

В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, В. И. Максин

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ТИПОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

На основании анализа литературных данных и результатов проведенных научно-исследовательских и технологических работ в общем виде приведены основные принципы, на которых базируется типовая технология очистки воды от радиоактивных загрязнений в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Показана возможность ее применения для очистки природных и сточных вод от радионуклидов широкого спектра.

В результате беспрецедентной ядерной катастрофы на Чернобыльской АЭС в 1986 г. количество выброшенных в природную среду радионуклидов составило 1,9 ЭБк (50 МКи), что соответствовало 3,5 % общей их массы в реакторе к моменту аварии [1]. Распределение активности по наиболее биологически опасным элементам было следующее: ^{131}I — 270,1; ^{134}Cs — 18,5; ^{137}Cs — 37,0; ^{144}Ce — 88,8; ^{89}Sr — 7,4; ^{90}Sr — 8,1; ^{238}Pu — $3,0 \cdot 10^{-2}$; ^{239}Pu — $2,6 \cdot 10^{-2}$; ^{240}Pu — $3,7 \cdot 10^{-2}$; ^{241}Pu — 2; ^{242}Pu — $5,2 \times 10^{-5}$ ПБк.

Интенсивному радиоактивному загрязнению подверглись бассейны рек Днепра и Припяти [2], что создало угрозу питьевому водообеспечению г. Киева и других городов.

Масштабы и специфические особенности катастрофы практически не позволяли использовать накопленный отечественными и зарубежными учеными опыт по удалению радионуклидов из искусственных растворов [3], жидких радиоактивных отходов [4] сточных вод атомных установок и электростанций [5—9]. Это потребовало поиска нетривиальных научных и технических решений, связанных с необходимостью:

- разработки эффективных приемов подготовки воды питьевого качества в больших объемах для водоснабжения в особый период г. Киева и других нижележащих городов Днепровского каскада;
- применения доступных реагентов, разрешенных Минздравом;
- максимального использования существующего комплекса водоочистных сооружений с целью перехода работы водопроводных станций по рекомендуемой технологии без дополнительного капитального строительства.

Для решения поставленных задач в сжатые сроки были проведены комплексные исследования коллоидно-химических свойств загрязняющих примесей, находящихся в природной воде в различном фазово-дисперсном состоянии. В Киевском водохранилище и в р. Днепр в районе ковша Киевского днепровского водопровода в мае—июне 1986 г. обнаружены радионуклиды ^{131}I , ^{132}I , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{95}Nb , ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{124}Sb , ^{139}Xe . Соотношение активностей отдельных нуклидов менялось во времени из-за распада короткоживущих изотопов. Так, в мае 1986 г. активность $^{131}\text{I} + ^{132}\text{I}$ составляла 65—70 % всей активности нуклидов в воде. В июле общая активность днепровской воды определялась содержанием радионуклидов ^{137}Cs , ^{95}Nb , ^{95}Zr , ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{140}Ba , ^{90}Sr и доля активности за счет изотопов йода была мала. Как известно из [10], так и установлено нашими исследованиями, состояние в воде нуклидов церия, рутения, циркония, ниobia, сурьмы определяется степенью их гидролиза и образованием гидроксокомплексов. Радионуклиды Cs и Sr существуют в виде катионов Cs^+ и Sr^{2+} при всех значениях pH воды. До 90 % ^{137}Cs и ^{134}Cs , попавшего в водохранилище и реку при выбросе из реактора Чернобыльской

АЭС, сорбировано глинистыми частицами взвеси в воде и глинистыми компонентами донных отложений. Некоторое количество ^{90}Sr также сорбировано донными отложениями. При этом ^{137}Cs поглощается глинистыми частицами практически необратимо, входя в структуру алюмосиликата. Цезий же, сорбированный песком, легко переходит в раствор при повышении минерализации воды или снижении рН. Распределение $^{90}\text{Sr}^{2+}$ между взвесями и водой чрезвычайно подвижно и изменяется даже при небольших колебаниях солесодержания и рН. Сорбция ионов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на коллоидных частицах приводит к образованию псевдоколлоидов. Радионуклид ^{90}Y , образующийся при распаде ^{90}Sr , в области рН 4,5—9,0 гидролизует и образует коллоидные частицы гидроксида $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Радионуклид $^{140}\text{Ba}^{2+}$ существует в воде, как и стронций, в ионной форме. Но вследствие сорбции глинистыми частицами при $\text{pH} \geq 6$ легко образует псевдоколлоиды. Радионуклид ^{140}La только при $\text{pH} \leq 6$ находится в виде ионов La^{3+} . В речной же воде эти ионы гидролизованы и существуют в виде гидроксийонов, в значительной мере полимеризованных. Радионуклид ^{144}Ce в речной воде существует только в виде коллоидных продуктов гидролиза. Нуклиды ^{103}Ru и ^{106}Ru образуют радиоколлоиды, причем для Ru (III) область их существования ограничена рН 5,5—8,0, а для Ru (IV) — рН 4,5—7,0. Рутений легко образует комплексные соединения с органическими веществами природных (и сточных) вод). Вследствие сорбции тонко- и глубодисперсными взвесями в состав псевдоколлоидов входят также радионуклиды ^{95}Zr и ^{95}Nb . Большим разнообразием форм (в виде молекулярных ассоциатов и анионов кислот) отличается присутствие в воде нуклидов ^{131}I и ^{132}I .

Полученные нами данные хорошо согласуются с известными в литературе [1, 3, 4].

Проведенные фундаментальные исследования и выявленные при этом специфические особенности поведения радионуклидов в природной воде, а также анализ существующей на период аварии научно-технической литературы послужили основой для разработки принципиально новой технологии очистки воды от радиоактивных загрязнений.

Известные традиционные методы водоподготовки, основанные на процессах объемной и контактной коагуляции соединениями железа и алюминия с последующим отслаиванием, фильтрованием воды через слой зернистой загрузки и обеззараживанием, позволяют очистить воду, например, от ^{90}Sr — на 8—21 %, ^{131}I — на 15—25 %. При дополнительном использовании природных и углеродных сорбентов происходит интенсификация процесса коагуляции, однако степень очистки воды от радионуклидов не превышает 72—87 % и не обеспечивает биологически безопасное качество получаемой воды.

Для удаления из природной воды радионуклидов была исследована эффективность применения ряда природных сорбентов (бентонита, клиноптилолита, вермикулита, мела), активных углей различных марок, реагентов (извести, карбонатов бария и кальция, полиакриламида, крахмала), коагулянтов (сульфата алюминия, сульфатов железа-2 и железа-3), окислителей (хлора, озона, пероксида водорода) [11]. Проверены более 75 вариантов различных сочетаний сорбентов и реагентов, влияние последовательности их введения в воду, интенсивности и длительности перемешивания с водой и т. д.

Выполненные исследования показали, что описанные в литературе относительно простые приемы удаления продуктов деления из природных вод не позволяют обеспечить степень очистки воды >57—86 %. Это обусловлено, в первую очередь, спецификой поступления широкого спектра радионуклидов в воду, которая в реальных условиях массового загрязнения водоисточников радиоактивными элементами содержит весьма устойчивые и трудноизвлекаемые радионуклиды. Только применение многостадийной и весьма сложной технологии обработки воды обеспечивает удаление 90—95 % радиоактивных загрязнений.

Известная технология предусматривала строго последовательное введение в очищаемую воду хлорного железа, цеолита в порошкообразном виде, активного угля марки КАД-йодный, раствора соды до достижения рН первоначальной воды, пооперационного перемешивания и отстаивания. Все вышеперечисленные действия повторялись еще один раз, после чего обработанную реагентами воду фильтровали через ряд фильтров, заполненных кварцевым песком, затем цеолитом, пиролюзитом и на завершающем этапе — активным углем. Естественно, реализация столь сложной технологии при крупномасштабном производстве питьевой воды была невозможной на существующих водочистных сооружениях.

Разработанная принципиально новая технология очистки воды является типовой для большинства крупных централизованных городских водопроводов, расположенных в бассейне р. Днепр.

В состав стандартных очистных сооружений, как правило, входят: водозабор, насосная станция первого подъема, смесители для смешения реагентов, вводимых в обрабатываемую воду, отстойников, фильтров, резервуаров чистой воды и насосной станции второго подъема.

Новая технология реализуема практически на всех станциях водоподготовки с использованием существующих сооружений и оборудования при снижении производительности действующих станций на 50 % путем перевода половины смесителей и отстойников для предварительного удаления радионуклидов в отстойниках порошкообразными сорбентами и последующей подачи воды насосами станции второго подъема на вторую половину смесителей, отстойников и фильтров для окончательной очистки воды.

Принципиальным моментом, впервые предложенным в мировой практике водоподготовки, является ступенчатое изменение рН при проведении очистки обрабатываемой воды, которое предусматривает повышение рН очищаемой воды с 7,0—7,5 на операции введения окислителя до 9,2—10,5 на стадии предварительной обработки воды порошкообразными сорбентами с последующим снижением рН до 7,0—7,5 при окончательной очистке воды коагулянтами. При этом одна из особенностей осуществляющей технологии заключается в проведении процесса сорбции в присутствии окислителя (в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ м. д., %) смесью сорбента на основе мало растворимого кальцийсодержащего вещества.

На первой стадии очистки воды в смесители дозируются порошкообразные минеральные сорбенты: бентонит, мел, клиноптилолит, а в качестве коагулянта — известь. Введение ионообменных сорбентов — бентонита, мела, клиноптилолита обеспечивает удаление широкого спектра радионуклидов за счет сорбции поверхностью кристаллов. Введение извести в воду и повышение рН до 9,5—10,2 является важным этапом технологической схемы, так как, помимо коагулирующего действия, известь приводит к нейтрализации бикарбоната натрия, содержащего в речной воде. В результате реакции образуется мелкокристаллический карбонат кальция, с которым в щелочной среде соосаждаются радионуклиды щелочно-земельных элементов.

На второй стадии обработки воды предложено использовать алюминиевый коагулянт совместно с мелом, в отличие от традиционного применения коагулянта совместно с природными алюмосиликатами. Применение мела в качестве замутнителя способствует извлечению радионуклидов, поскольку мел выполняет роль сорбента, повышает буферность системы и способствует интенсивному выпадению сконцентрированной взвеси.

На завершающем этапе осветленная в отстойниках второй ступени вода фильтруется через слой зернистой загрузки. Анализ результатов экспериментов по очистке днепровской воды от радионуклидов фильтрованием показал, что наиболее целесообразно применять двухслойную загрузку скорых фильтров, состоящую из активного угля и клиноптилолита, взамен песчаной, обычно используемой на городских водопроводных станциях. Накопление радионуклидов в слое активного угля при поглощении

^{141}Ce в 50 раз больше, чем в загрузке из кварцевого песка; ^{131}I — на 2 порядка; ^{140}La и ^{103}Ru — на порядок, содержание ^{140}Ba , ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb в 2—3 раза превышает концентрацию этих веществ в песке. В свою очередь клиноптилолит по своим сорбционным свойствам значительно превосходит активный уголь при извлечении таких радиоактивных элементов, как ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{140}Ba , ^{140}La . Поэтому только сочетание этих двух материалов в одной загрузке позволяло эффективно использовать их сорбционную способность и достигать высокой степени удаления радионуклидов из очищаемой воды.

Оценка барьерного эффекта различных методов очистки воды от радиоактивных загрязнений отчетливо показала, что только разработанная технология водоподготовки дает возможность, используя существующие водопроводные сооружения, понизить на 2,5—3 порядка активность воды и сделать ее биологически безопасной. Все это позволило рекомендовать разработанную технологию для подготовки воды на водопроводах Днепровского каскада.

Параллельно проводили работу по разработке технологии очистки сточных вод, образующихся на пунктах специальной обработки транспорта и другой техники (ПуСО). Специфика сточных вод ПуСО заключается в том, что, помимо загрязнений радионуклидами, в ней содержатся довольно большие количества взвешенных, преимущественно минеральных частиц, нефтепродуктов, минеральных масел, а также органические и неорганические компоненты специальных моющих средств. В состав этих препаратов входят поверхностно-активные вещества (ПАВ) и минеральные соли. По фазово-дисперсному состоянию радиоактивные загрязнения сточных вод ПуСО в период с мая по ноябрь 1986 г. находились в основном в виде коллоидных взвесей и грубодисперсных примесей и незначительную часть составляли истинно растворенные вещества.

В соответствии с анализом сточные воды ПуСО имели общую активность в пределах $10^{-8} \div 10^{-6}$ Кү/дм³, содержание взвешенных веществ 200 мг/дм³, нефтепродуктов 5—10 мг/дм³, синтетических моющих средств 1,0—1,5 г/дм³. Нами было показано, что принципиальные решения, принятые в технологии очистки питьевых вод, применимы и при очистке сточных вод. Многоступенчатая обработка воды сорбентами и реагентами в несколько раз повышает степень очистки при одинаковом или уменьшенном расходе материалов. Исследования, проведенные на сточных водах ПуСО внутри зоны отчуждения, на ее границе и на въезде в город, показали целесообразность последовательного осуществления следующих технологических операций очистки: отстаивание грубодисперсных примесей; двухступенчатая коагулация взвесей коллоидной степени дисперсности с применением замутнителей, являющихся также сорбентами; отстаивание и фильтрование на кварцевых фильтрах, либо фильтрах других конструкций удаление радионуклидов, находящихся в ионной форме, через фильтры с цеолитовой загрузкой. Как показал опыт, на каждой из ступеней вышеуказанной схемы концентрация радионуклидов в очищенной воде снижалась в 10 раз. Поэтому необходимое количество ступеней очистки зависит от качества воды и фазово-дисперсного состояния радиоактивных загрязнений. Достоинством предложенной технологии является одновременное удаление синтетических поверхностно-активных веществ (моющих средств), присутствующих в водах ПуСО. Большая их часть извлекается коагулацией в процессе сорбции на свежесажденных хлопьях гидроксидов металлов, а также происходит выпадение нерастворимого осадка алкилакрилсульфоната кальция при введении известкового молока. Ионорасторвенные радионуклиды Cs, Ba, Sr, Zr, Ru частично удаляются в процессе фосфатной коагулации при введении известкового молока в сточную воду, так как вместе с моющим средством в воду поступает значительное количество фосфатов. Часть растворенных радионуклидов удаляется в виде нерастворимых карбонатов при pH 9. Основная часть цезия и стронция задерживается на клиноптилоловых фильтрах при фильтровании осветленной воды.

В качестве коагулянтов при очистке сточных вод предложено использовать смесь сульфатов железа (II) и железа (III) и гидроксид кальция, которая работает в широком интервале значений pH; реагенты являются дешевыми и недефицитными. В качестве замутнителей используются мел и бентонит.

Разработанные принципиальные технологические схемы очистки различных типов вод, загрязненных радионуклидами, были использованы при проектировании, строительстве и эксплуатации очистных сооружений на ПуСО.

V. V. Goncharuk, N. A. Klimenko, V. I. Maksin

THE MAIN PRINCIPLES OF DEVELOPING A STANDARD TECHNOLOGY
FOR THE REMOVAL OF RADIOACTIVE CONTAMINANTS FROM NATURAL
AND WASTE WATER

Summary

On the basis of literature survey and results of research and processing work, the main principles are given in general form on which a standard technology for the removal from water of radioactive contaminants released as a result of the Chernobyl reactor accident is based. It has been shown that it can be used to remove a variety of radionuclides from natural and waste water.

A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

1. Абагян А. А., Асмолов В. Г., Гуськова А. К. и др. // Атом. Энергия.— 1986.— 61, вып. 5.— с. 301—320.
2. Радиоактивное и химическое загрязнение Днепра и его водохранилищ после аварии на Чернобыльской АЭС / В. Д. Романенко, М. И. Кузьменко, Н. Ю. Евтушенко и др.— Киев : Наук. думка, 1992.— 195 с.
3. Кузнецов Ю. И., Щебетковский В. И., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Под ред. В. М. Вдовенко.— М.: Атомиздат.— 1974.— 359 с.
4. Страуб К. П. Малоактивные отходы. Хранение, обработка и удаление.— М.: Атомиздат, 1966.— 263 с.
5. Очистка вод атомных электростанций / Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова и др.— Киев : Наук. думка, 1979.— 207 с.
6. Вода в атомной энергетике / Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова и др.— Киев : Наук. думка, 1983.— 254 с.
7. Кульский Л. А., Страхов Э. Б., Волошинова А. М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках.— Киев : Наук. думка, 1986.— 271 с.
8. Кульский Л. А., Страхов Э. Б., Волошинова А. М. // Химия и технология воды.— 1989.— 11, № 1.— с. 41—48.
9. Гончарук В. В., Страхов Э. Б., Волошинова А. М. Водно-химическая технология ядерных энергетических установок и экология: Справочник.— Киев : Наук. думка, 1993.— 448 с.
10. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах.— Минск : Наука и техника, 1978.— 224 с.
11. Максин В. И., Стандритчук О. З. // Химия и технология воды.— 1993.— 15, № 2.— с. 128—145.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. Н.А. В. Думанского
НАН Украины, г. Киев

Поступила
05.04.96