



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77609 (13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

C02F 1/58

G21F 9/04

G21F 9/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД РАДІОНУКЛІДІВ СТРОНЦІЮ

1

(21) a200509334

(22) 04.10.2005

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Корнілович Борис Юрійович, Тимошенко Тетяна Григорівна, Пшинко Галина Миколаївна, Терліковський Євгеній Васильович

(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 47012 A, 17.06.2002

RU 2256965 C2, 20.07.2005

US 5685993 A, 11.11.1997

2

Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Терещенко О. М. Извлечение изотопов ^{90}Sr из водных растворов ферритным методом. Докл. Международная научно-практическая конференция "Вода: проблемы и решения", 2002. Вопр. химии и хим. технол. 2002, № 5, с. 260-263

(57) Спосіб очистки води від радіонуклідів стронцію, що включає обробку води сумішшю солей Fe(II) і Fe(III) та подальше осадження їх лугом, який відрізняється тим, що використовують суміш солей заліза з масовим співвідношенням іонів Fe(II) і Fe(III) , рівним (6-4):1, відповідно, при їх сумарній дозі 140-170 мг/дм³.

Винахід відноситься до області обробки промислових стічних вод, зокрема, до хімічної обробки шляхом осадження токсичних забруднювачів в стійкій твердій фазі, і може бути використаний для очистки радіоактивне забруднених поверхневих вод.

Відомий спосіб очистки води від стронцію-90 з використанням гідроксидів заліза [Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусев А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. - М.: Атомиздат, 1974 - 360 с., с. 104] [1]. Водопровідну воду з внесеною міткою ^{90}Sr обробляли сульфатом заліза (II) і додаванням луку встановлювали рН 10. Доза коагулянта складала 100 мг/дм³. Досягнута ступінь очистки модельної води від ^{90}Sr - 28%.

Недоліком відомого способу [1] є низька ефективність очистки води від радіостронцію та великий об'єм обводненого осаду, що утворюється при коагуляції, який, крім того, важко відокремлювати від очищеної води.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб очистки води від радіостронцію [Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з

магнітними властивостями. - Київ - 2003. - 264 с., с. 134-135] [2]. Суть способу полягає в наступному: забруднену радіонуклідами стронцію-90 воду з вихідною активністю 20-150 Бк/дм³ обробляли сумішшю солей Fe(II) і Fe(III) (FeSO_4 та FeCl_3) при масовому співвідношенні іонів заліза 1:2, відповідно, та сумарній їх дозі 1,5 г/дм³ з подальшим осадженням лугом (NaOH) при рН=9.

Ступінь очистки води складає 30%. Це обумовлено тим, як ми вважаємо, достатньо великою сумарною дозою заліза, що сприяє швидкому, практичному миттєвому утворенню кристалічного осаду фериту з недостатньо розвиненою поверхнею. Слід відмітити, що утворення осаду з магнітними властивостями значно спрощує його відокремлення від очищеної води.

Для визначення ефективності очистки води від радіонуклідів стронцію відомим способом [2] нами були проведені досліді з модельною водою (водопровідна вода з активністю за ^{90}Sr 100 Бк/дм³) за приведеною технологією. Одержано ступінь очистки 32%, об'єм утвореного осаду становить 152 см³/дм³.

Основним недоліком відомого способу [2] є низька ефективність очистки води від радіонуклідів

(13) C2

(11) 77609

(19) UA

стронцію і достатньо великий об'єм радіоактивне забрудненого осаду, що підлягає подальшій обробці.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу очистки води від радіостронцію шляхом зміни співвідношення іонів $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ та їх сумарної дози, що забезпечило б високий ступінь очистки води від ^{90}Sr з одночасним формуванням феритного осаду невеликого об'єму та здешевлення процесу очистки, що особливо важливо при очищенні великих об'ємів вод.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб очистки води від радіонуклідів стронцію, що включає обробку води сумішшю солей Fe(II) і Fe(III) та подальше осадження їх лугом, в якому, згідно з винаходом, використовують суміш солей заліза з масовим співвідношенням іонів $\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$ рівним $(6 \pm 4):1$, відповідно, при їх сумарній дозі $(140 \pm 170) \text{ мг/дм}^3$.

Нами вперше показано, що при внесенні в радіоактивно забруднену воду суміші солей заліза при масовому співвідношенні іонів $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ та їх сумарній дозі, що заявляються, створюються умови ефективного поглинання радіонуклідів ^{90}Sr об'ємним високодисперсним осадом гідроксидів заліза з подальшим формуванням стійкої кристалічної фази фериту з іммобілізованим ^{90}Sr . Підтвердженням того, що утворений осад з магнітними властивостями є феритом - Fe_3O_4 , є дані рентгенографічного аналізу: на рентгенограмі спостерігаються найбільш характерні смуги відбиття в області $20-75^\circ$, що характерні для фериту, який можна ідентифікувати по найбільш інтенсивному дифракційному відбитті з міжплощинною відстанню $2,532 \text{ \AA}$, і менш інтенсивних $-2,977 (2,969) \text{ \AA}$; $2,098 \text{ \AA}$ [Картотека ASTM. Powder Diffraction File: Alphabetical Index Inorganic Compounds. 1977 / - International Centre for Diffraction Data. - 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 U.S.A.].

Реалізація даного процесу забезпечує високий ступінь очистки води та формування кристалічного компактного осаду з магнітними властивостями, що дозволяє легко відокремлювати його від очищеної води.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу очистки води від радіонуклідів стронцію, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпеченого винаходом технічного результату - підвищення ступеню очистки води від ^{90}Sr до 73-80% при утворенні мінімальних об'ємів осадів, що легко відокремлюються від очищеної води. Крім того, запропонована технологія за рахунок зниження дози залізного реагенту значно здешевлює обробку великих об'ємів радіоактивно забруднених вод.

Спосіб реалізується наступним чином.

Очищенню підлягають радіоактивно забруднені води з середнім та низьким рівнями активності, наприклад, модельний водний розчин з активністю за ^{90}Sr 100 Бк/дм^3 .

В 250 см^3 модельної водопровідної води з внесеною міткою ^{90}Sr вносять $3,06-1,36 \text{ см}^3$ розчину FeSO_4 і $0,43-0,34 \text{ см}^3$ розчину FeCl_3 з вихідною концентрацією 10 г/дм^3 . При цьому співвідношення іонів заліза(II) і заліза(III) складає $(7 \pm 4):1$,

відповідно, сумарна доза іонів заліза знаходиться в межах $1407 \pm 170 \text{ мг/дм}^3$. Розчин інтенсивно перемішують і обробляють лугом (NaOH) до $\text{pH}=9,5-10,5$. Через 10-15 хв. завершується процес очистки води з одночасним формуванням компактного кристалічного феритного осаду (магнетиту).

Відокремлення отриманого осаду можливе методом відстоювання за рахунок швидкої седиментації невеликого за об'ємом осаду. Більш ефективно відокремлення осаду можна здійснювати пропусканням суспензії через магнітний фільтр. Одержаний об'єм вологого осаду в см визначають в перерахунку на 1 дм^3 очищеної води.

В очищеній, відібраній і висушеній аліквоті води визначають питому радіоактивність, обумовлену ^{90}Sr за кількістю імпульсів за 1000 с після встановлення радіоактивної рівноваги $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ через 18 діб з використанням бета-радіометра КРК1-01 А. За калібрувальним графіком, побудованим з використанням зразкових радіоактивних розчинів, знаходять питому радіоактивність розчинів, Бк/дм^3 . Похибка вимірювання активності проби складала не більше 1%. Ступінь очистки (СО) від радіостронцію розраховують 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 ^{90}Sr сухого залишку однакової аліквоти вихідної та очищеної води, Бк/дм^3 , відповідно.

Для здійснення способу використовують:

- залізо(II) сірчаноокисле (ГОСТ 4148-78);
- залізо(III) хлорид (ГОСТ 4147-74);
- натрій їдкий очищений (ГОСТ 11078-78);
- зразковий радіоактивний розчин ^{90}Sr .

Приклад реалізації за винаходом.

В 250 см^3 модельної води з вихідною активністю за ^{90}Sr 100 Бк/дм^3 (як мітку використовували зразковий радіоактивний розчин) вносили $3,125 \text{ см}^3$ FeSO_4 з вихідною концентрацією 10 г/дм^3 ($C_{\text{Fe(II)}}=125 \text{ мг/дм}^3$) і $0,625 \text{ см}^3$ FeCl_3 з вихідною концентрацією 10 г/дм^3 ($C_{\text{Fe(III)}}=25 \text{ мг/дм}^3$), при цьому співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III) складало 5:1. Сумарна доза іонів заліза становила 150 мг/дм^3 . Далі розчин інтенсивно перемішували і добавляли розчин лугу до встановлення pH 10. Через 10 хв. розчин відокремлювали від осаду, наприклад, декантацією і відбирали 5 мл аліквоти. Пробу висушували і через 18 діб визначали питому радіоактивність на бета-радіометрі КРК 1-01 А очищеної проби води ($A_{\text{рівн.}}$), яка дорівнювала 20 Бк/дм^3 . Ступінь очистки (СО) від радіостронцію розраховували за формулою:

$$\text{СО} = \frac{100 - 20}{100} \cdot 100(\%) = 80(\%)$$

Об'єм утвореного осаду складав $2,6 \text{ см}^3$, що в перерахунку на 1 дм^3 очищеної води становить $10,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Дані приведені в таблиці, приклад 5.

Аналогічно прикладу реалізації за винаходом були проведені досліді по очищенню радіоактивно забрудненої води при різному масовому співвідношенні іонів Fe(II) і Fe(III) та різній сумарній дозі іонів заліза як у заявленому

діапазоні, так і при позамежних значеннях. Отримані результати представлені в таблиці (приклади 1-13).

Встановлено, що заявлені масові співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III) (6÷4):1 та сумарний вміст іонів заліза при обробці радіоактивно забрудненої води - 140÷170 мг/дм³ вибрані з умов, які забезпечують високий ступінь очистки (таблиця, приклади 1-11) та утворення малого об'єму осаду фериту.

Позамежне збільшення співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III), наприклад, 7:1, тобто, збільшення дози іонів Fe(II) при збереженні сумарної дози іонів заліза забезпечує досягнутий в оптимальних умовах ступінь очистки води від радіостронцію, але спричиняє збільшення об'єму осаду, як ми вважаємо, за рахунок зменшення його кристалічності (таблиця, приклад 12).

Позамежне зменшення співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III), наприклад, 3:1, тобто, зменшення дози іонів Fe(II) призводить до переважання процесів коагуляції, а не феритизації, що спричиняє зниження ефективності очистки води, утворення більшого об'єму обводненого аморфного осаду, який значно важче відокремлюється від очищеної води (таблиця, приклад 13).

Позамежне зменшення сумарного вмісту іонів заліза при збереженні заявленого співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III), наприклад, до 130 мг/дм³ спричиняє значне зменшення ступеню очистки води і утворення об'ємного аморфного осаду, так як не досягаються умови утворення фериту через повне окислення Fe(II)→Fe(III) розчиненням киснем повітря в лужному середовищі [Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький Аналітична хімія, Київ: Вища школа, 1982 с. 175, 543 с.] (таблиця, приклад 14).

Позамежне підвищення сумарного вмісту заліза, наприклад, до 180 мг/дм³ забезпечує досягнутий ступінь очистки води від радіостронцію, але призводить до збільшення об'єму осаду, а також до зайвих витрат хімічних реагентів, що економічно та екологічно недоцільно (таблиця, приклад 15).

Переваги запропонованого способу очистки радіоактивно забруднених вод від ⁹⁰Sr в порівнянні з відомим [2] полягають в наступному:

- заявлений спосіб дозволяє підвищити ступінь очистки води від проблемного для вилучення та одного з найбільш токсичних радіонуклідів ⁹⁰Sr з 32% до 73-80%, тобто в 2,3-2,5 рази;

- реалізація заявленого способу призводить до утворення феритного осаду значно меншого об'єму, який зменшується з 152 см³/дм³ до 8÷13 см³/дм³, тобто в 19-12 разів;

- заявлений спосіб значно дешевший і простіший в технологічному відношенні, що дозволяє ефективно використовувати його для переробки великих об'ємів рідких радіоактивних відходів середнього та низького рівнів активності, які складають понад 95% накопиченої активності рідких радіоактивних відходів;

- заявленим способом досягається більш висока ефективність очистки води від радіостронцію при менших витратах солей заліза, що значно здешевлює технологію очистки і робить її економічно доцільною.

При реалізації заявленого способу використовуються дешеві, легкодоступні солі заліза, утворюється кристалічний осад з магнітними властивостями, технологія відокремлення якого надзвичайно проста.

Таблиця

№ п/п	Співвідношення Fe(II)/Fe(III)	Сумарний вміст іонів заліза, мг/дм ³	Ступінь очистки від ⁹⁰ Sr, %	Об'єм осаду см ³ /дм ³
За винаходом				
1	6:1	140	79,6	8,8
2	5:1	140	79,4	10,4
3	4:1	140	73,0	13,0
4	6:1	150	79,6	8,0
5	5:1	150	80,0	7,7
6	4:1	150	79,5	9,4
7	6:1	160	78,8	11,2
8	5:1	160	79,7	10,4
9	4:1	160	80,0	9,8
10	5:1	170	79,8	11,3
11	4:1	170	80,0	10,9
Позамежні значення				
12	7:1	150	79,5	17,0
13	3:1	150	50,4	48,6
14	5:1	130	48,9	52,0
15	5:1	180	78,9	20,1
За способом [2]				
16	1:2	1500	32,0	152,0

