



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77686 (13) C2
(51) МПК (2006)
G21F 9/12
C02F 1/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД РАДІОСТРОНЦІЮ

1

(21) 2004031563
(22) 03.03.2004
(24) 15.01.2007
(46) 15.01.2007, Бюл. №1, 2007р.
(72) Корнілович Борис Юрійович, Пшинко Галина Миколаївна, Терліковський Євгеній Васильович, Завгородній Володимир Андрійович, Тимошенко Тетяна Григорівна
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

2

(56) Градев Г.Д., Голубцов И.В., Миламов М.В. Сорбция стронция на кальциевом клиноптилолите. Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с.135-141.
(57) Сорбент для очистки воды від радіостронцію на основі клиноптилоліту, який відрізняється тим, що він додатково містить бентоніт, модифікований карбонатом натрію, і компоненти беруть при наступному співвідношенні, мас. %:

клиноптилоліт	86-94;
бентоніт модифікований	6-14.

Винахід відноситься до обробки рідких радіоактивних відходів з використанням сорбентів, зокрема неорганічних, та може бути використаний для очистки поверхневих природних та стічних радіоактивно забруднених вод.

Широке використання ядерної енергетики та радіоактивних ізотопів в мирних цілях призводить до забруднення природних поверхневих водоймищ і накопичення радіоактивних стічних вод.

На сьогоднішній день найбільшою проблемою є очистка радіоактивно забруднених поверхневих вод від токсичних довгоживучих радіонуклідів стронцію-90, цезію-137 та плутонію-239. Особливо слід виділити проблему з очисткою води від найбільш радіаційно небезпечних радіонуклідів стронцію. Це обумовлено його поведінкою в навколишньому середовищі, а саме тим, що основна частина ізотопів стронцію знаходиться в поверхневих водах в формі розчинних сполук або двохзарядного катіону Sr²⁺, на відміну від радіонуклідів цезію, які переважно знаходяться в завислому стані і незворотно сорбуються глинистими мінералами, в той час як доля стронцію на глинистих зависах значно менша.

Найбільш ефективними та економічно доцільними є сорбенти - природні алюмосилікати, які використовуються для очистки великих об'ємів поверхневих вод. Основною перевагою даних сорбентів є те, що відпрацьовані сорбенти не регенеруються, а йдуть на захоронення після відповідної обробки і, що важливо, рідких радіоактивних

регенераційних відходів при цьому не утворюється. Найпростіші сорбційні методи очистки води в статичних умовах від радіостронцію базуються на використанні пиловидних (тонкодисперсних) природних сорбентів, таких як бентоніт, вермикуліт, клиноптилоліт та інші [1].

Відомий сорбент для очистки забруднених вод від радіостронцію - бентоніт [2]. При застосуванні природного немодифікованого бентоніту для очистки модельної води з активністю по ⁹⁰Sr $1 \times 10^7 \text{ Кі/дм}^3$ ($3,7 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$) і дозою сорбенту 4 г/дм^3 досягнута ступінь очистки $\approx 80\%$, що в перерахунку на дозу 1 г/дм^3 складає 20%.

В наших дослідженнях по очистці іншої модельної води з активністю по ⁹⁰Sr $5,5 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ при дозуванні модифікованого карбонатом натрію бентоніту 1 г/дм^3 ступінь очистки складає лише 22,5% при тривалості сорбційного процесу очистки (сорбція і освітлення) не менше 2 год.

Таким чином, застосування бентоніту не забезпечує високого ступеню очистки води, а крім того, сорбційний процес очистки води характеризується досить великою тривалістю за рахунок уповільненої стадії освітлення.

Найбільш близьким до винаходу за технічною сутністю і досягнутим ефектом є сорбент для очистки води від радіостронцію - природний клиноптилоліт [3]. Ступінь очистки води від радіостронцію за даними авторів не перевищує 25% при дозі сорбенту 1 г/дм^3 .

(13) C2

(11) 77686

(19) UA

Згідно з нашими дослідженнями при очищенні модельної води активністю по ^{90}Sr $5,5 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ з використанням клинотиліоліту дозою 1 г/дм^3 досягається ступінь очистки від радіостронцію 25% (табл., приклад 6). Слід відмітити, що даний сорбент для вилучення радіонуклідів стронцію має уповільнену, порівняно з глинистими мінералами, кінетику сорбції, що потребує довготривалого встановлення сорбційної рівноваги, не дивлячись на те, що процес освітлення протікає значно швидше. Тривалість сорбційної очистки з використанням клинотиліоліту становить 2-2,2 год.

Основними недоліками відомого сорбенту [3] є низький ступінь очистки і значна тривалість сорбційного процесу.

Таким чином, відомі сорбенти вимагають удосконалення в напрямку підвищення їх сорбційної здатності при очищенні води від радіостронцію.

В основу винаходу поставлено завдання розробки сорбенту на основі клинотиліоліту шляхом комбінування клинотиліоліту з модифікованим карбонатом натрію бентонітом при оптимальному співвідношенні компонентів, що забезпечило б підвищення його сорбційної здатності і, відповідно, ступеню очистки води від радіостронцію, а також технологічну перевагу - скорочення тривалості сорбційного процесу очистки води.

Для вирішення поставленого завдання запропоновано сорбент для очистки води від радіостронцію на основі клинотиліоліту, який, згідно з винаходом, містить бентоніт, модифікований карбонатом натрію, і компоненти беруть при наступному співвідношенні, мас. %:

клинотиліоліт	86-94;
модифікований бентоніт	6-14.

Нами встановлено, що наявність в сорбенті двох компонентів (клинотиліоліту і модифікованого бентоніту) при заявленому масовому співвідношенні створює сприятливі умови, при яких реалізується підвищений ступінь очистки води від радіостронцію. Як ми вважаємо, високий ефект очистки досягається за рахунок наявності тонкодисперсного модифікованого бентоніту, який сприяє ізоморфному заміщенню іонів кальцію на іони стронцію в кристалічній структурі клинотиліоліту. Досягнений ефект не є сумарним результатом використання даних сорбентів при заявленому співвідношенні, а є наслідком, очевидно, формування ефективною композиційної сорбційної системи. Так, при очищенні радіоактивно забрудненої води з використанням в якості сорбенту - бентоніту, досягається ступінь очистки на рівні 22,5%, при використанні клинотиліоліту - ступінь очистки складає 25%, а сорбенту, що заявлено, в аналогічних умовах дозволяє досягнути ступеня очистки від 56 до 65%. Використання сорбенту, що заявляється, також забезпечує зменшення тривалості встановлення сорбційної рівноваги та седиментаційного осадження.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак сорбенту для очистки води від радіостронцію є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - підвищення ступеню очистки води від Sr до 56-

65% при тривалості сорбційного процесу 0,5-0,75 год.

Для приготування сорбенту використовують:

- клинотиліоліт природний молотий (ТУ У 05792908.002-97);

- бентонітову глину, модифіковану карбонатом натрію (ТУ У 14.2-20294989-001-2001).

Сорбент в лабораторних і промислових умовах готують шляхом ретельного перемішування тонкодисперсних компонентів (фракція $< 0,063 \text{ мм}$), наприклад, в двовалкових змішувачах.

Для визначення сорбційної здатності сорбенту по радіостронцію, яку характеризували ступенем очистки (СО), готували модельний розчин на основі дистильованої води, в яку вносили радіонуклід ^{90}Sr для отримання активності $5,5 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$. Достатньо високий рівень радіоактивності в досліджуваній модельній воді створювали для зменшення похибки вимірювання при аналізі отриманих результатів. Активність ^{90}Sr у вихідній та очищеній воді визначали радіометрично з використанням бета-радіометра КРК-1-01А. В 100 см^3 модельного розчину вносили $0,1 \text{ г}$ тонкодисперсного сорбенту і протягом 5 хв. інтенсивно перемішували на струшувачі. Далі суспензію залишали для встановлення сорбційної рівноваги та освітлення на 0,5-0,75 год. Такий режим обробки води зумовлений необхідністю більш повного протікання сорбційних процесів, що забезпечує при цьому кращу її очистку від радіостронцію.

В освітленій, відібраній декантацією, воді визначали рівень радіоактивності ^{90}Sr по кількості імпульсів аліквоти за 1000с після встановлення радіоактивної рівноваги ^{90}Sr - ^{90}Y через 18 діб. Отриману кількість імпульсів аліквотної проби після вимірювання перераховували в Бк/дм^3 . Похибка вимірювання активності проби складала не більше 1%. Ступінь очистки (СО) від радіостронцію розраховували за формулою:

$$\text{СО} = \frac{A_{\text{вих}} - A_{\text{рівн}}}{A_{\text{вих}}} \cdot 100\%$$

де: $A_{\text{вих}}$ та $A_{\text{рівн}}$ - активність у вихідній та очищеній воді відповідно, Бк/дм^3 .

Приклад реалізації за винаходом

В лабораторний двовалковий змішувач завантажували 100 г модифікованого бентоніту і 900 г клинотиліоліту, ретельно перемішували для рівномірного розподілу компонентів в суміші. Одержали сорбент при такому масовому співвідношенні компонентів, мас. %:

клинотиліоліт	90;
модифікований бентоніт	10.

В 100 см^3 модельної води з активністю $5,5 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ вносили $0,1 \text{ г}$ приготовленого тонкодисперсного сорбенту і протягом 5 хв. інтенсивно перемішували. Після освітлення води протягом 0,5 год. відбирали пробу очищеної води і визначали рівень її активності. Ступінь очистки води від радіостронцію (СО) складає 65% (табл., приклад 2).

$$\text{СО} = \frac{5,50 - 1,93}{5,50} \cdot 100\% = 65\%$$

З метою визначення ефективності запропонованого сорбенту були отримані сорбенти з різним співвідношенням вихідних компонентів, як у заявленому діапазоні, так і за його межами.

Встановлено, що кількісний та якісний склад сорбенту вибрано з умов, які забезпечують глибоку очистку води від радіоізотопу Sr при скороченні тривалості сорбційного процесу (табл., приклади 1-3).

При позамежному збільшенні співвідношення клиноптилоліт - модифікований бентоніт в сорбенті, наприклад, мас. %:

клиноптилоліт	96;
модифікований бентоніт	4,

тобто при зменшенні вмісту в сорбенті бентоніту, спостерігається суттєве зменшення ступеню очистки води від радіостронцію і збільшення тривалості сорбційного процесу (табл., приклад 4).

При позамежному зменшенні співвідношення клиноптилоліт - модифікований бентоніт в сорбенті, наприклад, мас. %:

клиноптилоліт	84;
модифікований бентоніт	64,

тобто при зменшенні вмісту в сорбенті клиноптилоліту, ступінь очистки при цьому значно зменшується (табл., приклад 5). Крім того, сорбент технологічно не зручний для використання через довготривале осадження глинистого компоненту в збільшеній дозі.

Таблиця

Активність вихідної води по ^{90}Sr $5,5 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$

№ прикладу	Співвідношення компонентів в сорбенті, мас. %		Арівн води, Бк/дм ³	Ступінь очищення, %	Тривалість сорбційного процесу, год.
	клиноптилоліт	модифікований бентоніт			
За винаходом					
1	86	14		60,0	0,50
2	90	10		65,0	0,50
3	94	6		56,0	0,75
Позамежні значення					
4	96	4		33,0	1,75
5	84	16		37,0	2,50
За відомим способом [3]					
6	100	-		25,0	2,00

Переваги запропонованого сорбенту для очистки вод від ^{90}Sr , в порівнянні з відомим полягають в наступному:

- заявлений сорбент дозволяє підвищити ступінь очистки води від ^{90}Sr з 25% до 56-65%, тобто більш ніж в 2 рази, що дуже важливо при очистці природних низькоактивних вод, забруднених ^{90}Sr ;

- збільшення дози в 3-4 рази дозволяє практично повністю очистити радіоактивно-забруднену воду від радіостронцію до норм ДКБ і значно нижче, в той час як при використанні відомих сорбентів (монтморилоніту та клиноптилоліту) для досягнення такого ефекту очистки необхідно дозу сорбентів підвищувати в десятки разів, що технологічно не раціонально;

- заявлений сорбент дозволяє скоротити технологічний процес сорбційної очистки за рахунок підвищення кінетики сорбції і проходження седиментаційного осадження з 2,0-2,2 год. до 0,5-0,75 год., тобто, процес очистки скорочується май-

же в 2 рази, що дуже важливо при очистці величезних об'ємів природних радіоактивно забруднених вод.

Запропонований сорбент простий в реалізації, не потребує значних витрат та складного дорогого обладнання для його отримання, відзначається технологічністю, можливістю очистки великих об'ємів радіоактивно забруднених вод від радіонуклідів стронцію та підвищеним ступенем очистки води від радіостронцію.

Джерела інформації

1. Кузнецов Ю.В., Щететковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. - М.: Атомиздат, 1974. - С.91.

2. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Косоруков А.А. и др. // Химия и технол. воды. - 1991. - т.13. - №11. - С.1025-1029.

3. Градев Г.Д., Голубцов И.В., Миламов М.В. Сорбция стронция на кальциевом клиноптилолите// Природные цеолиты. - Тбилиси: Мецниереба, 1979. - С.135-141.