

ЕКОЛОГІЯ

УДК 66.065 : 621.039

ТЕРЕЩЕНКО О. М., к.т.н.; МАКАРЕНКО І. М., н.с.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ДЕЗАКТИВАЦІЯ ВОДИ ПРИРОДНИМИ Й МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ

Досліджено коагуляційно-сорбційне очищення води, забрудненої радіоізотопами ^{137}Cs і ^{90}Sr , із використанням мінеральних сорбентів як замутиювачів. Показано, що кращого очищення можна досягти за високих доз мінеральних сорбентів. Дози сорбентів-«накопичувачів» можна значно зменшити, якщо використати модифіковані гумати натрію та кремнієвої кислоти.

Ключові слова: очищення води, цезій, стронцій, коагуляція, сорбція.

Постановка проблеми

У разі очищення радіоактивно забрудненої води лише одними коагулянтами спостерігається недостатній ступінь осадження продуктів гідролізу, часткова пептизація частинок системи. Зокрема, ступінь коагуляційного вилучення з води радіоіотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr становить лише 4...8 % [1]. Уведення під час коагуляції мінеральних сорбентів створює центри конденсації, що забезпечує осадження продуктів гідролізу, а також часткову сорбцію речовин, що вилучаються [2-4]. Тому актуальним є визначення ефективності природних мінеральних та органічних сорбентів, зокрема гумінових.

Метою статті є вивчення особливостей коагуляційно-сорбційного очищення води від радіоіотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr .

Викладення основного матеріалу

Використовували імітат радіоактивного забруднення води активністю до 500 Бк/л. Доза природного мінерального сорбенту становила 50...1000 мг/дм³. Як коагулянти використовували $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Розчини перемішували протягом 30 хв. Активність вимірювали приладами РУГ-91 і РУБ-91 «Адані».

Деактивація води коагулянтами була неефективною (табл. 1). У всіх випадках ступінь очищення від радіоіотопів ^{137}Cs не перевищував 20 %, радіоіотопів ^{90}Sr – 25 %. Враховуючи вищу ефективність $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ порівняно з іншими коагулянтами, що використовують у водопідготовці [5], ми спробували застосувати його для очищення, але його ефективність також була невисокою.

Коагуляцію здійснювали за рН 7, що є оптимальним для алюмінієвих коагулянтів. Солі Fe (III) гідролізують за рН 4...5, Fe (II) – рН 9 [6; 7]. Якщо врахувати, що рН впливає на електрокінетичний потенціал гідроксидів, що утворюються під час гідролізу солей металів [8], було цікавим визначити вплив рН на ефективність коагуляції. Установлено, що реакція середовища суттєво впливає на ступінь очищення води від радіоіотопів ^{137}Cs (рис. 1).

У разі використання $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ рН середовища менше впливає ефективність деактивації. У кислому середовищі цей коагулянт не змінює активність води, у нейтральному – ступінь очищення становить 20 %, у лужному (рН 9) – зростає до 30 %. Подальше збільшення рН зменшує ступінь очищення. Таку залежність можна пояснити зниженням ζ -потенціалу гідроксиду алюмінію з підвищенням рН [8].

У випадку застосування Fe (III) найвищий ступінь очищення спостерігається за рН 4. Це пояснюється утворенням поліядерних комплексів під час гідролізу Fe (III) [6], що ефективно сорбують ^{137}Cs . Із підвищенням рН їхній вміст у розчині суттєво зменшується, що зменшує ступінь очищення. Для Fe (II) поліядерні комплекси утворюються, коли рН ≥ 9 [7]. Цим можна пояснити значне підвищення ступеня очищення води сульфатом заліза (II), коли рН ≥ 9 . Незначне зменшення ефективності очищення за рН 9...12 можна пояснити підвищенням розчинності в воді поліядерних комплексів Fe (II).

Таблиця 1 – Вплив дози коагулянту на ступінь очищення води від радіоізоотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr

Коагулянт	Концентрація, мг/л	Активність розчинів ^{137}Cs , Бк/л		Ступінь очищення Z, %	Активність розчинів ^{90}Sr , Бк/л		Ступінь очищення Z, %
		початкова	кінцева		початкова	кінцева	
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	190	189,1	0,5	110	104,7	4,8
	30		184,1	3,1		104,7	4,8
	50		181,1	4,7		101,3	7,9
	100		160,0	15,8		98,9	10,1
	150		157,7	17,0		96,4	12,4
	300		155,4	18,2		93,5	15,0
	500		158,8	16,4		89,3	18,8
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	200	197,4	1,3	110	98,2	10,7
	30		196,2	1,9		97,6	11,3
	50		193,9	3,0		93,1	15,4
	100		169,2	15,4		87,1	20,8
	150		162,6	18,7		87,1	20,8
	300		159,2	20,4		82,5	25,0
	500		161,8	19,1		86,9	21,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	10	184	177,0	3,8	110	101,5	7,7
	30		177,6	3,5		101,4	7,8
	50		174,1	5,4		98,8	10,2
	100		166,0	9,8		94,8	13,8
	150		163,2	11,3		94,8	13,8
	300		155,5	15,5		87,6	20,4
	500		155,0	15,8		82,6	25,0
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	10	170	152,3	10,4	170	148,2	12,8
	30		149,9	11,8		147,6	13,2
	50		136,9	19,8		150,6	11,4
	100		146,4	13,9		137,9	18,9
	150		148,8	12,5		139,2	18,1
	300		149,1	12,3		135,2	20,5
	500		140,8	17,2		140,9	17,1

Оскільки звичайна коагуляція в нейтральних середовищах майже не очищує воду від ^{137}Cs і ^{90}Sr , було використано речовини-«накопичувачі» радіоізоотопів – дрібнодисперсні сорбенти з негативним електростатичним потенціалом поверхні, а також хімічні сполуки, що утворюють стійкі й малорозчинні в воді комплекси з радіоактивними ізотопами.

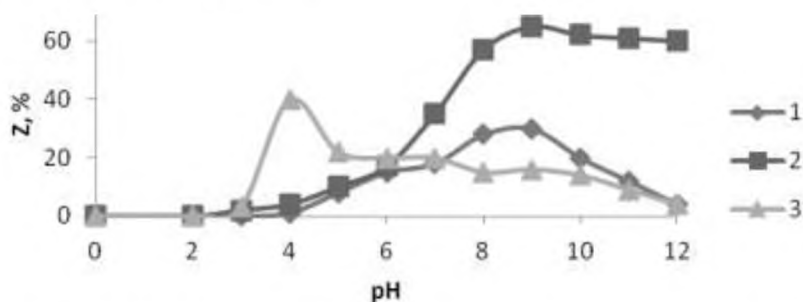
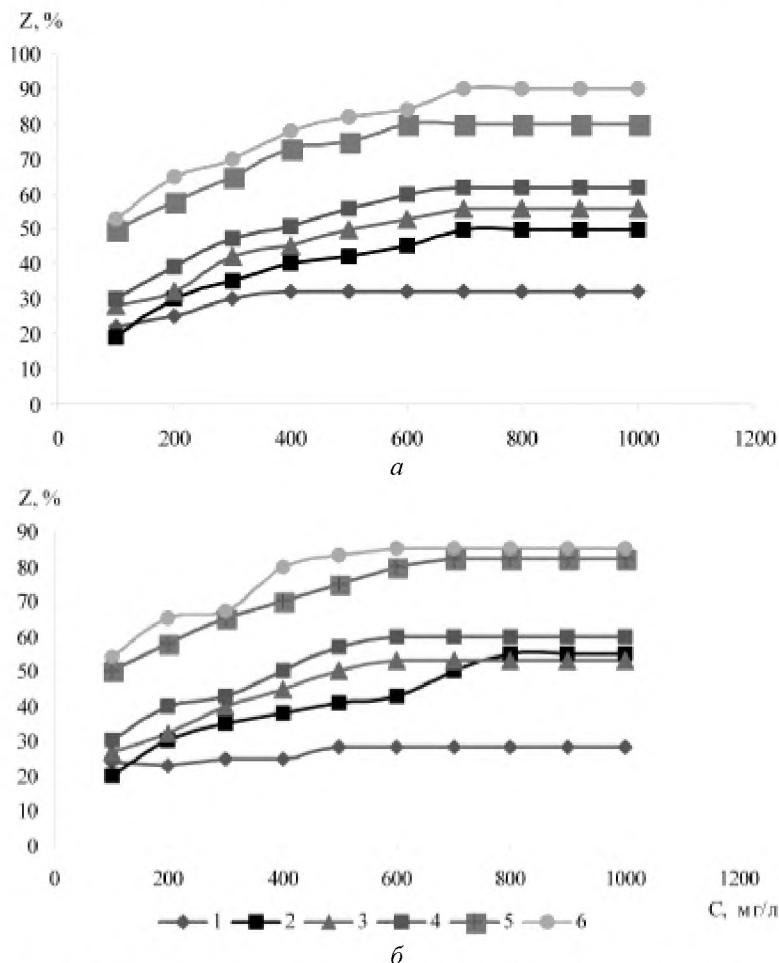


Рис. 1 – Залежність ступеня очищення Cs-радіоактивних розчинів коагулянтами $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ (1), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) у дозах 50 мг/л за оксидом металу від pH середовища

Глинисті мінерали (вермікуліт, цеоліт, каолініт) мають яскраво виражені катіонообмінні властивості, значну сорбційну ємність за радіоізотопами цезію та стронцію [4], розвинуту площу поверхні й високу

гідрофільність. Їхні частинки здатні до коагуляційного структуроутворення у водних розчинах завдяки утворенню центрів конденсації продуктів гідролізу.

Установлено, що ступінь очищення води від ізоотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr на мінеральних сорбентах не перевищувала 50 % і майже не залежала від їхньої концентрації (рис. 2). Щоб підвищити ефективність, було застосовано кислотну активацію. Глини витримували протягом доби в розчині HCl (30 %) за співвідношення тверда фаза – рідина 1:4. Завдяки цьому ступінь очищення зріс на 25 % для вермікуліту й на 16 % для каолініту.

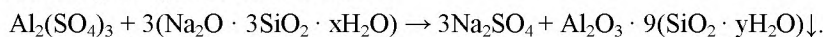


1 – вермікуліт; 2 – каолініт; 3 – вермікуліт після активації HCl ;
4 – каолініт після активації HCl ; 5 – бентоніт; 6 – активований бентоніт

Рис. 2 – Ступінь очищення води від ізоотопів ^{137}Cs (а) і ^{90}Sr (б) на мінеральних сорбентах

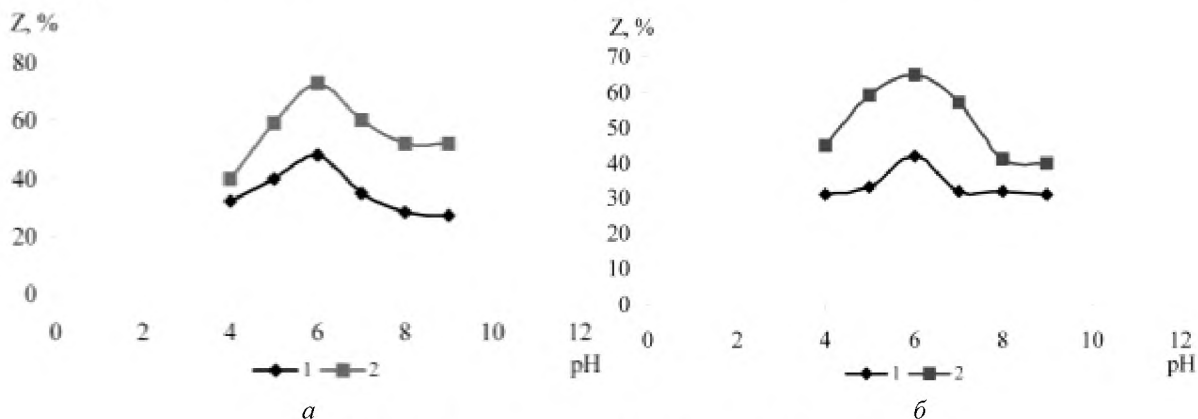
Було також вивчено вплив на очищення кремнієвої кислоти.

Механізм взаємодії силікату натрію з гідроксидами заліза та алюмінію пояснюється взаємною коагуляцією протилежно заряджених частинок [9]. Утворення під час полімеризації розгалужених структур, здатних взаємодіяти з частинками гідроксидів заліза та алюмінію, сприяє утворенню великих агрегатів. Процес активації силікату відбувається за схемою:



Дослідження свідчать, що кремнієва кислота є кращим колектором радіоізоотопів, аніж мінеральні сорбенти (рис. 3–5). У цьому випадку як коагулянти використано хлорид заліза (III) і гідроксохлорид алюмінію в концентрації 50 мг/л. Для залізно-кремнієвого коагулянту ступінь очищення води від ізоотопів ^{137}Cs становила 55, ^{90}Sr – 40 %. Використання гідроксохлориду алюмінію й силікату натрію в тих же дозах підвищило ступінь очищення відповідно до 78 і 65 %.

Оптимальне значення рН для ізоотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr , дорівнює 6. Збільшення концентрації силікату нагрію в розчині за сталого рН не збільшувало ступінь очищення (див. рис. 4). Це пов'язано з тим, що із зростанням концентрації кремнієвої кислоти, коагулянту недостатньою, щоб ефективно зв'язати кислоту, а отже й сорбовані її поверхню радіоізотопи. Із зростанням доз ступінь очищення зростає (максимально до 90 %).



1 - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 мг/л за Fe_2O_3); 2 - $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ (50 мг/л за Al_2O_3)

Рис. 3 – Залежність від рН ступеня очищення води від ізоотопів ^{137}Cs (а) і ^{90}Sr (б) за допомогою кремнієвої кислоти (15 мг/л)

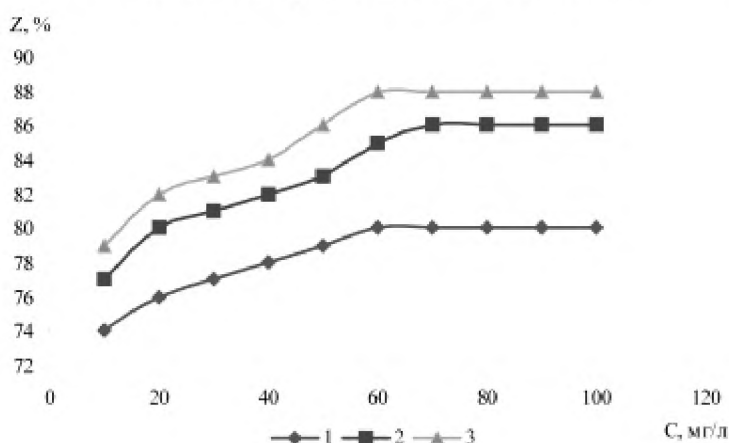
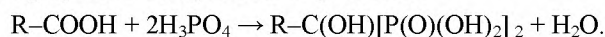


Рис. 4 – Залежність ступеня очищення води від ізоотопів ^{137}Cs від концентрації кремнієвої кислоти (рН 6; дози $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ за Al_2O_3 : 1 – 60 мг/л; 2 – 80 мг/л; 3 – 100 мг/л)

Проаналізовано також вплив на якість очищення води гумусових кислот – сполук, які містять гідроксильні групи, що надає їм можливість активно обмінювати протони чи катіони лужних на катіони важких металів. Тому їх застосували як колектори радіоізотопів.

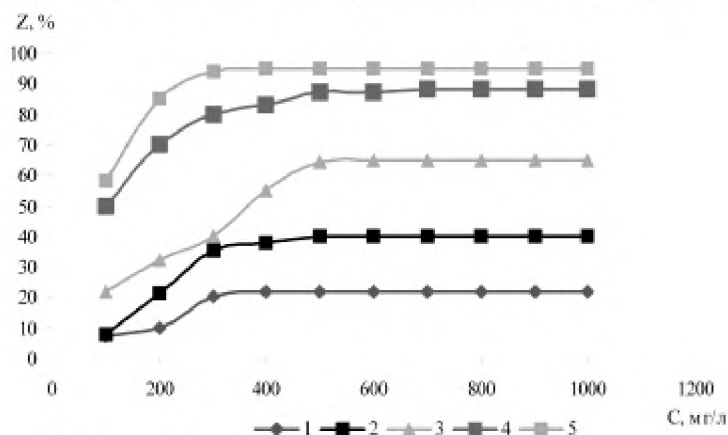
Для цього в розчин із рН вносили наважку гумату натрію, перемішували його протягом 15 хв., витримували протягом 12 год., потім додавали коагулянт (FeCl_3) для освітлення до рН 9, відстоювали протягом 30 хв., фільтрували і встановлювали залишкову активність. Для дезактивації ^{137}Cs гумати виявилися неефективними ($Z < 25\%$), тоді як ступінь очищення води від ізоотопів ^{90}Sr становив 80 % (рис. 5). Отже, ^{137}Cs не утворює у водних розчинах міцних сполук із гуматами.

Відомо, що модифікування гумату натрію ортофосфорною кислотою покращує його сорбційну здатність. Тому розчини кип'ятили протягом 9 год. зі зворотним холодильником. Від надлишку кислоти гумат відмивали водою. Модифікування відбувалося за реакцією:



Але таке оброблення не принесло бажаних результатів: ступінь очищення зріс лише до 45 %.

Набагато ефективнішим виявилось сульфонування гумітів, яке вели сірчаною кислотою за температури 80 °С протягом 3 год. Завдяки цьому ступінь очищення води від ізоотопів ^{137}Cs зріс до 72, ^{90}Sr – до 98 %.



розчини: 1, 3, 5 – цезій-радіоактивні; 2, 4 – стронцій-радіоактивні;
реагенти: 1, 2 – гумат натрію; 3, 5 – сульфований гумат; 4 – гумат, модифікований H_3PO_4

Рис. 5 – Залежність від дози гумату натрію ступеня очищення радіоактивних розчинів

На сорбцію впливає також рН. Найкращі результати спостерігалися для сульфованого гумату, найгірші – для необробленої речовини. У всіх випадках ступінь очищення зменшувався із зростанням рН. Це пов'язано з підвищенням розчинності гуматів у лужному середовищі. Навіть за рН 6 починалося помітне розчинення гуматів, розчини набували темно-коричневого забарвлення, й видалення ізоотопів погіршувалося. Так, за рН 10 ступінь очищення з сульфованим гуматом становив 25 %, тоді як за рН 2 – 75 %.

Сорбція на гуматах натрію визначається сольовим складом водних розчинів, природою та станом елементу у воді. Присутність іонів кальцію в концентрації 80...120 мг/л погіршує сорбцію ^{90}Sr на 25 %. Це пов'язано з тим, що стронцій перебуває у водних розчинах у вигляді катіонів, а йони кальцію виступають як конкуруючі.

Висновки

Доведено ефективність використання алюмінієвих і залізних коагулянтів для видалення з води ізоотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr . Показано, що ефективність процесу залежить від типу коагулянту й рН середовища. Встановлено оптимальні умови очищення води з використанням мінеральних сорбентів-«накопичувачів», що забезпечують швидку та якісну дезактивацію розчинів. Доведено, що природні органічні сорбенти можна використовувати як колектори радіоізоотопів. Розроблено раціональні прийоми модифікування гуматів натрію для підвищення їхньої сорбційної здатності й селективності до ізоотопів ^{137}Cs і ^{90}Sr .

Список використаної літератури

1. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений [Текст] / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Щebetковский, А. Г. Трусов. – М. : Атомиздат, 1974. – 360 с.
2. Тарасевич, Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды [Текст] / Ю. И. Тарасевич. – К. : Наук. думка, 1981. – 208 с.
3. Остапенко, В. П. Применение природных минеральных сорбентов для интенсификации процесса коагулирования [Текст] / В. П. Остапенко, Ю. И. Тарасевич, А. Е. Кулишенко, Н. А. Синельник // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – № 9. – С. 819-821.
4. Тарасевич, Ю. И. Применение природных сорбентов в качестве дезактивирующих агентов при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы [Текст] / Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18. – № 2. – С. 127-131.
5. Шутько, А. П. Использование алюминий содержащих отходов промышленных производств [Текст] / А. П. Шутько, В. П. Басов. – К. : Техника, 1989. – 112 с.
6. Колосов, И. В. Изучение гидролиза Fe (III) методом ионного обмена [Текст] / И. В. Колосов, Л. Н. Ицкирвели, Г. И. Варшал // Ж. неорг. хим. – 1975. – Т. 20. – № 8. – С. 2121-2128.

7. Ицкирвели, Л. Н. Изучение гидролиза Fe (II) методом ионного обмена [Текст] / Л. Н. Ицкирвели, И. В. Колосов, Г. И. Варшал // Ж. неорг. хим. – 1975. – Т. 20. – № 9. – С. 388-2391.
8. Герасименко, Н. Г. Роль электрокинетических свойств основных солей алюминия при водоочистке [Текст] / Н. Г. Герасименко, И. М. Соломенцева, А. К. Запольский // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – № 4. – С. 329-332.
9. Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды [Текст] / Л. А. Кульский. – К. : Наук. думка, 1980. – 564 с.

The efficiency of the aluminum and steel coagulants is determined while isotopes ^{137}Cs and ^{90}Sr are being removed. It is seen that the efficiency of the process depends on the type of the coagulant and pH. The optimal conditions of the coagulant water cleaning from the ^{137}Cs and ^{90}Sr isotopes with the usage of the mineral sorbent are established. They provide a high level and velocity of the fluid decontamination. It is shown that natural organic sorbents and products from their manufacturing, which include carboxyl and hydroxyl groups, form complexes with the ions of alkali and alkaline earth metals. This fact provides their usage as the isotopic collectors. Rational methods of the modification of the sodium humate in order to increase the sorption ability and selectivity compared to ^{137}Cs and ^{90}Sr are worked out.
Keywords: water cleaning, ^{137}Cs , ^{90}Sr , coagulation, sorption.

Надійшла до редакції 07.03.2012

УДК 617.081 : 541.183

ХОХОТВА О. П., к.т.н., доц.; ТЕРНОВА С. В., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ МІДІ (II) СОРБЕНТОМ ІЗ ТИРСИ ЛИПИ

Досліджено сорбційні властивості тирси липи, обробленої розчином карбаміду, до йонів Cu (II). Досліджено зміни у складі функціональних груп. Розраховано параметри ізотерм сорбції Ленгмюра і Фрейндліха. Досліджено ефективність сорбції йонів Cu (II) у присутності солей Na^+ і Ca^{2+} .

Ключові слова: тирса, модифікація, карбамід, важкі метали, адсорбція.

Постановка проблеми

Важкі метали відомі як екотоксиканти. Сорбція є одним з методів, що дозволяє досягти найбільш глибокого очищення.

Останніми роками для очищення стічних вод від йонів важких металів ширше використовують сорбенти на основі лігноцелюлозних матеріалів, оскільки вони зазвичай є відходами сільськогосподарства й лісопереробки, маючи майже нульову вартість [1]. Прикладами природних металосорбентів є торф, деревна кора, ошурки, лігнін, хітозан, солома тощо [2–4].

Проте в природному стані лігноцелюлозні матеріали мають невисоку сорбційну та утримувальну здатність. Окрім цього, деякі види сировини, контактуючи з водою, виділяють забарвлені сполуки, тим самим забруднюючи воду. Окремою проблемою є видалення йонів важких металів у присутності йонів твердості, завжди присутніх у природних і промислових водах.

Аналіз попередніх досліджень

Щоб підвищити хімічну стійкість і покращити сорбційні властивості лігноцелюлозних матеріалів, їх обробляють кислотою [5]. Також відомо, що йони міді утворюють комплекси з сорбентами, які містять аміні групи, що можуть бути введені обробленням лігноцелюлозного матеріалу аміаком [6] чи карбамідом. У високій концентрації карбамід сприяє розкладові лігноцелюлозних матеріалів, тоді як у відносно малих сприяє лише екстракції поліфенолів [7].

Метою статті є встановлення доцільності модифікування липової тирси розчином карбаміду з метою покращення сорбційних властивостей до йонів міді (II), зокрема в присутності йонів Ca^{2+} і за підвищеної мінералізації очищеної води.

© Хохотва О. П., Тернова С. В., 2012