



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77610 (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 ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД РАДІОНУКЛІДІВ СТРОНЦІУ

1

(21) а200510068

(22) 25.10.2005

(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

Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Терещенко О. М. Извлечение изотопов ^{90}Sr из водных растворов ферритным методом. Докл. Международная науч-

2

но-практическая конференция "Вода: проблемы и решения", 2002. Вопр. химии и хим. технол. 2002, № 5, с. 260-263

RU 2081846 C1, 20.06.1997

RU 2256965 C2, 20.07.2005

RU 2032626 C1, 10.04.1995

US 2005/0199553 A1, 15.09.2005

(57) Спосіб очистки води від радіонуклідів стронцію, що включає обробку води сумішшю солей Fe(II) і Fe(III) при рН 9,5-10,5, який відрізняється тим, що попередньо воду обробляють клиноптилолітом, модифікованим лугом при масовому співвідношенні луг:клиноптилоліт, рівному 1:(4-6), відповідно.

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 радіоактивного забруднених поверхневих вод.

Відомий спосіб очистки води від стронцію-90 з використанням солей заліза [Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання вискодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. -Київ - 2003. - 264 с., с.134-135] [1]. 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, 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.

Недоліком відомого способу [1] є низька ефективність очистки води від радіостронцію.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб очистки води від радіостронцію [Заявка на патент України № а 2005 09334, МПК 7 C02F1/00, G21F9/16, дата подання 04.10.2005] [2]. Суть способу полягає в наступному: в 250 см³ модельної води з вихідною активністю за ^{90}Sr 100 Бк/дм³ (як мітку використовували зразковий радіоактивний розчин) вносили розчини FeSO_4 і FeCl_3 з вихідною концентрацією 10 г/дм³ при масовому співвідношенні іонів Fe(II) і Fe(III) (6-4) : 1, відповідно, та їх сумарній дозі (140-170) мг/дм³. Далі розчин інтенсивно перемішували і добавляли розчин лугу до встановлення рН 9,5-10,5. Через 10-15 хв. розчин відокремлювали від осаду, наприклад, декантацією і аналізували на залишковий вміст ^{90}Sr . Спосіб забезпечує ступінь очистки води 73-80 %. Об'єм утвореного осаду в перерахунок на 1 дм³ очищеної води складає 7,7 -13,0 см³/дм³.

Основним недоліком відомого способу [2] є

(13) C2

(11) 77610

(19) UA

недостатньо високий ступінь очистки води від радіонуклідів стронцію.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу очистки води від радіостронцію застосуванням нового реагенту - модифікованого лугом алюмосилікату - та зміною порядку введення реагентів, що забезпечило б досягнення високого ступеня очистки води від ^{90}Sr до норм ГДК - 2 Бк/дм³ [Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді. (ДР-97) Державні гігієнічні нормативи. - К.: 1997. - 8 с.] [3] з одночасним формуванням композиційного осаду з магнітними властивостями невеликого об'єму, 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) при рН 9,5-10,5, в якому, згідно з винаходом, попередньо воду обробляють клинотилітом, модифікованим лугом, при масовому співвідношенні луг:клинотиліт 1:(4-6), відповідно.

Нами встановлено, що при введенні у забруднену ^{90}Sr воду модифікованого лугом алюмосилікату (клинотиліту) при співвідношеннях компонентів, що заявляються, протікає швидкий ефективний процес поглинання радіонуклідів стронцію, а наступна обробка води сумішшю солей заліза призводить, як ми вважаємо, до формування на дисперсному алюмосилікатному носіїв кристалічної фази фериту при рН 9,5 - 10,5 з іммобілізованим ^{90}Sr . Такий порядок введення реагентів забезпечує глибоку (до норм ГДК [3]) очистку води та формування кристалічного композиційного 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 забезпечуваного винаходом технічного результату - підвищення ступеню очистки води від ^{90}Sr до 98-99,6 % при утворенні незначних об'ємів осадів, що легко відокремлюються від очищеної води.

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/дм³.

Для одержання модифікованого лугом клинотиліту (МК) здійснюють обробку порошку клинотиліту 0,1 N (4,0 г/дм³) розчином NaOH при масових співвідношеннях луг (в перерахунку на суху речовину): клинотиліт 1:(4 -6), відповідно.

В 250 см³ модельної водопровідної води з внесеною міткою ^{90}Sr вносять 0,1-0,6 г МК і інтенсивно перемішують протягом 10-15 хв. Потім в суспензії вносять розчини, приготовлені із суміші FeSO₄ і FeCl₃ з вихідною концентрацією 10 г/дм³ за іонами заліза - 3,06-1,36 см³ та 0,43-0,34 см³, відповідно. При цьому масове співвідношення іонів Fe (II) і Fe(III) складає (6-4): 1, відповідно, а сумарна доза іонів заліза знаходиться в межах

140-170 мг/дм³. Введення модифікованого лугом клинотиліту із співвідношенням компонентів, що заявляється, забезпечує створення лужного середовища у забрудненій воді з необхідним для процесу феритизації значенням рН 9,5-10,5. Значення рН визначають на рН-метрі „Іономер универсальный ЭВ-74" з використанням скляного електроду „ЭСЛ-43-07".

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 здійснюють пропусканням суспензії через магнітний фільтр.

У відібраній і висушеній аликвоті очищеної води визначають питому радіоактивність, обумовлену ^{90}Sr , за кількістю імпульсів за 1000 с після встановлення радіоактивної рівноваги ^{90}Sr - ^{90}Y через 18 діб з використанням бета-радіометра КРК1-01А. За калібрувальним графіком, побудованим з використанням зразкових радіоактивних розчинів, знаходять питому радіоактивність розчинів, Бк/дм³. Похибка вимірювання активності проби складає 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 аликвоти вихідної та очищеної води, Бк/дм³, відповідно.

Магнітні властивості одержаного осаду оцінюють за допомогою постійного магніту, як зразок порівняння використовують ферит, отриманий згідно [1, с. 58-69]. Об'єм утвореного осаду визначають в см³/дм³ води. Для здійснення способу використовують:

- залізо(II) сірчаноокисле (ГОСТ 4148-78);
- залізо(III) хлорид (ГОСТ 4147-74);
- натрій їдкий очищений (ГОСТ 11078-78);
- клинотиліт природний молотий (ТУ У 05792908.002 - 97);
- зразковий радіоактивний розчин ^{90}Sr .

Приклад реалізації за винаходом

Готують клинотиліт, модифікований лугом. Для цього беруть 200

мг порошку клинотиліту і обробляють 10 см³ 0,1 N розчину NaOH (40 мг NaOH в перерахунку на суху речовину) і одержують МК з масовим співвідношенням луг (в перерахунку на суху речовину):клинотиліт, рівним 1:5.

В 250 см³ модельної води з вихідною активністю за ^{90}Sr 100 Бк/дм³ (як мітку використовують зразковий радіоактивний розчин) вносять одержаний МК і інтенсивно перемішують протягом 15 хв. Потім в суспензію вносять розчин суміші солей заліза, приготовлений із 3,125 см³ FeSO₄ з вихідною концентрацією 10 г/дм³ і 0,625 см³ FeCl₃ з вихідною концентрацією також 10 г/дм³. При цьому співвідношення іонів Fe(II) і Fe(III) складає 5:1, сумарна доза іонів заліза становить 150 мг/дм³ (Fe(II) -125 мг/дм³ і Fe(III) - 25 мг/дм³) і значення рН середовища складає 10,0. Через 10 хв. очищену воду відокремлюють від осаду декантацією і

відбирають 5 см³ аликвоти. Пробу висушують і через 18 діб визначають питому радіоактивність на бета - радіометрі КРК 1-01 А очищеної проби води ($A_{\text{ривн}}$), яка дорівнює 1,2 Бк/дм³. Ступінь очистки (СО) від радіостронцію розраховують за формулою:

$$\text{СО} = \frac{100 - 1,2}{100} \cdot 100(\%) = 99,8\%$$

Після відокремлення очищеної води одержують кристалічний осад з магнітними властивостями, об'єм якого в перерахунку на 1 дм³ очищеної води складає 10 см³. Дані приведені в таблиці, приклад 5.

Аналогічно прикладу реалізації за винаходом були проведені досліді по очищенню радіоактивно забрудненої ⁹⁰Sr води при використанні модифікованого лугом клиноптилоліту з різним масовим співвідношенням луку і клиноптилоліту при різних значеннях рН середовища, як у заявленому діапазоні, так і при позамежних значеннях. Отримані результати представлені в таблиці (приклади 1-13).

Встановлено, що при введенні в забруднену ⁹⁰Sr воду модифікованого лугом клиноптилоліту із співвідношенням, що заявляється, луг:клиноптилоліт 1: (4-6) в дозах, які забезпечують досягнення рН 9,5-10,5 після введення солей заліза, створюються оптимальні умови одержання очищеної води з рівнем активності на рівні ГДК і нижче з формуванням компактного кристалічного осаду з магнітними властивостями (таблиця, приклади 1-9).

Позамежне збільшення співвідношення луг:клиноптилоліт, наприклад до 1:3, призводить до збільшення в модифікованому клиноптилоліті вмісту луку, що в умовах проведення процесу очистки води від радіонуклідів стронцію (доза МК=0,067 г/дм³, значення рН =10,5) спричиняє зменшення ступеню очистки за рахунок зниження вмісту клиноптилоліту, як ефективного сорбенту стронцію-90 з води в лужному середовищі з утворенням незначного об'єму осаду з магнітними властивостями (таблиця, приклад 10).

Використання модифікованого клиноптилоліту з позамежним співвідношенням луг:клиноптилоліт, також 1:3, але із збільшеною його дозою, призво-

дить до значного покращення очищення води (СО=98,9 %) з утворенням магнітного осаду невеликого об'єму, однак при цьому суттєво збільшується значення рН очищеної води, а зайві витрати луку економічно недоцільні (таблиця, приклад 11).

При позамежному зменшенні співвідношення луг:клиноптилоліт, наприклад до 1:7, тобто, при підвищенні в МК вмісту клиноптилоліту при проведенні процесу очистки (доза МК = 0,40 г/дм³, значення рН зберігається на рівні 9,5) досягається високий ступінь очистки, однак утворений осад втрачає магнітні властивості, має збільшений об'єм, що суттєво ускладнює технологію його відокремлення від очищеної води (таблиця, приклад 12).

Використання такого ж співвідношення компонентів у МК, але з меншою його дозою (доза МК=0,13 г/дм³), призводить до значного зниження рН і в умовах проведення процесу очистки знижується ступінь очистки і утворюється немагнітний осад значного об'єму, який технологічно важко відокремити (таблиця, приклад 13).

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

- спосіб, що заявляється, дозволяє підвищити ступінь очистки води від проблемного для вилучення та одного з найбільш токсичних радіонуклідів ⁹⁰Sr з 80 % до 98-99,6 %, тобто, на 18 - 19,6 %. Досягнутий ступінь очистки забезпечує отримання води з вмістом радіонукліду стронцію на рівні ГДК (2 Бк/дм³ [3]) і нижче навіть при його достатньо високій вихідній активності -100Бк/дм³;

- реалізація способу, що заявляється, призводить до утворення композиційного осаду з магнітними властивостями і невеликим об'ємом (9,2 - 12,1 см³/дм³), практично не збільшеним в порівнянні з об'ємом осаду за способом [2];

При реалізації заявленого способу використовуються дешевий клиноптилоліт, легкодоступні солі заліза та луг, утворюється композиційний осад невеликого об'єму з магнітними властивостями, технологія відокремлення якого надзвичайно проста.

Таблиця

№ п/п	Умови очистки води від ⁹⁰ Sr					Показники очистки води від ⁹⁰ Sr		
	Модифікований клиноптилоліт			Солі заліза		Ступінь очистки, %	Об'єм осаду, см ³ /дм	Наявність магнітних властиво- стей.
	Співвідношенн я луг: клиноптилоліт	pH	Доза МК, г/дм ³	Співвідношен ня Fe(II)/ Fe(III)	Σ вміст іонів Fe, мг/дм ³			
За винаходом								
1	1:4	10,5	0,13	6:1	140	98,0	9,2	+
2	1:5	10,0	0,24	6:1	140	98,5	9,5	+
3	1:6	9,5	0,35	6:1	140	99,0	9,7	+
4	1:4	10,5	0,13	5:1	150	98,4	9,8	+
5	1:5	10,0	0,24	5:1	150	98,8	10,0	+
6	1:6	9,5	0,35	5:1	150	99,3	11,4	+
7	1:4	10,5	0,13	4:1	170	98,5	10,2	+
8	1:5	10,0	0,24	4:1	170	99,0	11,7	+
9	1:6	9,5	0,35	4:1	170	99,6	12,1	+
Поза межні значення								
10	1:3	10,5	0,07	5:1	150	89,0	9,5	+
11	1:3	11,2	0,40	5:1	150	98,9	14,2	+
12	1:7	9,5	0,34	5:1	150	99,7	33,2	-
13	1:7	7,5	0,11	5:1	150	66,2	43,2	-
За способом [2]								
14	-	10,0	-	5 : 1	150	80,0	7,7	+