

УДК 628.16

ОЧИСТКА ГУМУССОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*А.Н. Масько¹, Г.Н. Пашинко², Л.Н. Спасенова²
(¹ГНИЦ СКАР, г. Киев; ²Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, г. Киев)*

В работе представлены результаты изучения процессов очистки сточных вод шламоотстойников от радионуклидов цезия, стронция, РЗЭ и ионов тяжелых металлов сорбционно-коагуляционным методом. Показано влияние гумусовых кислот на процессы удаления радионуклидов из вод минеральными алюмосиликатами, а также представлено научное обоснование для практической реализации очистки радиоактивно загрязненных гумуссодержащих сточных вод.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных аспектов защиты водного бассейна от техногенных загрязнений одним из наиболее важных является обеспечение эффективной очистки вод от радионуклидов. Выполнение этой задачи затрудняется общим ухудшением экологической ситуации, сопровождающимся появлением в водах все большего количества разнообразных токсикантов как органической, так и неорганической природы, что требует разработки и применения все более сложных и совершенных технологий очистки загрязненных вод для достижения нормируемых показателей качества воды.

Из экологических проблем последних десятилетий по масштабам загрязнений, влияющих на здоровье населения Украины, важнейшей остается ликвидация последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Очистка вод от радионуклидов приобретает сейчас особую актуальность, так как распространение радиоактивного загрязнения на чистые территории, особенно в период весенних паводков, ставит под угрозу питьевое водоснабжение целого ряда населенных пунктов Украины.

При необходимости очистки больших объемов радиоактивно загрязненных вод особое значение имеют экономические аспекты предлагаемых технических решений. Поэтому, в случае очистки радиоактивно загрязненных вод целесообразным и экономически оправданным является использование природных сорбентов – глинистых минералов и цеолитов украинских месторождений, которые сочетают в себе дешевизну, экологичность (в том числе возможность использования для очистки питьевых вод) и высокую эффективность. Кроме того, глиносодержащие шламы водоочистки можно перерабатывать по керамической технологии для надежной иммобилизации радионуклидов в керамической матрице [1].

Отличительной особенностью вод поверхностных водоемов, а также сточных вод, является наличие в них органических веществ как природного, так и техногенного происхождения. Важнейшими из природных органических веществ являются гумусовые кислоты (гуминовые и фульвиновые кислоты), для которых характерно наличие значительного количества реакционно-способных функциональных групп. Последние могут образовывать прочные комплексы с ионами металлов, в том числе радионуклидов, и таким образом, существенно

влиять как на эффективность сорбционной очистки вод, так и на процессы их миграции в окружающей среде. Поэтому исследования влияния растворенных гумусовых кислот на процессы очистки природных вод, загрязненных радионуклидами и тяжелыми металлами, являются достаточно актуальными.

Для изучения физико-химических процессов, протекающих в таких сложных системах как “радионуклид – природный минерал – гумусовая кислота – вода”, необходимы комплексные исследования с использованием последних достижений в области химии и технологии воды, коллоидной химии и радиохимии. Совокупность данных, полученных при экспериментальном изучении процессов сорбции радионуклидов природными минералами, является научной основой для разработки технологий очистки радиоактивно загрязненных вод конкретных объектов, в частности, вод шламоотстойников предприятий, расположенных в зоне Чернобыльской аварии.

Наиболее эффективными и экономически приемлемыми методами удаления радионуклидов и тяжелых металлов из больших объемов природных и сточных вод являются: сорбционный метод (преимущественно для удаления катионных форм металлов), коагуляционный метод (для удаления металлов, склонных к комплексообразованию и гидролизу), а также сорбционно-коагуляционный метод (интенсифицированная коагуляция удаляет как катионные, так и анионные формы радионуклидов). Учитывая тот факт, что природная вода – это многокомпонентная динамическая система, в которую входят минеральные и органические вещества как в растворенном, так и во взвешенном и коллоидном состояниях, для повышения эффективности очистки воды коагуляционный процесс интенсифицируют введением различных сорбирующих компонентов, взаимодействующих с радиоактивными примесями воды. С этой целью наиболее часто используют пылевидные природные минеральные сорбенты [2–4].

В данной работе представлены результаты очистки радиоактивно загрязненных гумусосодержащих сточных вод шламоотстойников завода «Юпитер» (г. Припять) от радионуклидов и тяжелых металлов при совместном использовании методов сорбции, коагуляции и осаждения.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

Известно, что основная часть токсичных металлов, находящихся в коллоидном состоянии, может быть удалена с использованием процессов коагуляции и последующего фильтрования. В тоже время степень извлечения коагуляционными методами из радиоактивно загрязненных вод ионорастворенных радионуклидов, таких как ^{137}Cs и ^{90}Sr , составляет всего лишь 4–8% [2]. В данной работе исследованы процессы удаления радионуклидов цезия-137, стронция-90 и европия-152 из модельных водных растворов сорбционно-коагуляционным методом. В лабораторных исследованиях в качестве коагулянта использовали сульфат алюминия. В качестве модельных растворов использовали имитат радиоактивно загрязненной воды, соответствующий по составу воде р. Днепр по основным катионам, с добавлением гидрокарбоната натрия (4 ммоль/дм^3) для создания характерной для поверхностных вод щелочности. Дозировка природного минерального

сорбента (монтмориллонит, клиноптилолит и др.) составляла 1 г/дм^3 для удаления ^{137}Cs , ^{152}Eu и 4 г/дм^3 – для ^{90}Sr .

В лабораторных условиях было изучено влияние последовательности введения реагентов (сорбента и коагулянта) на процесс очистки воды от радионуклидов. Особое внимание было уделено изучению влияния гумусовых кислот, содержащихся в очищаемых водах, на эффективность очистки воды от радионуклидов. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Из данных таблиц видно, что независимо от порядка введения реагентов во всех случаях достигается достаточно высокая степень очистки воды, особенно от ^{137}Cs . Для ^{90}Sr степень очистки воды немного ниже даже при значительно большей дозе минералов. При использовании монтмориллонита и клиноптилолита для очистки радиоактивно загрязненных европием-152 вод (табл. 1.) степень очистки воды мало зависит от природы сорбента и составляет 66,0% для монтмориллонита и 67% для клиноптилолита. Как видно, сорбция более эффективна для удаления легкогидролизуемых элементов по сравнению с коагуляцией, при которой степень очистки воды от европия составляет только 28%.

Таблица 1. Результаты очистки модельных радиоактивно загрязненных вод различными методами

Метод очистки воды от радионуклидов	Степень очистки, %		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{152}Eu
Коагуляция $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 мг/дм^3), pH 7,0	2,2	3,5	28,0
Коагуляция $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 мг/дм^3), Na_2CO_3 , pH 8,0	12,7	10,7	90,0
Сорбция монтмориллонитом, pH 7,0	55,0	18,1	66,0
Сорбция клиноптилолитом, pH 7,0	77,1	63,2	67,0
Сорбция клиноптилолитом, коагуляция $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 мг/дм^3), pH 7,0	51,0	22,4	69,0
Сорбция клиноптилолитом, коагуляция $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 мг/дм^3) в присутствии гумусовых кислот (фульвокислот) (100 мг/дм^3), pH 6,5 – 7,0	69,8–92,0	32,7–55,4	82,3–98,7

Однако если для очистки воды использовать только пылевидные сорбенты, то процесс отстаивания будет достаточно продолжительным и не всегда технологически оправданным. Поэтому, как самостоятельный способ очистки, обработку воды пылевидными сорбентами используют редко, а как правило, только в сочетании с коагуляцией, фильтрацией и флокуляцией.

Было также изучено влияние гумусовых кислот (типичных компонентов поверхностных вод и грунтов) на результаты очистки модельной радиоактивно загрязненной воды сорбционно-коагуляционным методом. С этой целью в радиоактивно загрязненную воду добавляли фульвокислоты в количестве от 25 до 400 мг/дм^3 (рис.1) в таком порядке: фульвокислоты, пылевидный сорбент и коагулянт. В этих условиях (pH = 6,5–7,0) образуются фульватные комплексы с общим отрицательным зарядом. При введении коагулянта образующаяся гидроокись алюминия взаимодействует с отрицательно заряженными ассоциатами (комплексами) металлов с частицами минералов и фульвокислотами по электростатическому механизму, что приводит к укрупнению коагулирующих частиц. Было установлено, что введение до 100 мг/дм^3 фульвокислот при сорбционно-коагуляционной очистке

радиоактивно загрязненных вод не ухудшает степень очистки воды от изученных радионуклидов (рис. 1 и табл. 1).

Таблица 2. Результаты очистки модельных радиоактивно загрязненных вод от цезия-137 и стронция-90 различными методами с использованием природных минералов

Природный минерал	Степень очистки, %	
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Сорбционная очистка воды		
Закарпатский клиноптилолит	80,7	66,4
Закарпатский морденит	96,5	64,9
Черкасский монтмориллонит	53,2	12,5
Глуховский каолинит	35,8	11,3
Сорбционно-коагуляционная очистка воды (последовательное введение реагентов) *		
Закарпатский клиноптилолит	77,1	63,2
Закарпатский морденит	99,2	64,2
Черкасский монтмориллонит	55,0	18,1
Глуховский каолинит	36,2	11,5
Коагуляционно-сорбционная очистка воды*		
Закарпатский клиноптилолит	76,9	65,1
Закарпатский морденит	96,9	65,5
Черкасский монтмориллонит	55,2	17,9
Глуховский каолинит	36,2	11,5
Сорбционно-коагуляционная очистка воды (одновременное введение реагентов)		
Закарпатский клиноптилолит	80,2	65,7
Закарпатский морденит	97,0	65,4
Черкасский монтмориллонит	55,0	17,8
Глуовецкий каолинит	35,9	12,0

*Примечание. Указан порядок введения реагентов и минералов. Удельная активность радиоактивно-загрязненной воды: ¹³⁷Cs – $7,4 \cdot 10^3$ Бк/дм³; ⁹⁰Sr – $5,2 \cdot 10^3$ Бк/дм³.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что присутствие гумусовых кислот в очищаемых водах в ряде случаев не только не ухудшает очистку от радиоизотопов сорбционно-коагуляционным методом, а даже улучшает ее за счет связывания радионуклидов в анионные фульватные комплексные соединения, которые эффективно соосаждаются с коагулянтном. Так, в случае очистки радиоактивно загрязненных вод с использованием сорбционно-коагуляционного метода (сорбент – монтмориллонит) присутствие гумусовых кислот в концентрации до $100\text{--}150$ мг/дм³ улучшает степень очистки воды до 92% от ¹³⁷Cs, до 55,4% от ⁹⁰Sr и до 98,7% от ¹⁵²Eu. При более высоких концентрациях гумусовых кислот степень очистки воды снижается. При концентрации фульвокислот свыше 200 мг/дм³ степень очистки воды снижается как за счет сорбции фульвокислот на глинистых минералах, так и за счет образования комплексов фульвокислот с радионуклидами и перехода радионуклидов в растворенное состояние. В частности, величины сорбции как цезия-137, так и стронция-90 каолинитом снижаются в 2, а монтмориллонитом приблизительно в 1,2 раза.

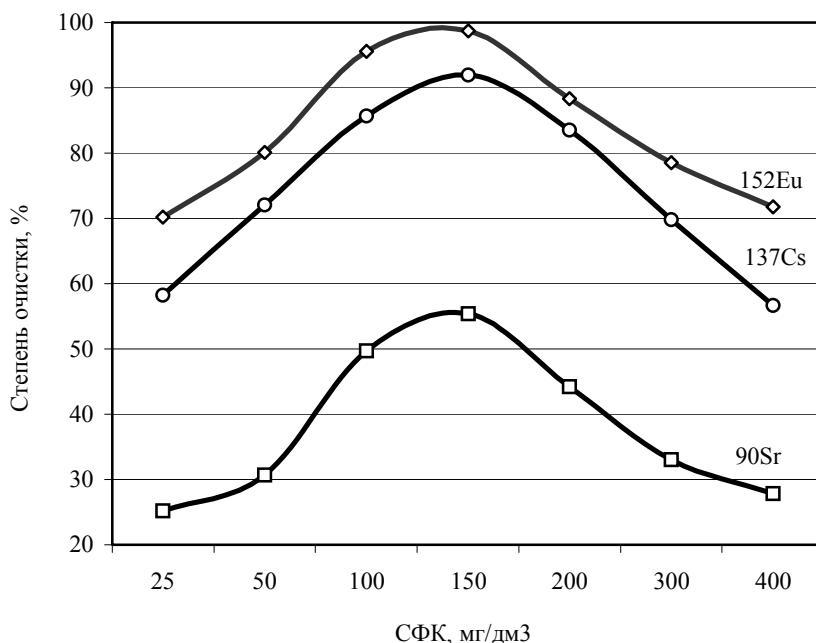


Рис. 1. Влияние концентрации фульвокислот на степень очистки воды от радионуклидов сорбционно-коагуляционным методом

РАЗРАБОТКА ОСАДИТЕЛЬНО-СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Как правило, суммарная β -активность радиоактивно загрязненных вод обусловлена наличием водорастворенных радионуклидов. В случае присутствия в загрязненных водах значительных количеств радионуклидов стронция для их удаления необходимо использование в технологической цепочке дополнительных приемов и реагентов. Технологию, которая была нами рекомендована для очистки сточных вод с повышенным содержанием стронция-90 (см. рис. 2), можно назвать осадительно-сорбционно-коагуляционной.

Как видно, на первой стадии осадительного процесса с использованием карбоната натрия, происходит выведение из раствора солей жесткости, стронция-90 и тяжелых металлов, на второй стадии происходит сорбция ионорастворенных радионуклидов цезия-137 бентонитовой глиной и на третьей стадии удаление взвесей и коллоидных частиц коагулянтом.

Предложенная осадительно-сорбционно-коагуляционная технология очистки сточных вод от радионуклидов и ионов тяжелых металлов была отработана в лабораторных условиях на образцах сточной воды шламоотстойников завода «Юпитер». Она включает три стадии обработки воды:

- 1 стадия – содовое умягчение воды с одновременным осаждением карбонатов и гидроксидов тяжелых металлов;
- 2 стадия – сорбционная очистка воды глинистым сорбентом от ионорастворенных примесей тяжелых металлов и радионуклидов;
- 3 стадия – осветление воды коагулянтом (сульфатом железа (II)).

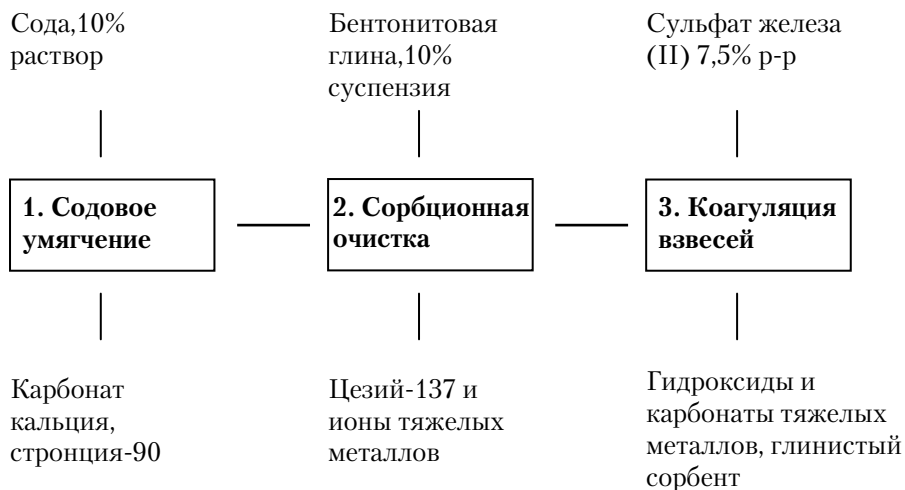


Рис. 2. Принципиальная схема осадительно-сорбционно-коагуляционной технологии очистки сточной воды

Ниже приведено краткое поэтапное описание предложенной технологии.

I стадия – содовое умягчение: выведение из воды солей жесткости проводится содовым умягчением. Выпадающий в осадок карбонат кальция служит коллектором для радионуклидов стронция. Согласно закону Дернера-Хоскинса [5], количество удаляемого стронция пропорционально выводимой жесткости (количеству кальция, переведенному в твердую фазу). Содовая обработка позволяет наряду со стронцием-90 удалять и тяжелые металлы, присутствующие в сточной воде: Ni (II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Pb (II), Cr(III). Содержание тяжелых металлов после осаждения карбоната кальция снижается на порядок и более. Одновременно осуществляется нейтрализация избыточной кислоты, содержащейся в очищаемой воде. Дозу карбоната натрия рассчитывали исходя из содержания в воде кальция, а также кислотности раствора [6]. После обработки раствором соды воду выдерживали в течение суток для полного осаждения карбонатов и гидроксидов металлов. Результаты очистки воды шламаотстойников после обработки раствором соды приведены в табл.3.

II стадия – сорбционная очистка: необходима для удаления ионорастворенных радионуклидов (в основном цезия) и микроконцентраций тяжелых металлов, оставшихся в растворе после осаждения карбонатов. Для выбора дозировки сорбента были проведены эксперименты по сорбции ионов цезия и тяжелых металлов в статических условиях. Было найдено, что оптимальная доза глинистого сорбента составляет 500–1000 мг/дм³. Данная дозировка глинистого сорбента обеспечивает максимальное снижение концентрации тяжелых металлов и радиоактивного цезия и одновременно улучшает осаждение высокодисперсных примесей карбоната кальция и

гидроокисей металлов. В этом случае частицы глинистых минералов выполняют роль центров агрегации, ускоряя процесс коагуляции и осаждения взвесей.

Глинистый сорбент предварительно измельчали до пылевидного состояния и готовили его суспензию в воде. Суспензию сорбента вводили после полного осаждения карбонатов, то есть спустя 1–2 часа после содовой обработки воды.

III стадия – осветление воды: для удаления коллоидно-дисперсных загрязнений – гидроксидов, карбонатов тяжелых металлов, частиц карбоната кальция, глинистого сорбента и других примесей – коагуляционную обработку воды проводили с использованием сульфата железа (II). Выбор данного коагулянта вместо сульфата алюминия обусловлен высоким значением рН воды после содового умягчения.

РЕЗУЛЬТАТЫ СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД ШЛАМОУСТОЙНИКОВ ЗАВОДА «ЮПИТЕР» (г. ПРИПЯТЬ)

В табл. 3 приведены результаты анализа воды шламоустойников после обработки ее раствором карбоната натрия. Как видно из приведенных данных, для удаления стронция-90 оптимальной является доза соды, превышающая эквивалентную (рассчитанную по реакции осаждения карбоната кальция) на 100 мг/дм³. Введение 200 мг/дм³ соды приводит к нежелательному повышению рН и щелочности и, кроме того, несущественно улучшает качество очистки. Эквивалентного количества соды недостаточно для эффективной очистки воды, так как реагент расходуется на побочные реакции, в том числе, нейтрализацию воды, осаждение гидроокисей и карбонатов тяжелых металлов.

Таблица 3. Результаты анализа воды шламоустойников после содового умягчения

Показатель качества воды шламоустойника	Исходная вода	Значения показателей качества очищенной воды при различной дозировке соды, мг/дм ³		
		Эквивалентная доза соды для нейтрализации воды (рН= 9,0)	Избыток 100 мг/дм ³	Избыток 200 мг/дм ³
Отсек №1 (эквивалентная доза соды, 820 мг/дм ³)				
рН	3,8	9,0	9,5	10,3
Кальций, мг/дм ³	310	30	14	12
Щелочность, мг-экв/дм ³	–	0,5	1,8	3,8
Стронций-90, Бк/дм ³	630	7,4	3,7	3,7
Отсек №2 (эквивалентная доза соды, 800 мг/дм ³)				
рН	4,0	9,1	9,6	10,3
Кальций, мг/дм ³	300	28	12	11
Щелочность, мг-экв/дм ³	–	0,5	1,7	3,6
Стронций-90, Бк/дм ³	1147	7,4	11,1	7,4
Отсек №3 (эквивалентная доза соды, 980 мг/дм ³)				
рН	3,7	9,2	9,6	10,2
Кальций, мг/дм ³	370	34	16	14
Щелочность, мг-экв/дм ³	–	1,0	2,0	3,6
Стронций-90, Бк/дм ³	555	7,4	3,7	3,3

Для сорбционной очистки воды шламоотстойников завода «Юпитер» использовали бентонитовую глину. Оптимальная доза бентонитового сорбента составила 500 мг/дм^3 . Данная дозировка сорбента позволила уменьшить содержание тяжелых металлов и радиоактивного цезия до нормативных значений, а также улучшить осаждение высокодисперсных взвесей, которые образовались после содового умягчения воды. Предварительно готовили 10%-ную суспензию глинистого сорбента на воде шламоотстойника, которую при постоянном перемешивании во избежание оседания частиц глины на дно отстойника подавали в резервуары. Суспензию глины дозировали в количестве 5 дм^3 на 1 м^3 очищаемой воды. Суспензию бентонитового сорбента вводили после полного осаждения карбонатов, то есть спустя 2 часа после содовой обработки воды. На основании лабораторных экспериментов по коагуляционной очистке воды шламоотстойников с использованием различной дозы коагулянта – 50, 75, 100 мг/дм^3 была найдена оптимальная доза. Она составила 75 мг/дм^3 в пересчете на безводную соль сульфата железа (II). Эта доза коагулянта обеспечила наиболее полное и быстрое осветление воды. При этом для гидролиза коагулянта оказалось достаточно запаса щелочности ($1\text{--}2 \text{ мг-экв/дм}^3$), который образовался при содовом умягчении воды. Осветление воды коагулянтом проводилось в тот же день, через несколько часов после введения глинистого сорбента. Это способствовало образованию более плотного осадка. Раствор коагулянта – сульфата железа (II) готовился на сточной воде и дозировался в количестве 1 дм^3 на 1 м^3 очищаемой воды. Воду после проведения II и III стадий обработок выдерживали в течение суток до полного осветления.

Таким образом, в результате лабораторных исследований была предложена осадительно-сорбционно-коагуляционная технология очистки радиоактивно загрязненных вод, содержащих тяжелые металлы и радионуклиды. Применение этой технологии позволило снизить содержание тяжелых металлов и радионуклидов в воде шламоотстойников до уровней ПДК и ниже (Табл. 4). Это дало возможность сбросить очищенную и осветленную воду в природный водоем.

Таблица 4. Химический и радиохимический состав исходной и очищенной воды шламоотстойников завода «Юпитер»

Показатели химического и радиохимического состава воды	Значения показателей		ПДК для сбросных вод
	до очистки	после очистки	
рН	3,8–4,0	8,5	6,5–8,5
Цезий-137, Бк/дм ³	(85–96)	0,37	100
Стронций-90, Бк/дм ³	(5,5–6,6)·10 ²	3,7	10
Суммарная β-активность, Бк/дм ³	(9,3–11,1)·10 ²	5,55	15
Алюминий, мг/дм ³	1,5–1,9	0,03	0,5
Железо, мг/дм ³	3,6–4,2	0,03	0,3
Цинк, мг/дм ³	2,2–2,9	0,1	1,0
Медь, мг/дм ³	1,5–1,7	0,02	1,0
Никель, мг/дм ³	0,4–0,6	0,05	0,1
Кадмий, мг/дм ³	2,0–2,7	<0,001	0,001
Свинец, мг/дм ³	0,1–0,04	0,005	0,03
Хром, мг/дм ³	0,02–0,05	<0,001	0,05

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании лабораторных исследований химических взаимодействий в системах «радионуклид – минеральный алюмосиликат – гумусовые кислоты» установлено, что для удаления из радиоактивно загрязненных вод ионорастворенных радионуклидов, как правило, достаточно использовать сорбционные методы очистки. Однако при использовании сорбционных методов очистки, необходимо учитывать присутствие в сточных водах гумусовых кислот, которые могут снижать величины сорбции радионуклидов природными сорбентами. Так как, сорбируясь на боковых гранях поверхности минералов гумусовые кислоты, могут в значительной степени блокировать наиболее селективные по отношению к радионуклидам активные центры глинистых минералов. В тоже время при использовании сорбционно-коагуляционного метода наличие гумусовых кислот в радиоактивно загрязненных водах не снижает степень очистки воды от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr .

На практическом примере очистки вод шламоотстойников завода «Юпитер» (г. Припять) показана эффективность использования сорбционно-коагуляционного метода для очистки радиоактивно загрязненных вод, содержащих также тяжелые металлы и гумусовые кислоты. На основе результатов лабораторных исследований разработана и внедрена технология очистки, позволяющая очищать сточные радиоактивно загрязненные воды шламоотстойников до уровней ПДК и ниже.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спасенова Л.Н., Корнилович Б.Ю., Крупа В.А., Пшинко Г.Н., Косоруков А.Н. Переработка отходов очистки радиоактивно загрязненных вод// Химия и технология воды. – 1997. – т.19, №6. – С. 610–617.
2. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат. – 1974. – 360 с.
3. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. Думка. – 1981. – 208 с.
4. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – К.: Наук. Думка. – 1994. – 128 с.
5. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат. – 1985. – 184 с.
6. Кульский Л. А., Горонковский И. Т., Когановский А. М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. – Киев: Наук. Думка. – 1980. – т.2. – 1200 с.