

УДК 541.183

Ю. И. Тарасевич

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ КАТАСТРОФЫ

Даны научные основы применения природных сорбентов в качестве ионообменников, фильтрующих материалов, адсорбентов при очистке воды. Приведены результаты, показывающие эффективность практического использования природных сорбентов для дезактивации воды, одежды, техники, строительных материалов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС в 1986—1987 гг.

Радиометрическими и другими методами были изучены ионообменные равновесия с участием различных ионов на основных представителях глинистых минералов — монтмориллоните, вермикулите и палыгорските [1—6]. В результате исследования ионообменной сорбции аммиаката меди монтмориллонитом и вермикулитом [7, 8]; этилендиаминовых комплексов меди, никеля и кобальта монтмориллонитом [9] показано, что введение комплексообразующих реагентов в ионообменную систему повышает избирательность слоистых силикатов к ионам-комплексообразователям. Данные [10] свидетельствуют, что в качестве комплексонов, повышающих избирательность минеральных ионообменников к одно- и двухзарядным катионам больших размеров, могут служить неионогенные ПАВ. Это нашло подтверждение в специально поставленных ионообменных исследованиях на монтмориллоните [11]. Механизм и закономерности адсорбции неионогенных ПАВ на различных глинистых минералах изучены в [12, 13].

Нами сформулирован кристаллохимический принцип избирательности высококремнеземных цеолитов к крупноразмерным катионам [14, 15], согласно которому повышенная избирательность клиноптилолита, морденита, щебазита, эрионита к катионам больших размеров Cs^+ , Rb^+ , K^+ обусловлена локализацией этих катионов в восьмичленных кольцах структуры, обладающих свободным сечением, соразмерным сорбируемому катиону. Для

© Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, 1996

ISSN 0204—3556. Химия и технология воды, 1996, т. 18, № 2

127

клиноптилолита этот вывод подтвержден прямым структурным исследованием [16], выполненным практически одновременно с нашей работой [14]. Высокая селективность клиноптилолита к ионам Cs^+ подтверждена при изучении ионообменных равновесий [17].

Совместно с сотрудниками НИКТИ Городского хозяйства Минжилкоммунхоза УССР (г. Киев) проведен комплекс научно-исследовательских и технологических работ [18—20] по применению клиноптилолитовых пород Закарпатья в качестве зернистых фильтрующих материалов взамен кварцевого песка при подготовке воды для питьевого водоснабжения. Полученные результаты обобщены в обзорных статьях [21, 22]. Для данного обсуждения важно, что за несколько лет до Чернобыльской катастрофы было получено разрешение санитарных органов на применение клиноптилита для очистки питьевой воды и пущен в эксплуатацию в г. Коростене Житомирской обл. первый промышленный фильтр с клиноптилитовой зернистой фильтрующей загрузкой для очистки питьевой воды.

Для эффективного применения природных сорбентов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС полезным оказался также опыт, накопленный в совместных работах с сотрудниками УкрНПОБумпрома (г. Киев), по применению бентонитовых глин в качестве адагулянтов для удаления высокодисперсного целлюлозного волокна из сточных вод бумажных фабрик [23, 24]. В этих работах обращено внимание на то, что пластинчатые частицы глин в водной среде несут электрические заряды двух знаков: базальные грани частиц заряжены отрицательно, а боковые — преимущественно положительно. Это приводит к тому, что глинистые частицы в водной среде эффективно взаимодействуют с дисперсными примесями, несущими как положительный, так и отрицательный заряды, т. е. они выступают в роли универсальных адагулянтов — осадителей дисперсных примесей из природных и сточных вод.

Следует также отметить, что совместно с сотрудниками Киевского политехнического института разработана технология получения гидрофобного нефтепоглощающего адсорбента на основе вспученного перлита [25, 26]. Этот адсорбент успешно использовали в 1981—1985 гг. на Чернобыльской АЭС в качестве фильтрующего материала намывных фильтров для очистки технологической воды атомных реакторов от радиоактивных масляных загрязнений [27, 28].

Опыт применения природных сорбентов для очистки воды обобщен в монографии [29]. В ней специальный раздел посвящен применению природных сорбентов для очистки воды от радиоактивных загрязнений.

Одновременно в ИКХХВ АН УССР с участием автора началась разработка общей технологической схемы очистки днепровской воды от радиоактивных загрязнений. Параллельно Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков (ИКХХВ АН УССР), В. А. Кравченко и В. Т. Остапенко (НИКТИ Городского хозяйства) предложили упрощенную технологию очистки питьевой воды от радиоактивных загрязнений, предусматривающую ее обработку пылевидным клиноптилолитом при pH 9,5—9,8, а затем сернокислым алюминием. Серий специально поставленных опытов показано, что при таком способе очистки общая активность воды изменяется с 10^{-7} до $3,6 \times 10^{-9} \text{ Ки/дм}^3$. Дальнейшая доочистка воды достигалась фильтрованием ее через 1,5—2-х метровый слой клиноптилолитовой загрузки зернением 1—3 мм. Достоинством этой схемы являлось то, что она могла быть реализована на существующем оборудовании Днепровской водопроводной станции.

В связи с сооружением по периметру ЧАЭС водонепроницаемой «стенки в грунте» острой стала проблема счистки дренажных вод перед их сбросом в р. Припять. Были выданы рекомендации по очистке дренажных вод на клиноптилолитовых фильтрах. Они предусматривали использование для этих целей специальных фильтров, загруженных клиноптилолитовым туфом зернением 2—3 мм. Высота фильтрующего слоя 2 м, линейная скорость фильтрования 0,2 м/ч, подстилающий слой — щебень с линейными размерами частиц 15—20 мм. При активности исходной воды $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ Ки/дм}^3$.

степень ее очистки 70—80 %, срок службы фильтров 1 год, фильтрование обеспечивает удаление из воды ^{137}Cs на 95 %, ^{90}Sr — 80 %, радионуклидов тяжелых элементов — 50—60 %, ^{103}Ru — 15—20 %. Конструкция фильтров предусматривала выгрузку отработанного сорбента какadioактивного отхода с активностью 10^{-5} Кн/кг и его захоронение. Для достижения более высоких степеней очистки рекомендации предусматривали предварительную обработку воды пылевидными клиноптилолитом и бурым углем, осветление воды с помощью коагулянтов и флокулянтов.

Большие работы были проведены по использованию глинистых минералов для дезактивации одежды, техники и строительных материалов.

При постановке этих исследований мы исходили из того, что существовавшие до 1986 г. методы дезактивации ПАВ-содержащими составами не обеспечивали достижение безопасных норм. При дезактивации техники и строительных материалов стандартными методами возникла серьезная проблема очистки большого количества сточных вод, загрязненных радионуклидами. Поэтому был предложен принципиально иной сорбционно-адгезионный способ дезактивации одежды, техники и строительных материалов с помощью глинистых минералов.

Частицы глин в водной фазе несут заряды обоих знаков (см. выше). Поэтому глины выступают в роли универсальных адагулянтов и способны активно связывать радиоактивные дисперсные частицы. Глинистые минералы, как следует из приведенных ранее данных, обладают ярко выраженным катионообменными свойствами и проявляют повышенную избирательность к ионам цезия, стронция, бария. Их селективность к катионам можно существенно повысить путем введения в систему специальных комплексообразующих добавок. Таким образом применение глин в качестве дезактивирующих агентов позволяет удалять с зараженной поверхности радионуклиды как в дисперсном, так и в ионорастворенном состоянии.

Глинистые минералы представляют собой высокодисперсные образования, характеризующиеся развитой внешней поверхностью [30]. Это, наряду с высокой гидрофильтрующей способностью глин и способностью их частиц к коагуляционному структурообразованию в водных средах, обеспечивает глинистым водным дисперсиям высокие адгезионно-обволакивающие свойства. Сновременно высокая гидрофильтрующая способность глинистых частиц облегчает смыв их агрегатов с частицами и ионами радионуклидов с зараженной поверхности струей воды.

Глины широко распространены в природе, их большое промышленное месторождение имеется в 300 км от г. Киева вблизи пос. Дашуковка Черкасской обл. Стоимость глин относительно невелика (~ 40 р. за 1 т в ценах 1986 г.). Все сказанное создавало благоприятные экономические предпосылки для их применения в качестве дезактивирующих агентов.

В нашей работе использовали монтмориллонит и палыгорскит Черкасского месторождения в виде водных паст (12—15 %) и суспензий (2—7 %). Одежду обрабатывали 2 %-й суспензией монтмориллонита при 12—10 °С в течение 1 мин при непрерывном перемешивании в специальной стиральной машине, затем дважды промывали водой при 15—20 °С. Начальный и конечный уровни загрязнения одежды, а также техники и строительных материалов фиксировали с помощью приборов ДП-5В и РАМ-63 на специально оборудованных площадках или помещениях с фоном, не превышающим 0,03—0,1 мР/ч.

Строительные материалы и автотракторную технику обрабатывали струей 5—7 %-й суспензии глины под давлением или пастами глин (палыгорскит и его смесь с монтмориллонитом). Пасту наносили на зараженную поверхность в виде аппликаций, выдерживали 0,5—1 ч, а затем смывали струей воды.

Полученные результаты представлены в таблице. Сравнение остаточных уровней и коэффициентов дезактивации K_d при использовании стандартных растворов ПАВ и суспензий или паст глин показывает несомненное преимущество предложенного способа.

Его реализация в условиях Чернобыльской зоны позволила довольно просто решить проблему дезактивации сточных вод. Радиоактивные загрязнения концентрировались в глинистом шламе, который легко выделялся из вод осаждением. Для ускорения этого процесса использовали поликариламид в количестве 2,5—3 мг/дм³ очищенной воды. Шлам направлялся на захоронение, а осветленная вода доочищалась на клиноптилолитовых

Сравнение эффективности дезактивации обмундирования, автотракторной техники и строительных материалов с применением стандартных ПАВ-содержащих растворов и дисперсий глин

Обрабатываемые изделия	Начальный уровень, мР/ч	Стандартные растворы ПАВ		Суспензии или пасты глин	
		остаточный уровень	K _d	остаточный уровень	K _d
Спецодежда и обмундирование	1,20	0,23	4,3	0,10	12,0
	1,70	0,42	4,0	0,07	24,3
	2,90	0,44	6,6	0,09	25,6
Автомашины и бульдозеры	2—2,5	1,5—2	1,3—1,2	0,2—0,3	10—3,3
	8—10	4—6	2,0—1,7	0,5—1,6	16—10
	50—70	25—40	2,0—2,5	5—8	10—8
	100—200	15—20	6,0—10,0	3—5	33—40
	300—400	30—40	10	6—8	50
Бетон-плита, кирпич, шифер, др.	6—8	2—4	3—2	0,7—1,5	8,6—5,3
	80—100	2,5—3,5	32—30	0,75—1,5	106—66
	200—250	3,5—8	57—31	1,5—2,5	130—100

фильтрах и сбрасывалась для последующей естественной фильтрации. Разработанный способ нашел широкое применение в 1986—1987 гг. при ликвидации последствий аварии.

Таким образом, комплекс проведенных работ по применению природных сорбентов при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы показал плодотворность коллоидно-химического и физико-химического подходов к изучению природных дисперсных минералов и их практическому использованию в качестве сорбентов, ионообменников, адагулянтов и фильтрующих материалов.

Yu. I. Tarasevich

APPLICATION OF NATURAL ADSORBENTS AS DECONTAMINATION AGENTS FOR THE ELIMINATION OF THE CONSEQUENCES OF THE CHERNOBYL REACTOR ACCIDENT

Summary

The scientific foundations of using natural adsorbents as ion exchangers, filtering media and adagulants for water purification are presented. The results showing the efficiency of practical application of natural adsorbents for the decontamination of water, clothes, machinery, construction materials, etc. during the elimination of the consequences of the Chernobyl reactor accident in 1986—1987 are presented.

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

1. Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн.— 1975.— № 1.— С. 5—10.
2. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. // Там же.— 1975.— 41, № 7.— С. 689—696.
3. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. // Там же.— 1976.— 42, № 9.— С. 939—943.
4. Рак В. С., Тарасевич Ю. И., Закревская Л. В. // Теор. и эксперим. химия.— 1981.— 17, № 5.— С. 611—619.

5. Рак В. С., Тарасевич Ю. И. // Там же.— 1982.— 18, № 2.— С. 166—174.
6. Рак В. С., Тарасевич Ю. И., Прищеп Н. Н. // Коллоид. журн.— 1987.— 49, № 5.— С. 923—931.
7. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 11.— С. 1154—1158.
8. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. // Там же.— 1977.— 43, № 8.— С. 823—828.
9. Рак В. С., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн.— 1989.— 55, № 8.— С. 799—803.
10. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембранные активные комплексы.— М. : Наука, 1974.— 464 с.
11. Тарасевич Ю. И., Рак В. С. // Коллоид. журн.— 1993.— 55, № 5.— С. 160—166.
12. Климова Г. М., Панасевич А. А., Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г. // Там же.— 1980.— 42, № 2.— С. 238—244.
13. Климова Г. М., Панасевич А. А., Тарасевич Ю. И. // Химия и технология воды.— 1982.— 4, № 5.— С. 420—424.
14. Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн.— 1978.— 44, № 11.— С. 1123—1136.
15. Тарасевич Ю. И. // Химия и технология воды.— 1989.— 11, № 4.— С. 305—310.
16. Коута К., Takeuchi Y. // Z. Kristal.— 1977.— 145, N 3/4.— P. 216—239.
17. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Бадеха Л. И. // Коллоид. журн.— 1987.— 61, № 1.— С. 143—148.
18. Тарасевич Ю. И., Руденко Г. Г., Кравченко В. А., Поляков В. Е. // Химия и технология воды.— 1979.— 1, № 1.— С. 66—69.
19. Тарасевич Ю. И., Руденко Г. Г., Кравченко В. А. и др. // Там же.— 1982.— 4, № 2.— С. 169—172.
20. Руденко Г. Г., Тарасевич Ю. И., Кравченко В. А., Сидорович А. Г. // Там же.— 1983.— 5, № 1.— С. 54—55.
21. Тарасевич Ю. И. // Там же.— 1988.— 10, № 3.— С. 210—218.
22. Тарасевич Ю. И. // Там же.— 1994.— 16, № 6.— С. 626—640.
23. Свительский В. П., Омечинский Б. Ф., Тарасевич Ю. И. и др. // Там же.— 1981.— 3, № 4.— С. 374—377.
24. Тарасевич Ю. И., Дорошенко В. Е., Рак В. С. и др. // Там же.— 1985.— 7, № 5.— С. 87—88.
25. Тарасевич Ю. И., Крупа А. А., Безорудько О. В. // Там же.— 1981.— 3, № 2.— С. 148—152.
26. Пилипенко А. Т., Пашенко А. А., Тарасевич Ю. И. и др. // Там же.— 1981.— 3, № 3.— С. 242—247.
27. Патюк Л. К., Тарасевич Ю. И., Заболотных В. Л. и др. // Там же.— 1982.— № 6.— С. 546—548.
28. Патюк Л. К., Тарасевич Ю. И. // Эксплуатация и ремонт оборудования атомных электростанций: Экспресс-информ.— М. : Минэнерго, 1985.— Вып. 2.— С. 9—11.
29. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды.— Киев : Наук. думка, 1981.— 208 с.
30. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 353 с.

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

Поступила

19.03.96