

Создание сорбента и фильтров на его основе для поглощения радионуклидов цезия-137 из питьевой воды

© 2010. В. Ф. Олонцев¹, д.т.н., профессор, Е. А. Сазонова², к.х.н., нач. отдела, Е. А. Фарберова², к.х.н., доцент, В. В. Олонцев³, к.м.н., доцент,

¹Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО ПГТУ,

²Пермский институт железнодорожного транспорта,

³Саратовский военно-медицинский институт,

e-mail: urgups@pochta.ru

При создании высокоэффективного, селективного к ионам цезия сорбента для очистки воды в качестве основы выбраны активные угли, а в качестве активного компонента – ферроцианид меди. Разработана технология получения нового сорбента, обладающего сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам цезия. Новый сорбент прошел испытания на соответствие требованиям ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая».

At creation of a highly effective absorbent that is selective to ions of cesium, for water cleaning on the basis of active carbons, with ferrocyanide copper as an active component. The technology of getting the new absorbent with adsorption properties in relation to cesium radionuclides is developed. The new absorbent has passed tests for conformity to requirements of GOST 2874-82 «Drinking Water».

Ключевые слова: активные угли, сорбция, радионуклиды, селективность

Key words: active carbons, absorption, radionuclide, selectivity

Необходимость очистки питьевой воды от ионов радиоактивного цезия-137 вызвана тем, что в ряде регионов, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС, в водоёмах, из которых поступает вода в водопроводную сеть, зафиксировано повышенное содержание ионов цезия-137.

Описана большая группа [1] природных сорбентов (вермикулит, различные глины, природные цеолиты и др.), способных сорбировать ионы цезия из воды. В работе [2] изучены процессы сорбции радионуклидов цезия-137 из природных вод на карбонатсодержащих минералах-доломитах и мергелистых породах, прошедших механохимическую и термохимическую обработку.

Однако эти сорбенты обладают целым рядом недостатков: небольшой ёмкостью катионного обмена, низкой эффективностью, замедленной скоростью обмена.

Использование активных углей для очистки воды от изотопов цезия-137 позволяет обеспечить лишь 40–77%-ную степень очистки [1].

Использование ферроцианидов тяжёлых металлов для извлечения ионов радиоактивного цезия из воды известно давно [3]. Предложены были методы сорбции цезия осадками ферроцианидов тяжёлых металлов (Ni, Zn, Cd, Fe и др.) как в статических условиях, так и в

динамических. Методы извлечения основаны на избирательной способности ферроцианидов двух и трехвалентных металлов захватывать из растворов тяжёлые щелочные металлы. Из всех щелочных металлов цезий обладает максимальной склонностью к внедрению в ферроцианидную решетку и потому легко вытесняет часть тяжёлого металла из простого ферроцианида, а также ионы натрия или калия из смешанных солей. Ионообменный процесс иногда сопровождается и молекулярной сорбцией.

В.В. Вольхин и сотрудники Пермского государственного технического университета [4] доказали, что смешанные ферроцианиды меди обладают исключительной селективностью по отношению к ионам цезия, за счет ионного обмена одновалентного катиона, входящего в состав смешанного ферроцианида, на ион цезия. В работе [5] с помощью рентгеноструктурного анализа подтверждено, что наряду с ионным обменом наблюдается и молекулярная сорбция соли цезия на ферроцианиде меди за счёт дефектной структуры последнего.

Еще в 1957 г. И.В. Тананаев обращал внимание на то, что реакции обмена катионов внешней сферы ферроцианидов протекают без перехода ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в раствор.

Таким образом, смешанные ферроцианиды меди, малорастворимые в воде, могут

стать незаменимыми сорбентами для очистки питьевой воды ввиду их высокой селективности по отношению к ионам цезия и отсутствия побочных выделений в очищенную воду.

Известно, что осадки ферроцианидов могут пептизироваться, в результате чего при их использовании для очистки воды в фильтрующих устройствах может нарастать гидравлическое сопротивление [3]. Использование носителя позволит исключить этот недостаток и достичь большей механической прочности сорбента.

Питьевая вода, поступающая через систему водоснабжения, как правило, может содержать такие примеси, как фенол, различные соединения хлора, пестициды и т. п. и нуждается в дополнительной очистке.

Активные угли, которые в последнее время широко используются для решения этой задачи, могут служить не только высокоэффективными сорбентами, но и носителями специализированных сорбентов, сохраняя при этом высокую адсорбционную способность в процессе доочистки питьевой воды.

Принимая во внимание все вышеизложенное, для создания высокоэффективного, селективного к ионам цезия сорбента (ФЦУ), предназначенного для очистки воды в качестве основы-носителя, были выбраны активные угли, а в качестве активного компонента – смешанный ферроцианид меди – калия.

В качестве носителя было исследовано два типа активных углей – на каменноугольной основе (АГ-ОВ) и древесной (БАУ-МФ), разрешённых Минздравом России для очистки питьевой воды.

Основная задача в процессе разработки сорбента состояла в том, что применяемые технологические приемы должны были обеспечить получение стабильного сорбента, активный компонент которого (смешанный ферроцианид меди – калия) прочно удерживается на поверхности активного угля.

Разработанная технология – нанесение ферроцианида меди на активированный уголь – обеспечивает получение сорбента, обладаю-

щего высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам цезия и устойчивостью при длительном контакте с водой.

Анализ водных вытяжек, полученных при обработке сорбента ФЦУ, показал, что ионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ практически в них отсутствуют (табл. 1).

Эти результаты подтверждают, что разработанный сорбент при обработке его водой не выделяет в последнюю побочных продуктов.

Принимая во внимание, что в литературе имеются указания на то, что ферроцианиды начинают разлагаться в слабощелочных средах при $pH > 8,5$ [3], нами была изучена устойчивость разрабатываемого сорбента ФЦУ в воде при максимально допустимых в питьевой воде значениях pH .

Для этой цели через колонку с параметрами $d_k = 0,8$ см и $h_k = 35$ см, содержащую 12 мл сорбента ФЦУ, пропускали воду при значении pH 8,57; 9,0; 9,3 со скоростью 8 колоночных объемов в час.

В фильтрате определяли содержание железа атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-30.

В результате проведённых исследований было показано, что сорбент ФЦУ устойчив в исследованном интервале pH в питьевой воде (табл. 2) [6]. Согласно ГОСТ 2874 - 82 pH питьевой воды допускается в интервале 6–9.

Сорбционные свойства сорбента ФЦУ по ионам радиоактивного цезия-137 изучали в условиях, близких к условиям эксплуатации сорбента в бытовых фильтрах.

Для создания заданной концентрации цезия-137 в водопроводной воде использовали раствор, меченный цезием-137. Для приготовления этого раствора использовали хлористый цезий, меченный цезием-137, без носителя в количестве 4 мл активностью 2,5 МКи с удельной активностью 63 МКи/мл в 1,9 н соляной кислоте. Этот препарат разбавляли водой, в которую добавляли в качестве носителя неактивный хлористый цезий из расчета 1 мг/дм³. Активность полученного раствора составляла $6,3 \cdot 10^{-7}$ Ки/дм³.

Таблица 1

Содержание ионов в водных вытяжках сорбента ФЦУ

№ п/п	Содержание Cu^{2+} , мг/дм ³	Содержание Fe^{2+} , мг/дм ³	Содержание $[Fe(CN)_6]^{4-}$, мг/дм ³
1	0,002	0,001	0,003
2	0,045	0	0
3	0,055	0	0
ГОСТ 2874-82	не более 1,0	не более 0,3	–

Таблица 2

Устойчивость сорбента ФЦУ при различных значениях pH воды

№ п/п	pH воды	Содержание железа, мг/дм ³
1	8,57	0,20
2	9,0	0,26
3	9,3	0,28
ГОСТ 2874-82	6 – 9	не более 0,3

Для определения содержания цезия-137 в воде использовали гамма-спектрометр на базе амплитудного анализатора марки АИ-1024-16 со сцинтилляционным колодецевым детектором венгерского производства марки NZ-138 со свинцовым домиком.

Испытания сорбентов проводили в стеклянных колонках с поперечным сечением 3 см².

Водопродонную воду, содержащую ионы цезия-137, из ёмкости подавали в колонки с помощью перестальгического насоса со скоростью 5 м/час.

Испытания сорбентов проводили в непрерывном потоке с периодическим определением содержания ионов цезия-137 в очищенной воде.

Длину слоя сорбента изменяли от 4 до 14 см. На рисунке представлена зависимость изменения коэффициента очистки воды от длины слоя сорбента при фиксированном ресурсе работы колонки (300 колоночных объемов). При длине слоя от 5 до 10 см наблюдается некоторая стабильность в процессе извлечения цезия-137 из воды (коэффициент очистки C_0/C_1 составляет 78–85). С увеличением длины слоя сорбента выше 10 см происходит дальнейшее увеличение величины C_0/C_1 .

При использовании сорбента ФЦУ в бытовых фильтрах для доочистки питьевой воды следует учитывать следующие условия:

1. Ресурс работы слоя сорбента ФЦУ, размещенного в фильтре, должен быть соизмерим с ресурсом работы фильтра в целом.

2. В процессе эксплуатации фильтра активность слоя сорбента ФЦУ, в результате накопления радиоизотопов цезия, не должна превышать допустимого уровня – $2 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг.

В результате проведенных исследований было показано, что слой сорбента ФЦУ может обеспечивать очистку более 3000 колоночных объёмов воды, содержащих цезий-137, активностью $10^{-8} - 10^{-9}$ Ки/дм³.

При этом уровень накопленной активности в слое сорбента не превышает $10^{-8} - 10^{-9}$ Ки/кг, т. е. отработанный сорбент не является

радиоактивным отходом и не подлежит специальному захоронению.

Следует обратить внимание на то, что содержание активных компонентов, нанесённых на уголь АГ-ОВ, значительно меньше, чем на активном угле БАУ-МФ при идентичных условиях нанесения. По-видимому, это связано с различным характером пористой структуры активных углей и природы их поверхности.

Активный уголь АГ-ОВ обладает значительно меньшим суммарным объемом пор, в связи с чем возникают трудности при получении на его основе сорбента ФЦУ. Поэтому сорбент ФЦУ и технология его изготовления созданы на основе активного угля БАУ-МФ, обладающего к тому же лучшими адсорбционными свойствами по очистке воды.

Сорбент ФЦУ был испытан на соответствие требованиям ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая», и была показана его высокая эффективность по органическим примесям и остаточному хлору в воде.

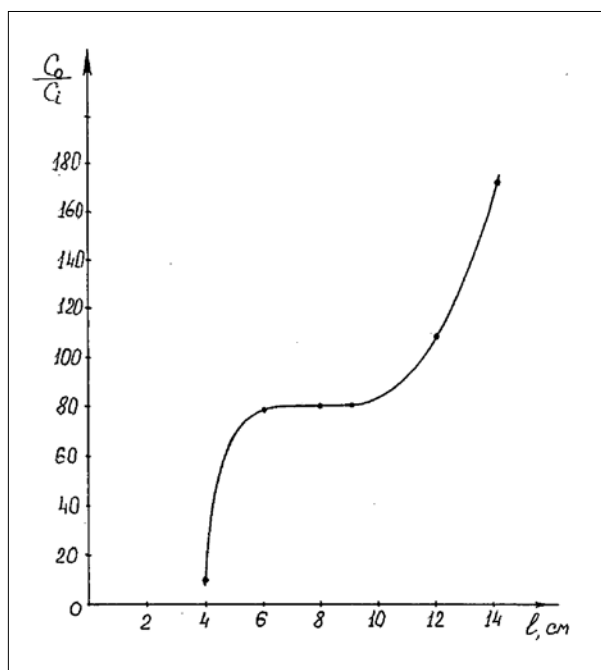


Рис. Зависимость коэффициента очистки воды от ионов цезия-137 от длины слоя сорбента $C_0 = 6,0 \cdot 10^{-7}$ Ки/дм³; $V = 5$ м/час

Таблица 3

Результаты испытаний сорбента ФЦУ по доочистке водопроводной (питьевой) воды

Проба воды	Окисляемость, мг/дм ³	Остаточный хлор, мг/дм ³	Галоген-содержащие, γ	Коли-индекс, число бактерий /дм ³
Водопроводная вода (контрольный опыт)	5,42	0,53	47	< 3
После сорбента ФЦУ	3,04	0,22	13	< 3

В таблице 3 приведены результаты испытания сорбента ФЦУ по доочистке питьевой воды с ресурсом работы более 3000 колоночных объёмов.

Сорбент ФЦУ обеспечивает снижение содержания в питьевой воде органических галогенсодержащих примесей, остаточного хлора более чем на 50% при практически уже отработанном ресурсе. Кроме того, в процессе его эксплуатации не наблюдается изменения в значении коли-индекса.

Получено разрешение Минздрава России на применение сорбента ФЦУ в практике водоподготовки.

С применением сорбента ФЦУ созданы эффективные бытовые и коллективные фильтры для доочистки питьевой воды от радионуклидов цезия с общим ресурсом работы 2500–3000 колоночных объёмов.

Бытовой фильтр «Сорбент» прошел испытания в областном Центре Госсанэпиднадзора г. Перми и разрешен к применению.

Литература

1. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
2. Корнилович Б.Ю., Спасенова Л.Н., Косорук А.А., Пшинко Г.Н., Масько А.П. Очистка вод от цезия-137 и стронция с использованием природных и активированных карбонатсодержащих материалов // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 1. С. 48–52.
3. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
4. Шульга Е.А., Вольхин В.В., Зильберман М.В. Ионнообменные свойства смешанных ферроцианидов ряда переходных металлов // Неорганические материалы. 1971. Т. VII. № 1. С. 77–81.
5. Зильберман М.В., Вольхин В.В. Структура смешанного ферроцианида меди и соответствующих ему продуктов молекулярной сорбции // Журнал структурной химии. 1971. Т. XII. № 4. С. 649–562.
6. ГОСТ 2874-82. Гигиенические требования и контроль за качеством воды.