

ФЛОТАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД РАДІОІЗОТОПІВ ЦЕЗІЮ-137 ПОЛІАМІНОФЕРОЦІАНІДНИМИ КОМПЛЕКСАМИ

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ТЕРЕЩЕНКО О. М., к.т.н., доц.; БОЖЕНКО О. М., асп.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Досліджено процеси очищення води від ізотопів цезію-137 методами напірної та електрофлотації. Установлено, що застосування поліамінофероціанідних комплексів ефективно дезактивує низькоактивні розчини, що містять радіоізотопи цезію-137. Показано, що досить високого ступеня очищення можна досягти за незначних концентрацій реагентів.

Ключові слова: поліамінофероціанідні комплекси, цезій-137, дезактивація низькоактивних розчинів.

Исследованы процессы очистки воды от изотопов цезия-137 методами напорной и электрофлотации. Установлено, что использование полиаминоферроцианидных комплексов эффективно дезактивирует низкоактивные растворы, содержащих изотопы цезия-137. Показано, что достаточно высокой степени очистки можно достичь при низких концентрациях реагентов.

Ключевые слова: полиаминоферроцианидные комплексы, цезий-137, дезактивация низкоактивных растворов.

The processes of water treatment from the isotopes of cesium-137 by a method of pressure and electroflotations are investigated. It is set that while using the polycation ferrocyanide complexes the effective decontamination of low active solutions that contains the isotopes of cesium-137 are taken place. It can be seen that the highly enough degree of cleaning can be attained at the low concentrations of the reagents.

Keywords: polycation ferrocyanide complexes, cesium-137, decontamination of low active solutions.

Постановка задачі

Дотепер є актуальними питання розроблення та удосконалення методів перероблення рідких радіоактивних відходів. Отримати радіохімічно чисту воду можна, видаливши з розчинів сольовий баласт і радіонукліди [1]. Цю задачу можна вирішити, поєднавши зв'язування радіонуклідів макромолекулярним агентом і флотування.

Відомо, що високомолекулярні катіонні сполуки, завдяки значній кількості функціональних груп у макромолекулярному ланцюзі, здатні активно взаємодіяти з поверхнею частинок дисперсної фази, зокрема гумусовими сполуками, білками, поверхнево-активними речовинами (ПАР), полівінілсульфокислотою, поліметакрилатом натрію та іншими водорозчинними полімерами, що містять кислотні групи [2–4], а також із залізистоціаністою кислотою [5]. Унаслідок такої взаємодії виникають нерозчинні у воді комплекси, що можуть сорбувати ізотопи цезію й досить легко видалятися.

Вибір способу дезактивації води за допомогою поліамінофероціанідних комплексів залежить від вибраного способу утворення осаду. Ефективними є методи напірного та електрофлотування, що мають ряд переваг перед традиційними методами відстоювання.

Мета статті – дослідження ефективності використання комплексів катіонних полімерів із ферроціанідом калію для очищення води від радіоізотопів цезію-137 напірним та електрофлотуванням.

Виклад основного матеріалу

Об'єктами дослідження були модельні розчини, що містили радіоізотопи цезію-137 активністю 150...6000 Бк/дм³ і ХСК до 700 мг О₂/дм³. Розчини готували на дистильованій і водопровідній воді.

Використовували флокулянти полігексаметиленгуанідін (Акватон-10), синтезований авторами низькомолекулярний флокулянт поліанілінформальдегід (ПАФ-1) концентрацією 10...30 мг/дм³ і розчин фероціаніду калію концентрацією 2...10 мг/дм³.

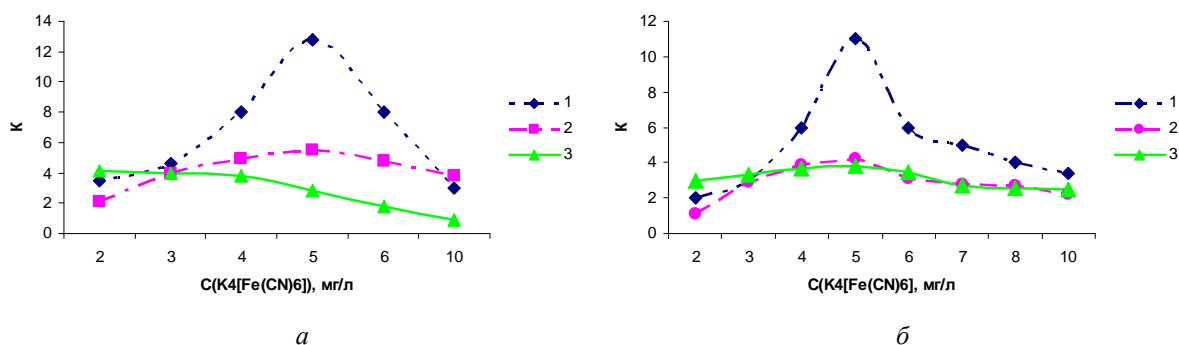
Флотування здійснювали в колонці заввишки 80 і діаметром 3 см. Повітря подавали в нижню частину колонки крізь пористу перегородку. Верхню частину колонки було приєднано до пристрою для відведення піни.

У 0,5 дм³ розчину послідовно додавали певну кількість фероціаніду калію, флокулянту й перемішували, через 30 хв. вносили задану кількість ПАР (сульфонолу НП-3), знову перемішували 2...3 хв. Розчин заливали в колонку й флотували.

Ефективність очищення визначали за ступенем дезактивації $S = (A_n - A_3)/A_n$ і коефіцієнтом очищення $K = A_n/A_3$, вимірюючи початкову A_n і залишкову A_3 концентрації радіоізотопів цезію-137 приладами РУГ-91 «Адані» і на рідинному сцинтиляторному спектрометрі Quantulus 1220. В окремих випадках розчин після флотації фільтрували й пропускали крізь шар активованого вугілля. Концентрацію фероціаніду після флотації визначали методом фотометрії [6].

Повітря продували зі швидкістю 25...50 см³/(см² · хв.). При цьому виносилося 5...7 см³ води. Якщо швидкість була більшою, суттєво зростає вміст рідини в піні. Якщо меншою – не відбувалося повного вилучення твердої фази.

Найкраще концентрування відбувалося за розміру пор скляного фільтра 40 мкм.



1 – 10 мг/дм³; 2 – 20 мг/дм³; 3 – 30 мг/дм³

Рис. 1 – Залежність коефіцієнта очищення води від радіоізоотопів цезію-137 від концентрації гексаціаноферату калію, мг/л, за різних концентрацій флокулянтів Акватон-10 (а) і ПАФ-1 (б)

Аналіз експериментальних даних свідчить, що оптимальним масовим співвідношенням фероціаніду й флокулянту є 5 : 20 (рис. 1 і 2). Якщо полікатіоніту значно більше, ніж фероціаніду, останній блокується амініними чи амонійними групами полікатіоніту і його здатність зв'язувати радіоізотопи зменшується. Так, для 2 мг/дм³ фероціаніду за дози Акватону-10 20 мг/дм³ коефіцієнт очищення становив 2,3, для ПАФ-1 – 1,3. Із змінням співвідношення в бік фероціаніду він може недостатньо зв'язуватися з флокулянтом і виводитися з розчину. Саме цим можна пояснити невисокі коефіцієнти очищення (2,8 для Акватону-10 і 3,4 для ПАФ-1) у разі використання 10 мг/дм³ фероціаніду й 10 мг/дм³ полікатіоніту. Збільшення дози флокулянту за незмінної дози фероціаніду зменшує коефіцієнт очищення до 3,0 для Акватону-10 і 3,4 для ПАФ-1.

Це можна пояснити тим, що амонійні групи Акватону-10 можуть ефективніше взаємодіяти з фероціанідом. Окрім того, макромолекули Акватону-10 є лінійними й можуть краще згорнутися порівняно з молекулами ПАФ-1, які вочевидь мають сітчасту структуру, оскільки полімеризація молекул аніліну відбувається в двох напрямках – через два орто-положення бензойного кільця та аміну групу й пара-положення.

Із зростанням дози фероціаніду калію ефективність очищення зростає, але при цьому збільшується доза полікатіоніту, що супроводжується переходом розчину в піну та зростанням обсягів радіоактивних відходів. Ще одним недоліком пневматичної флотажії є низька ефективність очищення від великодисперсних домішок.

Фільтрування води після флотування значно підвищує ефективність її очищення, а пропускання крізь шар активованого вугілля майже повністю дезактивує (табл. 1). Це свідчить про те, що після флотування у воді залишаються великодисперсні домішки, що видаляються під час фільтрування, і розчинні комплекси, які сорбуються під час проходження води крізь шар активованого вугілля. В очищеній воді не зафіксовано залишків фероціаніду й полікатіонітів. ХСК після флотування було зменшено з 700 до 10 мг О₂/дм³, а після проходження води крізь шар активованого вугілля – до нуля.

Для видалення фероціанідно-поліамонійних комплексів також використовували електрофлотування, під час якого утворюються дрібнодисперсні бульбашки газу, що забезпечує краще очищення. Ще однією перевагою електрофлотування є можливість очищення води від нерозчинних домішок навіть за відсутності піноутворювачів (ПАР) у воді. При цьому об'єм піни становить 0,1...1,0 % від об'єму розчину, а вологість шламу, що утворюється, – 90...95 %.

Таблиця 1 – Вплив доочищення на ефективність дезактивації води від радіоізоотопів цезію-137

Реагенти	Концентрація, мг/дм ³	Активність води, Бк/дм ³				Ступінь очищення води, %, після		
		початкова	після			флотування	фільтрування	сорбування
			флотування	фільтрування	сорбування			
Акватон-10	10	148	39	25	7	74	83	95
Фероціанід калію	2							
Сульфенол	10							
Акватон-10	20	161	19	5	0	88	97	100
Фероціанід калію	5							
Сульфенол	10							
Акватон-10	20	152	28	10	0	82	93	100

Фероціанід калію	5							
Сульфенол	30							
ПАФ-1	10							
Фероціанід калію	2	180	20	14	5	89	92	97
Сульфенол	10							
ПАФ-1	20							
Фероціанід калію	5	180	48	25	10	73	86	94
Сульфенол	10							
ПАФ-1	20							
Фероціанід калію	5	180	69	44	17	62	76	91
Сульфенол	30							

Використовували електроди зі сталі X18H10T. Флотування здійснювали протягом 15 хв. за напруги 20 В і щільності струму 0,02...0,04 А/см². Оптимальними масовими співвідношеннями полікатіоніту й фероціаніду виявилися 2 : 1; 1 : 2; 1 : 3 за концентрації компонентів 10 і 5 мг/дм³ відповідно (табл. 2). Використання до 20 мг/дм³ фероціаніду калію і до 40 мг/дм³ ПАФ-1 знизило активність води з 6200 до 21 Бк/дм³ за ступеня дезактивації 99,7 %. Використання тих самих доз реагентів у водопровідній воді забезпечує дезактивацію майже до 100 % із зменшенням активності з 6080 Бк/дм³ до рівня, нижчого за активність приладу. У цілому, під час дезактивації радіоактивних розчинів на водопровідній воді досягнуто абсолютних результатів за будь-якого співвідношення реагентів. Це можна пояснити тим, що солі, присутні у водопровідній воді, стабілізують комплекси полікатіонітів із фероціанідом калію й, можливо, зменшують їхню розчинність у воді. Таке зростання ефективності дезактивації відбувається як для ПАФ-1, так і для Акватору-10.

Таблиця 2 – Результати електрофлотування цезій-радіоактивних розчинів

Флокулянт	Концентрація, мг/дм ³		Активність води, Бк/дм ³				Ступінь очищення води, %,	
			дистильов аної	водопрові дної	дистильов аної	водопрові дної		
	флокулянту	фероціаніду	початкова		залишкова		дистильов аної	водопрові дної
ПАФ-1	5	5	600	359	128		79	
	5	10	567	544	93		84	
	10	5	443	391	38	0	91	100
	20	10	480	550	19		96	
	40	20	6080	6080	21		99,7	
Акватор-10	5	5	600	359	210	25	65	93
	5	10	567	544	40	27	93	95
	10	5	443	391	22	8	95	98
	20	10	480	550	19	17	96	97
	40	20	6080	6080	61	10	99	99,8

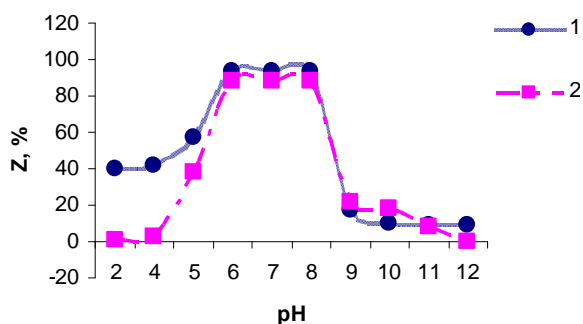


Рис. 3 – Залежність від рівня pH ступеня очищення від радіоізоотопів цезію-137 розчину, обробленого флокулянтами ПАФ-1 (1), Акватор-10 (2) й гексаціанофератом калію концентрацією 10 мг/дм³

Максимальне вилучення відбувається, коли pH = 5...8.

Література

1. Кульский Л. А. Технология водоочистки на атомных энергетических установках / Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова. – К. : Наук. думка, 1986. – 271 с.
2. Воронцова А. В. Сорбция цезия и стронция из слабоактивных пресных вод / А. В. Воронцова, Н. Д. Бенетеков, С. В. Пранчук // Радиохимия, 1995. – Т. 37. – Вып. 2. – С.182-186.

На ступінь очищення розчинів від радіоізоотопів цезію-137 впливає й pH розчину. Максимального ефекту можна досягти, коли pH становить 5...8. Якщо підкислювати розчин чи додати луг, ефективність очищення різко зменшується (рис. 3).

Висновки

Полікатіоніти утворюють із гексаціанофератом калію малорозчинні комплекси, здатні сорбувати радіоізоотопи цезію-137. Одержані комплекси можна ефективно видалити пневматичним та електрофлотуванням. Ефективність вилучення радіоізоотопів залежить від співвідношення флокулянта й гексаціаноферату калію й значення pH.

3. Шульга Е. А. К вопросу о сорбционных свойствах ферроцианида меди / Е. А. Шульга, И. Ф. Карпова // Вестн. ЛГУ, 1966. – Т. 10. – С.95
4. Беркутов Е. А. Катионные полимеры / Е. А. Беркутов, С. Кудайбергенов, Р. Э. Хамзамулина. – Алма-Ата : Наука, 1986. – 160 с.
5. Тананаев И. В. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер. – М. : Наука, 1971. – 320 с.
Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды : в 2-х ч. / под ред. Л. А. Кульского. – К. :
Наук. думка, 1980. – Ч. 1. – 680 с.