

Винахід відноситься до області обробки води і може бути використаний для очистки природних поверхневих та стічних вод, забруднених радіонуклідами.

Широке використання ядерної енергетики та радіоактивних ізотопів в мирних цілях призводить до забруднення природних поверхневих водоймищ і накопичення радіоактивних стічних вод. Основними способами дезактивації води від радіоізотопів є коагуляційні, сорбційні та сорбційно-коагуляційні. Причому ступінь очистки води кожним з методів визначається станом радіоактивного ізотопу у воді.

Відомо, що радіоізотопи, які легко гідролізують, важко видаляються із води (трансуранові ізотопи Am, Pu), а особливо іонорозчинні (ізотопи ^{137}Cs , ^{90}Sr), котрі найбільш токсичні та рухливі в екосистемах [Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусов. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974, 360с., с.91 [1].

Для розробки способів дезактивації від токсичних трансуранових елементів використовують, як правило, їх хімічні аналоги - рідкоземельні елементи (Ce, Pr, Sm, Eu та ін.).

Так, наприклад, відомий спосіб очистки води від ^{144}Pr - ^{144}Ce , оснований на процесах коагуляції, який найбільш широко використовується і достатньо ефективний при видаленні легкогідролізованих елементів [Долгих П.Ф. Осаждение осколочных элементов гидроокисью железа из водопроводной воды и десорбция их с образовавшегося осадка. Ж.прикл.химии, 1962, т.35. - с.995 [2].

Згідно даному способу [2] при підлучуванні води NaOH до pH 8,0 і дозі коагулянта 25,7мг Al/дм³ видаляється приблизно 80%, а при використанні соди - 90% радіоізотопів.

Однак, як показали наші досліді, ефект очистки модельної води р. Дніпро, забрудненої радіоактивними ізотопами при її обробці тільки коагулянтами (як сульфатом алюмінію (III), так і заліза (III)) в кількості 100мг/л (15,8мг Al/дм³), склав всього лише для ^{152}Eu - 28,0%, а для Sm(III) - 24,0% (табл.1, приклад 1) при використанні підлучування води содою до pH 8,0 і підвищенні дози коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до 150мг/дм³ ступінь очистки води підвищувалась до 85-90% як для ^{152}Eu , так і Sm(III) (табл.1, приклад 2).

Таким чином, легкогідролізовані елементи (^{152}Eu і Sm(III)) можна видаляти з води коагуляційним методом з достатньо високою ступінню очистки, але при використанні содової обробки води, що є суттєвим недоліком, обмежуючим можливість використання цього способу (необхідність застосування достатньо великої кількості реактиву і проведення процесу при високих значеннях pH неприйнятне для обробки вод при підготовці питної води).

Відомий також спосіб сорбційної очистки води від легкогідролізованих радіоізотопів [Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусов. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974, 360с., с.225[3].

Для ^{144}Ce , ^{95}Zr - ^{95}Nb отримані високі ступені очистки води від 80 до 95% незалежно від використаного сорбенту, так як вилучення даних радіоізотопів пов'язане переважно з неіонообмінною сорбцією продуктів гідролізу таких ізотопів.

Як показали наші досліді, з використанням монтморилоніту Черкаського родовища ($E=0,72$ мг-екв/г) і клиноптилоліту Сокирицького родовища ($E=1,4$ мг-екв/г), для очистки модельної дніпровської води при дозуванні сорбента 1г/дм³ (фракція $\leq 0,25\text{мм}$) ступінь очистки води дійсно мало залежить від природи сорбента і складає для монтморилоніту 66,0%, для клиноптилоліту - 67% при очистці води від ^{152}Eu (табл.1, приклад 3,4).

Даний спосіб більш ефективний при видаленні легкогідролізованих елементів, ніж коагуляційний без підлучування води, однак він має один суттєвий недолік. Так як для сорбційного видалення радіоізотопів використовують пилевидні сорбенти (для максимального збільшення поверхні контакту), то процес відстоювання триваліший і не завжди технологічно виправданий. Тому, як самостійний спосіб очистки води, даний практично не використовується, а тільки в поєднанні з коагуляцією, фільтрацією, флокуляцією та ін.

Для іонорозчинних радіоізотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr сорбційний спосіб очистки води застосовується значно ширше. Відомий спосіб [3] очистки води від ^{137}Cs , при якому досягається ступінь очистки 70-73%, це визначається, в першу чергу, природою сорбента і його дозою (каолінит, pH 9,0, при дозі 1г/дм³ для цезію-137 - 70% і при дозі 4г/дм³ - 73%). Для ^{90}Sr ступінь очистки досягається 72% для води з pH 7,2-9,0 і дозою сорбента 20г/дм³ г при використанні біотиту. В наших дослідженнях на модельній дніпровській воді при pH 7,0 і дозуванні сорбента 1г/дм³ досягнута ступінь очистки води при використанні монтморилоніту 24,2% для ^{137}Cs і 12,5% для ^{90}Sr . Для клиноптилоліту ці показники вищі, що підтверджує іонообмінний характер сорбції: для ^{137}Cs - 47%, для ^{90}Sr - 18% (табл.1, приклад 3,4). Підвищення дозування для покращення якості очистки води призводить до отримання великої кількості високооб'ємних радіоактивних шламів, поховання котрих - спеціальна та достатньо складна проблема.

Таким чином, застосування даного способу не забезпечує потрібну ступінь очистки води, а, крім того, процес відокремлення розчину від сорбента тривалий і потребує додаткових методів освітлення розчину.

Найбільш близьким до винаходу за технічною сутністю і досягнутим ефектом є спосіб очистки води від радіозабруднень із використанням природного клиноптилоліту і коагулянта [Никитин Н.М. Экспериментальное изучение методов дезактивации питьевой воды, предназначенных для водопроводной очистки устройств. В кн.: Труды конф. по радиационной гигиене, 6-9 апр. 1959г., Л, 1960. - с.55 [4]. Сутність способу полягає в обробці води порошковидним цеолітом з розміром часток 0,07-0,10мм, дозою 1г/дм³ і коагулянтом (25,7мг Al/дм³ або 162,8мг/дм³ по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Для покращення сорбційних властивостей клиноптилоліту проводилась його попередня обробка мінеральною кислотою. При спільній присутності ^{137}Cs і ^{60}Co ступінь очистки малоактивних стічних вод досягала 63%. Відокремлення розчину від твердої фази проводилось фільтруванням через паперовий фільтр.

Згідно нашим дослідженням при очистці модельної дніпровської води, яка містить радіоізотопи ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu і іони Sm(III) ефект зниження активності розчину досягав для ^{137}Cs - 51,0%, для ^{90}Sr - 22,4%, ^{152}Eu і Sm(III) $\approx 70\%$ з використанням клиноптилоліту (табл.1, приклад 5). При застосуванні монтморилоніту отримані величини значно менші, особливо для ^{137}Cs і ^{90}Sr . Коагулянт вводився в кількості 100мг/л за безводним сульфатом алюмінію (III).

Таким чином, відомий метод вимагає удосконалення в направленні підвищення ступеня очистки води переважно при отриманні питної води, так як для всього комплексу (легкогідролізованих і іонорозчинних) радіозабруднень він недостатньо ефективний.

В основу винаходу поставлено завдання розробити такий спосіб очистки води від радіоізоотопів, в якому додаткове введення природного комплексоутворювача - фульвокислот у поєднанні з сорбційно-коагуляційним процесом очистки забезпечило б досягнення технічного результату - підвищення ступеня очистки води від легкогідролізованих і іонорозчинних радіоізоотопів.

Для вирішення поставленої мети запропоновано спосіб очистки води від радіоізоотопів, який включає обробку води послідовно порошковидним мінеральним сорбентом і коагулянтном, у якому, згідно винаходу, у воду попередньо вводять фульвокислоти в кількості 100-150мг/дм³.

Нами встановлено, що в системі, яка містить сорбент, іони радіоізоотопів та дисоційовані форми фульвокислот (при pH 6,5-7,0) відбувається процес комплексоутворення: створення асоціату фульвокислота - радіоізоотоп на поверхні сорбента, який має загальний негативний заряд. При введенні коагулянту утворений гідроксид алюмінію (позитивно заряджений при даному pH) взаємодіє з негативно зарядженим асоціатом, що призводить до укрупнення коагулюючих іонів і, отже, до більш глибокої очистки води.

Вибір фульвокислот, як комплексоутворювача, зумовлений тим, що вони найбільш екологічно безпечні, добре розчинні у воді і при pH природної води практично повністю дисоційовані, що забезпечує ефективне зв'язування і вилучення із води радіоізоотопів.

Запропонований спосіб дозволяє вилучати комплекс токсичних радіоізоотопів, що важко вилучаються, на 69,8-92% для ¹³⁷Cs, 32,7-55,4% для ⁹⁰Sr, 82,3-98,7% для ¹⁵²Eu і 83,0-97,2% для Sm(III) при достатньо швидкому освітленні розчину (табл.1, приклад 6),

Слід відмітити, що кількість фульвокислот, яка заявляється, забезпечує глибоку очистку води від радіоізоотопів. Введені фульвокислоти практично повністю видаляються на стадії коагуляційної очистки, виключаючи вторинне забруднення очищеної води.

Таким чином, сукупність існуючих ознак запропонованого способу очистки води від радіоізоотопів, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, забезпеченого винаходом - підвищення ступеня очистки від токсичних радіоізоотопів, що важко видаляються.

Спосіб реалізується таким чином.

Для реалізації способу попередньо виділяють фульвокислоти з торфу чи поверхневих вод за відомими методиками [Gregory R.Choppin Humics and Radionuclide Migration. Radiochimica Acta, 1988, 44/45, p.23-28 [5].

Таблиця 1

N пп	Умови очистки води від радіоізоотопів	Ступінь очистки, %			
		¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹⁵² Eu	Sm(III)
1.	Коагуляція Al ₂ (SO ₄) ₃ з (100мг/дм ³), pH 7,0	2,2	3,5	28,0	24,0
2.	Коагуляція Al ₂ (SO ₄) ₃ з (150мг/дм ³), Na ₂ CO ₃ , pH 8,0	12,7	10,7	90,0	85,0
3.	Сорбція монтморилонітом-(1г/дм ³), pH7,0	24,2	12 5l a., ^	66,0	63,5
4.	Сорбція клиноптилолітом (1г/дм ³), pH7,0	47,0	18,0	67,0	65,7
5.	Сорбція клиноптилолітом (1г/дм ³) і коагуляція Al ₂ (SO ₄) ₃ (100мг/дм ³), pH 7,0	51,0	22,4	69,0	70,0
6.	Сорбція клиноптилолітом (1г/дм ³), коагуляція Al ₂ (SO ₄) ₃ (100мг/дм ³), ФК (100-150мг/дм ³), pH 6,5-7,0	69,8-92,0	32,7-55,4	82,3-98,7	83,0-97,2

В роботі використані фульвокислоти, виділені з води р. Дніпро. Загальна кількість кислотно-основних груп склала 7,45мг-екв/г, C_{COOH}=3,06мг-екв/г, C_{ОН-фенол}=4,39мг-екв/г. Склад фульвокислот в Н-формі визначали ваговим методом після висушування отриманого розчину кислот. Робочі розчини містили 14,5г/дм³ і 7,5г/дм³ фульвокислот.

В якості сорбента використовували клиноптилоліт або монтморилоніт, котрий перемелювали і відбирали пилевидну фракцію просіюванням через сито з розміром ≤ 0,25мм.

Очищали модельну воду р. Дніпро, яка містить Na⁺ - 19мг/дм³, K⁺ - 4,4мг/дм³, Mg²⁺ - 11,2мг/дм³, Ca²⁺ - 68,1мг/дм³, Sr²⁺ - 0,02мг/дм³, Cs⁺ - 0,02мг/дм³, лужність 4мг/дм³. В модельну воду вводили радіоізоотопи ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵²Eu, для отримання води з активністю (1,5-2,0) * 10⁻⁷ Ки/дм³ або Sm(III) - 10мкмоль/дм³ (1,52мг/дм³).

Концентрації радіоізоотопів ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr і ¹⁵²Eu у вихідній та очищеній воді визначали радіометричне на β - радіометрі КРК 1-01А. Концентрацію Sm(III) визначали колориметричне із застосуванням арсеназо (III). Концентрації фульвокислот у вихідній воді та залишкову після сорбції визначали фотометричне.

У вихідну модельну воду вводили 50-300мг/дм³ фульвокислот (pH = 6,5-7,0) і додавали пилевидний сорбент - клиноптилоліт або монтморилоніт дозою 1г/дм³. При високому вмісті іонорозчинних радіоізоотопів ¹³⁷Cs і ⁹⁰Sr переважніше використовували клиноптилоліт через його більш високу обмінну ємність. На протязі 10-15 хвилин воду інтенсивно перемішували. Потім в оброблювану воду вводили коагулянт - сульфат алюмінію у кількості 100мг/дм³ (за безводною сіллю) (ГОСТ 12966-75 із вмістом Al₂O₃ не менше 15%) і на протязі 5-7 хвилин швидко перемішували. Такий режим обробки води зумовлений необхідністю більш повного протікання сорбційно-коагуляційних процесів у воді, забезпечуючих при цьому її глибоку очистку.

Ступінь очистки води від радіоізоотопів (цезію-137, стронцію-90 і європію-152) розраховували за формулою:

$$CO = \frac{A_{\text{зал.}}}{A_{\text{вих.}}} * 100\%,$$

де А - активність відповідного радіоізоотопу у вихідній та очищеній воді.

Для визначення ступеня очистки води від самарію (Ш) і фульвокислот використовували формулу:

$$CO = \frac{A_{\text{зал.}}}{A_{\text{вих.}}} * 100\%,$$

де С - концентрація самарію або фульвокислоти у вихідній і очищеній воді.

Приклад конкретного виконання (табл.2, приклад 3). Готували 400см³ модельної дніпровської води вищеописаного складу за головними катіонами. В 4 циліндри поміщали по 100см³ води, додавали радіоактивні мітки цезію-137, стронцію-90, європію-152 (кожну - у окремий циліндр) і самарій (10мкмоль/дм³). Активність приготованих розчинів складала 2*10⁻⁷ Ки/дм³. Далі вводили фульвокислоти в кількості 150мг/дм³, встановлювали рН 7,0, добавляли клиноптилоліт 0,1г на 100см³ води і проводили інтенсивне перемішування лопатевою мішалкою на протязі 15 хвилин. Потім вливали 1 мл розчину коагулянта (10мг/см³) та інтенсивно перемішували на протязі 5-7хв. Після повного завершення процесу пластівцеутворення, воду відстоювали на протязі 60-90 хв. для освітлення. В освітленій воді, відібраній декантацією, визначали залишкову кількість радіоізоотопів на β-радіометрі КРК 1-01А за 1000с, самарію (Ш) і фульвокислот фотометричним методом: самарій - при λ=750нм, фульвокислоти - при λ=315нм. Для радіоізоотопів замість концентрацій використовували активності радіоізоотопів.

Ідентично вищеописаному прикладу були проведені досліді, в котрих використовували фульвокислоти як у кількостях, що заявляються, так і в заграничних.

Встановлено, що кількість фульвокислот: яка заявляється, вибрана із умов, забезпечуючих глибоку очистку води від легкогідролізованих і іонорозчинених радіоізоотопів, які важко видаляються (табл.2, приклад 1-5).

При заграничному зменшенні концентрації фульвокислот, наприклад, при 25мг/дм³, тобто в умовах недостатньої кількості комплексоутворювача для зв'язування іонів металів - радіоізоотопів у воді, ступінь очистки знижується до рівня відомого (табл.2, приклад 6).

При заграничному підвищенні кількості фульвокислот формуються стійкі і більш розчинні у воді комплекси, що також призводить до зниження ступеня очистки до рівня відомого способу (табл.2, приклад 7).

Таблиця 2

N пп	Кількість фульвокислоти	Ступінь очистки, %			Sm(III)
		¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹⁵² Eu	
За винаходом					
1.	50,0	72,1	30,7	80,1	80,0
2.	100,0	85,7	49,7	95,6	94,8
3.	150,0	92,0	55,4	98,7	97,2
4.	200,0	83,5	44,2	88,3	86,4
5.	300,0	69,8	33,0	78,5	77,9
Заграничні значення					
6.	25,0	58,2	25,2	70,2	69,9
7.	400,0	56,5	27,8	71,8	70,0
Прототип					
8.	-	63,0	-	-	=
За прототипом					
9.	-	51,0	22,4	70,0	69,0

Експериментальне встановлено, що оптимальним з точки зору досягнення високої ступені очистки води від радіоізоотопів і найбільш рентабельним технологічно є час перемішування після введення сорбента на протязі 10-15хв., що забезпечує її глибоку очистку.

Найбільший ефект очистки від радіоізоотопів досягається при введенні в оброблювану воду фульвокислот в кількості 100-150мг/дм³. Переваги запропонованого способу порівняно з відомим підтверджуються даними таблиць 1 та 2.

Співставлення ефективності відомого і запропонованого способів показує, що застосування способу, що заявляється, забезпечує глибоку очистку від легкогідролізованих і іонорозчинених радіоізоотопів, які важко видаляються, на рівні 69,8-92% для ¹³⁷Cs, 32,7-55,4% для ⁹⁰Sr, 82,3-98,7% для ¹⁵²Eu і 83,0-97,2% для Sm(III), тобто забезпечує підвищення ступеня очистки в середньому в 1,5 рази.