_2CO_3 או NaHCO_3 -

לדוגמא של 150 גרם SAFA הוספנו 100 מ"ל של תמיסת סטרונוציום בריכוז 20 ppm. לתרחיף הוספנו 0.500 גרם של Na_2CO_3 (שהומס ב-10.0 מ"ל מים). את התרחיף נייערנו באופן ידני במשך 15 דקות. ולאחר מכן תערובת התרחיף עברה נייעור וטלטול למשך 120 שעות. לאחר מכן סוננה התמיסה והמוצקים הופרדו מהתמיסה. התסנין נשלח לאנליזה ונמצא כי ריכוז הסטרונוציום ירד מריכוז התחלתי של 20mg/L עד לריכוז 1.31 ppm. כלומר, קרוב ל-90% מכמות הסטרונוציום שקעה. ניסוי זה נמצא בהתאמה טובה לניסוי הקודם, כלומר יוני קרבונאט מהווים ריאגנט שיקוע טוב ויעיל לסטרונוציום. החלטנו להמשיך ולבדוק ביסודיות את הנושא.

iii שילוב הוספת מלח קרבונאט מסיס ובעבוע אוויר לתרחיף SAFA עם יוני Sr^{2+} -

למיכל פלסטי שמכיל דוגמא של 20 גרם SAFA הוספנו 100 מ"ל של תמיסת סטרונוציום בריכוז 10 ppm. לתרחיף הוספנו 0.500 גרם של Na_2CO_3 (שהומס ב-10.0 מ"ל מים). את הבקבוק עם תערובת התרחיף הנחנו על מטלטל אופקי כאשר הזרמנו אוויר בקצב של 5 ליטר לשעה ונייערנו במטלטל את תכולת הבקבוק במשך 5 שעות. האוויר שמשם לביעבוע נשטף דרך 2 מיכל שטיפת גז שהכילו מים מזוקקים כדי לרוות אותו באדי מים. מערך הנייעור ובעבוע האוויר דרך מלכודות ריווי באדי מים מובא באיור 4.

איור 4: מערך בדיקות קיבוע סטרונציום בשילוב שיקוע קרבונאט ובעבוע אוויר



לאחר הניעור סוננה התמיסה ונלקחה לבדיקות סטרונציום כאשר כייחוס נקבע ריכוז הסטרונציום בדוגמא ללא טיפול. התוצאות מובאות בטבלה 11.

טבלה 11: קיבוע סטרונציום ב-SAFA ע"י הוספת יוני קרבונאט והזרמת אוויר *

[Sr] _f ppm	ריכוז [Sr] ₀ ppm	כמות SAFA gr	זמן מעבר בקולונה hr	ניסוי מס.
0.15	10	20	5	1
0.15	10	20	5	2
0.16	10	20	5	3
0.12	10	20	5	4

* בניסוי היו 110 מ"ל תמיסת Sr^{2+} בריכוז 9, 0.5 גרם Na_2CO_3 ו-20 גרם SAFA.

התוצאות מראות בצורה ברורה כי מעל 98% מהסטרונציום שהיה בתמיסות כ- Sr^{2+} עבר קיבוע כמשקע של סטרונציום קרבונאט SrCO_3 בתוך המטריצה של אפר הפחם. דהיינו שאפר הפחם יכול להוות ריאגנט קיבוע יעיל מאוד ליוני סטרונציום בתמיסה בסביבה שמכילה יוני קרבונאט CO_3^{2-} .

3.3 ניסויי קיבוע של צסיום

הוכנו תמיסות של המלח צסיום ניטראט CsNO_3 בריכוזים ידועים. התמיסות הוכנסו לבקבוקי פלסטיק לתוכם גם הוספנו א.פ.מ. בכמות מתאימה (יחס מוצק לנוזל 1:10) הצנצנות נסגרו ונוערו למשך 5-22 שעות במטלטל אופקי בקצב של 250 סל"ד. לאחר מכן בוצע סינון והתמיסות נשלחו לאנליזות הרכב (צסיום) בקמ"ג בכרומטוגרף

יונים או לקבוצת שטרול לאנליזת ICP. תמיסת הייחוס הייתה כמובן תמיסה שבה לא בוצע קיבוע עם אפר (כלומר היא לא עברה נייעור/טלטול עם א.פ.מ.).

שטיפת צסיום מא.פ.מ.

לאור הבעייתיות של שטיפת סטרונציום מ-SAFA ו-COFA (ראה פרק קודם) החלטנו לבדוק את האפשרות שהצסיום נשטף מהא.פ.מ. למים כאשר מבצעים נייעור של תערובת שלו עם מים מזוקקים. בוצעו ניסויי שטיפה שבהם טולטלו כמויות של 20 גרם א.פ.מ. עם 400 מ"ל מים מזוקקים (יחס מוצק לנוזל 1 ל-20) לזמנים של 5-30 שעות ונבדקו ריכוזי הסטרונציום שנשטפו מהם למים המזוקקים. נמצא כי אין שום שטיפה של צסיום מתוך מטריצת האפר לתמיסה, ריכוז הצסיום היה מתחת לגבול הרגישות של המיכשור (<0.1 ppm).

נסיונות קיבוע צסיום בא.פ.מ.

קיבוע צסיום בא.פ.מ. בנסויים מנתיים

במערך הניסויים הראשון טולטלו תמיסות של צסיום בריכוז של 10 ppm עם SAFA או COFA ביחס 1 S/L ל-20, (400 מ"ל תמיסה + 20 גרם א.פ.מ.) במשכי זמן של 15-45 דקות ולאחר מכם סוננה התמיסה מהאפר ונקבע ריכוז הצסיום שנשאר בתמיסה. התוצאות מובאות בטבלה 12.

טבלה 12: ניסויי קיבוע צסיום בא.פ.מ. SAFA ביחס שטיפה 20 ל-1.

סוג א.פ.מ.	$[Cs]_f$ ppm	זמן נייעור hr	$[Cs]_0$ ppm	מס. דוגמא
SAFA	17.1	24	22	1
SAFA	15.9	24	22	2
SAFA	17.4	30	22	3
SAFA	16.7	30	22	4
COFA	0.70	30	22	5
COFA	0.78	30	22	6
SAFA	3.17	24	5.0	7
SAFA	2.88	24	5.0	8
SAFA	3.62	30	5.0	9
SAFA	3.71	30	5.0	10
COFA	<2	30	5.0	11
COFA	<2	30	5.0	12

מהתוצאות הראשוניות ברור כי שני סוגי האפי"מ קושרים אליהם יוני Cs^+ . כך למשל בא.פ.מ. דרום-אפריקאי – SAFA בדוגמאות 1-4 יש ירידה בריכוז הצסיום בתמיסה עקב הנייעור עם SAFA מריכוז של 22 ppm בתמיסת האם עד לריכוז של 17 ppm

(בממוצע), כלומר ריכוז של 5 ppm מהצסיום בתמיסה נקשר ל-SAFA (כמות של 2 מיליגרם צסיום- או למעלה מ-22% מכמות הצסיום שהייתה בתמיסה!!!). בדוגמאות 7-10 יש ירידה בריכוז הצסיום בתמיסה עקב הניעור עם SAFA מריכוז של 5.0 ppm בתמיסת האם עד לריכוז של כ- 3.5 ppm (בממוצע), כלומר ריכוז של 1.5 ppm מהצסיום בתמיסה נקשר ל-SAFA (כמות של 0.6 מיליגרם צסיום- או למעלה מ-30% מכמות הצסיום שהייתה בתמיסה!!!). גם הא.פ.מ. הקולומביאני COFA קושר אליו צסיום ושם יש קישור הרבה יותר טוב של הצסיום!!!.

כך למשל בניסויים 5-6 יש ירידה בריכוז הצסיום בתמיסה עקב הניעור עם האפ"מ מריכוז של 22 ppm בתמיסת האם עד לריכוז של 0.7-0.8 ppm לאחר הטלטול, כלומר רוב הצסיום בתמיסה נקשר ל-COFA (מעל 95%!!!). בדוגמאות 11-12 יש ירידה בריכוז הצסיום בתמיסה עקב הניעור עם האפ"מ מריכוז של 5.0 ppm בתמיסת האם עד לריכוז נמוך מ- 2 ppm, כלומר לפחות 60% מהצסיום (סף תחתון) נקשר ל-COFA.

החלטנו לבדוק את האפקט של יחס השטיפה S/L ושל זמן הניעור על קישור יוני הצסיום ל-SAFA ו-COFA, התוצאות מרוכזות בטבלאות 13 ו-14 בהתאמה.

טבלה 13: תלות קיבוע Cs^+ בריכוז ה- Cs^+ בא.פ.מ. SAFA ביחסי S/L ובזמן השטיפה.

shaking time (h)	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$
S/L - ratio 1:5						
1	5	6.5	10	—	20	13.0
5	5	10.7	10	—	20	14.4
24	5	9.3	10	16.0	20	10.8
S/L - ratio 1:10						
1	5	8.2	10	—	20	16.6
5	5	7.2	10	—	20	13.0
24	5	10.3	10	6.0	20	15.6
S/L - ratio 1:20						
1	5	5.6	10	—	20	14.9
5	5	8.5	10	—	20	14.4
24	5	7.7	10	7.2	20	17.8

טבלה 14: תלות קיבוע Cs^+ בריכוז ה- Cs^+ בא.פ.מ. COFA ביחסי S/L ובזמן השטיפה.

shaking time (h)	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$	$[Cs^+]_0^*$ (ppm)	$[Cs^+]_f^*$
S/L - ratio 1:5						
1	5	5.7	10	—	20	17.6
5	5	7.0	10	—	20	18.2
24	5	3.8	10	6.1	20	18.2
S/L - ratio 1:10						
1	5	6.3	10	—	20	13.4
5	5	4.6	10	—	20	13.7
24	5	4.6	10	6.6	20	13.8
S/L - ratio 1:20						
1	5	7.3	10	—	20	18.0
5	5	7.3	10	—	20	15.7
24	5	5.5	10	5.3	20	14.5

התוצאות מחזקות את המסקנות שבסט הניסויים הראשון. דהיינו כי יש קישור של יוני צסיום באתרים שונים על פני חלקיקי האפר המרחף, הן ב-SAFA והן ב-COFA. הנתונים מרמזים כנראה כי מנגנון הקישור של יוני הצסיום הינו של התנהגות אפר הפחם כמחליף קטיונים בדומה לדיווח של המחקר שבוצע על ידי דר' אלי לדרמן בהקשר של קישור קטיוני מתכות מעבר לאפר שטופל בחומצה מלחית. כדי לבדוק את האפשרות של שימוש פוטנציאלי בא.פ.מ. כריאגנט קיבוע החלטנו לבדוק את ההתנהגות של מעבר תמיסה שמכילה יוני צסיום דרך קולונות מלאות בא.פ.מ.

ניסויי קיבוע צסיום בקולונות

החלטנו להשתמש ב-COFA כיון שמהניסויים הקודמים (טבלה 11) נראה שהוא סופח טוב יותר יוני צסיום. הוזרמו תמיסות של צסיום (השתמשנו במלח $CsNO_3$) בריכוז של 5.0 ppm דרך קולונה מזכוכית ומלאה ב-COFA. ממדי הקולונה היו: צינור בקוטר 10 ס"מ ואורך 20 ס"מ. הקולונה מולאה ב-100 גרם COFA וכן הוספנו 60 מ"ל של מים מזוקקים. גם בניסויים אלו משך ההזרמה של תמיסת הצסיום בנפחים שונים (בטבלה 15 מצויין נפח התמיסה שעברה דרך הקולונה) דרך הקולונה היה ארוך מאוד, לפחות 6-26 שעות. כלומר גם בניסוי זה יש התנגדות רבה לזרימה דרך הקולונות (בדומה לניסויי הקולונות שנערכו עם הסטרונציום). בסיום ההזרמה נלקחה דוגמת תמיסה שטופטה מתחתית הקולונה ונשלחה לבדיקת ריכוז צסיום. התוצאות מרוכזות בטבלה 15.

טבלה 15 : קיבוע צסיום בהזרמה בקולונה עם 100 גרם א.פ.מ. COFA

ניסוי מס.	זמן זרימה h	[Cs] ₀ ppm	[Cs] _f ppm	נפח תמיסה ml
1	9	5	3.6	101.5
2	21	5	<2	133.5
3	26	5	<2	162.5
4	28.5	5	<2	192.5

התוצאות שהתקבלו בניסויי הקולונות עם אפ"מ קולומביאני תואמות את ניסויי הטלטול במנתי. כלומר יש קישור של יוני צסיום בתוך האפר בקולונה. כאשר הירידה משמעותית. מסקנה ראשונית שניתן להסיק היא שא.פ.מ. הינו בעל פוטנציאל לקבע יוני צסיום או יכול גם לשמש כמחסום לדיפוזיה של יוני צסיום דרך מדיום מימי!!!

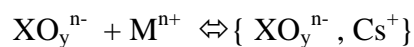
בהנחה שמנגנון הקיבוע הינו אכן מנגנון של מחליף קטיונים ניתן לומר כי הא.פ.מ מכיל קבוצות אניוניות על פני השטח. סביר להניח שאלה נגזרות של אלומינט AlO_2^- או סיליקאט SiO_3^{2-} , והן קושרות בשיווי משקל (אינטראקציה אלקטרוסטטית טהורה) את יוני הצסיום Cs^+ לפי:



כאשר: הצורון $\{ XO_y^{n-}, Cs^+ \}$ הינו צמד יונים

MO_y^{n-} מייצג את אחת הקבוצות האניוניות על האפר

ברור כי תגובת שיווי המשקל שלמעלה של יוני הצסיום, נמצאת בתחרות עם קבוצות קטיוניות אחרות בתמיסה שמתחרות על הקישור לאתרים האניוניים ביוני הצסיום:



כאשר: הצורון M^{n+} יכול להיות יוני סידן Ca^{2+} , נתרן Na^+ וכיוב'.

כמובן שקבוע החלוקה לצסיום, יחסית לקבועי החלוקה לקטיונים האחרים בתמיסה תלוי בשדה החשמלי שמשרים הקטיונים השונים M^{n+} בהשוואה לצסיום.

4. סיכום

מטרת הפרוייקט שבצענו הייתה לתת תשובה, האם לאפר הפחם המרחף (שמיוצר בישראל כתוצר לוואי של תחנות הכוח הפחמיות) יש פוטנציאל להיות ריאגנט קיבוע לפסולות רדיואקטיביות בעוצמות קרינה נמוכות. העבודה נערכה על סימולנטים לשלושה סוגים של רדיונוקלידים:

אקטינידים
סטרוניזיום 90
צסיום 137

כאשר הם נמצאים בתמיסות מימיות.

התוצאות מראות כי שני סוגי הא.פ.מ. המיוצרים בישראל SAFAs – אפר הפחם המיוצר משריפת פחם דרום-אפריקאי ו-COFA אפר הפחם המרחף המיוצר משריפת פחם קולומביאני הנם בעלי פוטנציאל טוב לקבע פסולות רדיואקטיביות שמכילות את שלושת סוגי הרדיונוקלידים.

קיבוע צריום תלת וארבע-ערכי – נמצא כי תמיסות של צריום $Ce^{3+/4+}$ ברמות חומציות של עד 0.1M חומצה (HCl) עוברות קיבוע של הצריום על ידי הא.פ.מ. על ידי שיקוע של הצריום כחומר קשה תמס אשר נספח ונצמד לשטח הפנים של חלקיקי האפר המרחף בצורה יעילה.

קיבוע סטרוניזיום – נמצא כי תמיסות של סטרוניזיום Sr^{2+} לא עוברות קיבוע על ידי א.פ.מ. עם זאת במידה ומוסיפים לתמיסות יוני קרבונאט CO_3^{2-} (ניתן לביצוע על ידי הוספת מלח קרבונאט מסיס, או בעבוע אוויר לתמיסה הבסיסית וספיגת דו-תחמוצת הפחמן) יש שיקוע של כל יוני הסטרוניזיום כמלח הקרבונאט קשה התמס וספיחה לקיבוע של המשקע בתוך הא.פ.מ. בצורה יעילה.

במקרה זה לא נמצא הבדל בין שימוש בא.פ.מ. דרום אפריקאי SAFAs לא.פ.מ. קולומביאני COFA.

קיבוע צסיום – בבדיקה של קיבוע צסיום, מתוך תמיסות של צסיום Cs^+ , נמצא כי יש קישור אלקטרוסטטי (במנגנון של מחליף קטיונים כנראה) ביעילות מסויימת. עם זאת במידה ועובדים בקולונות יש מחסום יעיל לנדידה של יוני צסיום על הקולונה. בנוסף נמצא כי א.פ.מ. COFA (שריפת פחם קולומביאני) יעיל משמעותית יותר בקישור של יוני צסיום מאשר א.פ.מ. SAFAs שמקורו משריפת פחם דרום אפריקאי.

בעקבות הממצאים שאליהם הגענו, מומלץ להמשיך בפרוייקט ולבצע אופטימיזציה של תהליכי הקיבוע כדי למצוא את הפרמטרים הטובים ביותר לביצוע הקיבוע.