

6. Framework for Assessing Dynamic Nuclear Energy Systems for Sustainability: Final Report of the INPRO Collaborative Project GAINS. – Vienna: IAEA, 2013. – 271 p. – (IAEA Nuclear Energy Series. No. NP-T-1.14).
7. Modelling Nuclear Energy Systems with MESSAGE: A User's Guide. Vienna: IAEA, 2015 – 140 p. NES No. NG-T-5.2
8. Capital cost estimates for utility Scale Electricity Generating Plants. Washington: EIA, 2016 – 141 p.
9. Environmental Externalities from Electric Power Generation. The Case of RCREEE Member States. 2013 – 9 p. RCREEE

Поступила 25.01.2018р.

УДК 574.539.1.04:628.3.034.2

С.В. Данилов, Київ
Ю.Л. Забулонов, Київ
В.М. Кадошніков, Київ
Л.А. Одукалець, Київ

НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ОЧИЩУВАННІ ТРАПНИХ ВОД ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Abstract. This article describes a new method of treating and recycling of polluted industrial water from dangerous pollutants of nuclear power engineering using nanoparticles of polysilicic acids of sorbent directly in the volume of drain water arrival and storage with the further coagulation of the formed colloids using nanochrystals of magnetite.

Актуальність

Під час експлуатації атомних електростанцій утворюється значна кількість радіаційно-забруднених вод, зокрема, трапні води.

Особливість трапних вод полягає в тому, що крім радіонуклідів ці води містять значну кількість іонів стабільних ізотопів, кількість яких на порядки перевищує вміст радіонуклідів [1].

Постановка задачі

Ідеологія очищення техногенних вод, що містять катіони різної природи, полягає в отриманні нанокомпозитів, які в процесі свого синтезу поглинають деякі радіонукліди, що входять в ядро колоїдної наночастки, що конденсує. Крім того, зовнішня поверхня, що утворюється, включає потенціал-визначальні активні центри. Центри, які утворені іонізованими силінольними (RSi-OH) з'єднаннями, в результаті іонообмінних реакцій між H-іоном і іонами нуклідів, що знаходяться в дисперсійному середовищі,

© С.В. Данилов, Ю.Л. Забулонов, В.М. Кадошніков, Л.А. Одукалець 19

концентруються на поверхні наноколоїду. Як такі наноколоїди ми використовуємо колоїди полікремнієвих кислот, які утворюються в лужному середовищі.

Іон натрію грає роль координуючого іона, навколо якого утворюється гексагональна оболонка з SiO_2 тетраедрів, які, зчленовуючись один з одним, утворюють полімерну структуру центрального ядра полікремнієвого колоїду. Таким чином, зовнішні іонізовані силінольні групи є активними центрами, поглинаючими поллютанти з дисперсійного середовища. Для коагуляції отриманого колоїду використовується процес гетерокоагуляції наноколоїдами з протилежним знаком. Схема такого процесу наведена на рис. 1.

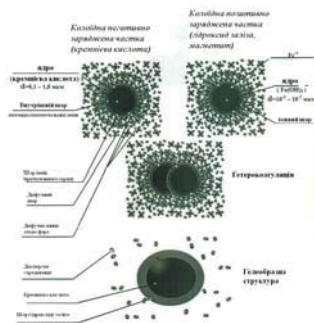


Рис. 1. Схема процесу гетеро коагуляції

Таким чином, з наведеного рисунка видно, що колоїдні частинки на основі гідроксиду заліза є активними коагулянтами для осадження наночасток полікремнієвих кислот, усередині яких знаходяться інкорпоровані іони (радіонукліди) дисперсійного середовища. Для підтвердження запропонованої схеми були виконані наступні експерименти [2 – 4].

Отримання розчину, що імітує трапні води

Для отримання водного розчину, який імітує трапні води, нами був виготовлений спеціальний розчин, що містить іони Cs , Sr , Co^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} . Для цього використовувалися азотнокислі солі відповідних металів. Для роботи використовувалися реактиви кваліфікації ЧДА (чистий для аналізу) або ХЧ (хімічно чистий). Приготування розчину проводилося при розчиненні розрахункового навішування індивідуальної солі в невеликій кількості води до повного розчинення солі. Отримані таким чином розчини при інтенсивному перемішуванні вливалися в ємність 1 літр і після повного розчинення (отримання однорідного розчину) в розрахунковому об'ємі води загальний об'єм рідини доводився до 1 літра. Орієнтовна концентрація складала близько 100 мг/л відповідного іона. Отриманий розчин зберігався в скляній ємкості, в холодному, захищеному від світла місці.

Отримання колоїду кремнієвої кислоти

Для отримання кремнієвої кислоти ми скористалися іонообмінною реакцією, що полягає в тому, що в іонообмінній смолі іон натрію замінюється іоном водню.

Як іонообмінну смолу ми використовували катіонообмінник КАУ-2. Заздалегідь цю смолу переводили в Н-форму. Для цього в стакан ємністю 600 мл поміщали 100 г купувальної іонообмінної смоли КАУ-2 і заливали 300 мл дистильованої води. Отриману суміш залишали для набухання протягом 24 годин. Вказаний час досить для повного набухання смоли, при цьому об'єм смоли збільшується в 2,5-3 рази. Набрякла смола зберігає свої властивості протягом 6 місяців під шаром води.

Для отримання Н-форми смоли беруть 50 мл набряклої смоли і додають 200 мл 10% розчину сірчаної кислоти. Суміш ретельно перемішується скляною паличкою і поміщається на магнітну мішалку, де впродовж 2 годин відбувається перемішування. Отриману суспензію залишають в спокої на 12 годин. Після закінчення обміну перевіряється кислотність розчину над осадом смоли, яка повинна мати рН=1-2. Рідина над смолою декантується, а смола, що залишилася, багато разів промивається дистильованою водою до рН=6-7. У такому вигляді смола може зберігатися 1-2 місяці. Для отримання розчину монокремнієвої кислоти, яка не містить колоїди, готується 5% розчин силікату натрію кваліфікацією не менше ЧДА. Спроба використання рідкого скла для цієї мети виявилася помилковою, оскільки практично не вдається отримати неpolімерні форми кремнієвої кислоти.

Для отримання кремнієвої кислоти 50 мл смоли КАУ-2 при перемішуванні обробляється 200 мл 5% силікату натрію протягом декількох годин при перемішуванні отриманої суспензії скляною паличкою. Якщо рН рідини над шаром смоли складає більше 7-8, то в суспензію додається невеликими порціями смола до досягнення рН=4-5. Після повного осадження смоли розчин кремнієвої кислоти зливається в чисту колбу з притертою пробкою і зберігається в прохолодному, захищеному від сонця місці. Отриманий 5% розчин кремнієвої кислоти може зберігатися не більше 5 днів. Смола, що залишилася, промивається дистильованою водою до рН=5-6 і у такому вигляді зберігається тривалий час.

Отримання колоїду заліза

Як було описано раніше, для отримання колоїду гідроксиду заліза використовувалася реакція гідролізу розчину хлориду заліза або сульфату заліза. Заздалегідь готується 10% розчин відповідної солі. Якщо розчин має сліди муті, розчин можна підкисляти декількома краплями азотної кислоти. Приготування розчину колоїду гідроксиду заліза проводять таким чином: у стакан ємністю 500-600 мл додається 400-450 мл дистильованої води і поміщається на магнітну мішалку з підігрівом. При перемішуванні вода нагрівається до температури 50-60 °С і в гарячий розчин при інтенсивному перемішуванні поволі по краплях з діляльної воронки додавали розчин

відповідної солі заліза. При правильному проведенні процесу гідролізу розчин забарвлюється в яскраво-вишневий колір. При появі перших слідів муті додавання розчину солі припиняють, а отриманий розчин гідроксиду заліза поволі протягом 2-3 годин при перемішуванні охолоджують до кімнатної температури. Кислотність отриманого розчину повинна складати 2-3 одиниці рН. Якщо кислотність розчину менше 2, його необхідно очистити за допомогою установки електродіалізу.

Приготування робочого розчину

Для проведення експерименту заздалегідь виготовляється робочий розчин шляхом розбавлення початкового розчину в співвідношенні 1:10. Для цього до мірної колби ємкістю 1000 мл вноситься 100 мл початкового розчину і додається дистильована вода до мітки. Вимірювання концентрації іонів виконані методом атомної абсорбції на спектрометрі. Були отримані наступні результати: Cs – 6,2 мг/л; Sr – 6,6 мг/л; Co – 7,3 мг/л; Mn – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л.

Проведення експериментальних досліджень

Експеримент 1

У центральну частину реактора додавали 200 мл робочого розчину, що містить іони Sr, Cs, Mn, Co і Cu. При інтенсивному перемішуванні розчин нагрівали до температури 70-75 °С. Потім в гарячий розчин поволі додавали 50 мл 5% розчину силікату натрію. Як компонент, який утворює колоїд, в розчин додавали розрахункову кількість свіжоприготованої кремнієвої кислоти по описаному раніше методу. Під час додавання кремнієвої кислоти проводився безперервний контроль рН за допомогою портативного іонометра. Під час дослідження значення рН не знижувалося нижче 9. Для утворення наночасток і дозрівання наноколоїду розчин при температурі 70-75 °С витримувався протягом 2-3 годин. Потім для осадження колоїду, що утворився, використовували колоїд гідроксиду заліза (10 мл), який заздалегідь був активований методом електродіалізу. В результаті взаємодії колоїду гідроксиду заліза з колоїдами кремнієвої кислоти утворювався осад, який залишали дозрівати на 12 годин. Надосадочна рідина, що залишилася, для відділення не осілих частинок, фільтрувалася через фільтр синя стрічка, а в освітленому розчині методом атомної абсорбції визначався залишковий вміст досліджуваних іонів, що залишилися. Результати експерименту показали, що в робочому розчині містилася наступна кількість ізотопів: Cs – 6,2 мг/л; Sr – 6,5 мг/л; Co – 7,3 мг/л; Mn – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л. Ступінь очищення склав Cs – 13,9 %; Sr – 95,4 %; Co – 48,8 %; Mn – 41,3 %; Cu – 35,5 %.

Експеримент 2

Синтез наночасток колоїдів кремнієвої кислоти проводили аналогічно методу, описаному в експерименті 1.

Потім для осадження колоїду, що утворився, використовували колоїд гідроксиду заліза (20 мл), який заздалегідь був активований методом електродіалізу. В результаті взаємодії колоїду гідроксиду заліза з колоїдами кремнієвої кислоти утворювався осад, який залишали дозрівати на 12 годин. Надосадочна рідина, що залишилася, для відділення не осілих частинок, фільтрувалася через фільтр синя стрічка, а в освітленому розчині методом атомної абсорбції визначався залишковий вміст досліджуваних іонів, що залишилися. Результати експерименту показали, що в робочому розчині містилася наступна кількість ізотопів: Cs – 6,2 мг/л; Sr – 6,5 мг/л; Co – 7,3 мг/л; Mn – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л. В даному випадку ступінь очищення склав Cs – 49,2 %; Sr – 88,4 %; Co – 49,3 %; Mn – 76 %; Cu – 37 %.

Експеримент 3

Синтез наночасток колоїдів кремнієвої кислоти проводили аналогічно методу, описаному в експерименті 1.

Потім для осадження колоїду, що утворився, використовували суміш хлориду трьохвалентного заліза і сірчаноокислого двухвалентного заліза в розрахунковій пропорції. В результаті взаємодії колоїду магнетиту з колоїдами кремнієвої кислоти утворювався осад, який залишали дозрівати на 12 годин. Надосадочна рідина, що залишилася, для відділення не осілих частинок, фільтрувалася через фільтр синя стрічка, а в освітленому розчині методом атомної абсорбції визначався залишковий вміст досліджуваних іонів, що залишилися. Результати експерименту показали, що в робочому розчині містилася наступна кількість ізотопів: Cs – 6,2 мг/л; Sr – 6,5 мг/л; Co – 7,3 мг/л; Mn – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л. Ступінь очищення склав Cs – 75,8 %; Sr – 91,5 %; Co – 89,0 %; Mn – 90 %; Cu – 87,8 %.

Експеримент 4

У центральну частину реактора додавали 200 мл робочого розчину, що містить іони Sr, Cs, Mn, Co і Cu. При інтенсивному перемішуванні в розчин вводилася розрахункова кількість бентонітової глини визначеної фракції. Потім розчин залишали у спокої на декілька годин. Надосадочна рідина, що залишилася, для відділення не осілих частинок, фільтрувалася через фільтр синя стрічка, а в освітленому розчині методом атомної абсорбції визначався залишковий вміст досліджуваних іонів, що залишилися. Результати експерименту показали, що в робочому розчині містилася наступна кількість ізотопів: Cs – 6,2 мг/л; Sr – 6,5 мг/л; Co – 7,3 мг/л; Mn – 10 мг/л; Cu – 10 мг/л. Ступінь очищення склав Cs – 18,3 %; Sr – 7,7 %; Co – 21 %; Mn – 12 %; Cu – 2 %.

Матеріали та методи

Для приготування робочого розчину були використані матеріали:

1. FeCl₃, FeSO₄ кваліфікації ЧДА або ХЧ. 2. Кремнієвокислий натрій – кваліфікації ЧДА. 3. Іоннообмінна смола КАУ-2. 4. Бентоніт, що був

виділений з бентонітової глини Черкаського родовища бентонітових і палигірськитових глин (с. Лисянка). Виділення бентоніту проводилося з бентонітової глини 2-го шару методом седиментації за стандартним методом. 5. Визначення вмісту Sr, Cs, Mn, Co і Cu проводилося атомно-абсорбційним аналізом.

Результати експериментів та їх аналіз

Результати аналізу освітленого дисперсійного середовища після виділення іонів, які імітують радіонукліди трапних вод, наведені в табл. 1-3. Кожна таблиця містить зведення про спосіб виділення іонів, які імітують радіонукліди, кількості поллютанта, що поглинувся, і його рівноважній концентрації в системі розчин – осад.

Таблиця 1

Поглинання стронцію

№ п/п	Склад	Кількість сорбенту, г	Поглинено		Сорбція, мг/г
			мг	%	
1	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 96 мл +Fe(OH) ₃ 10 мл	4,23	1,24	95,4	0,29
2	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 100 мл +Fe(OH) ₃ 20 мл з FeCl ₃	4,46	1,15	88,4	0,26
3	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 100 мл +FeCl ₃ 14 мл +FeSO ₄ 7мл	4,46	1,187	91,5	0,27
4	Вих. 200 мл+бентоніт 1,5 г	1,5	0,075	7,7	0,05

Таблиця 2

Поглинання цезію

№ п/п	Склад	Кількість сорбенту, г	Поглинено		Сорбція, мг/г
			мг	%	
1	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 96 мл +Fe(OH) ₃ 10 мл	4,23	0,17	13,9	0,04
2	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 100 мл +Fe(OH) ₃ 20 мл з FeCl ₃	4,46	0,61	49,2	0,14
3	Вих. 200 мл +Na ₂ SiO ₃ 5% 50 мл +H ₄ SiO ₄ 5% 100 мл +FeCl ₃ 14 мл +FeSO ₄ 7мл	4,46	0,94	75,8	0,21
4	Вих. 200 мл+бентоніт 1,5 г	1,5	0,17	18,3	0,11

Додатково розраховувалася площа іона в м² і заряд іона на одиницю його площі.

Характеристика іонів

№	Іон	Радіус, м	Площа, м ²	Заряд/площа іона
1.	Cs	$167 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-19}$	$0,29 \cdot 10^{19}$
2.	Sr	$112 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,25 \cdot 10^{19}$

Аналіз наведених результатів однозначно свідчить, що з розчину, що містить іони різної природи, спостерігається інконгруентне поглинання іонів. Як сорбент, який часто використовується в технологіях очищення рідких радіоактивних відходів, розглядається поглинання досліджуваних іонів з низькоконцентрованого розчину (близько 10 мг/л) бентонітовою глиною, яка на 95% складається з лужно-земельного монтмориллоніту Черкаського родовища бентонітових і палигірськитових глин (с. Лисянка). На рис. 2 наведена гістограма сорбції іонів цезію, стронцію, кобальту, марганцю і міді з розчину, що містить всі вищеназвані елементи.

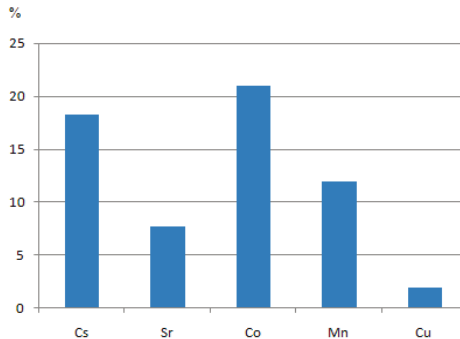


Рис. 2. Сорбція радіоактивних іонів бентонітом

Неоднорідність поглинання різних іонів, ймовірно, обумовлена, з одного боку, різною електронною щільністю (заряд/площа іона), а з іншого боку – особливістю хімічних властивостей відповідного іона. Низька щільність заряду іона цезію в порівнянні із стронцієм забезпечує відносно вільну міграцію іона через дифузну атмосферу в подвійному електричному шарі, і відповідно сорбцію на поверхні в шарі протіонів. Висока щільність заряду в іонах стронцію і міді обумовлює їх фіксацію-абсорбцію тільки в межах дифузної іонної атмосфери.

Наслідком запропонованого механізму є зменшення сумарної кількості сорбованого елемента частинкою глини і міцність утримання відповідного іона в об'ємі абсорбції частинки. Основним механізмом сорбції слід вважати еквівалентний нуклеофільний обмін між іонами дисперсійного середовища і дифузною іонною атмосферою.

З аналізу табл. 1 – 3 витікає, що гетерогенність сорбції різних елементів обумовлена хімічними властивостями іона і, особливо, здатністю утворювати координаційні зв'язки, а з іншого боку – властивостями коагулянта-осаджувача. З отриманих даних виходить, що якнайкращі результати були отримані у варіанті №3, коли як коагулянт використовувалася суміш два- і тривалентного заліза при $pH > 9$. У цих умовах експерименту іони два- і тривалентного заліза в лужному середовищі утворюють наночастки магнетиту (Fe_3O_4), на поверхні якого утворюється шар феррогідрита ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), який містить значну кількість активних функціональних рН груп.

Високе поглинання кобальту у варіанті №3 (осадження наномагнетитом) пов'язано із залученням кобальту до структури магнетиту у вигляді ізоморфного заміщення в Fe^{+2} на Co^{+2} , оскільки їх іонні радіуси близькі. Ця ж причина обумовлює підвищену сорбцію марганцю у варіанті №3 до 90 %.

Осадження кремній-кисневого колоїду колоїдом гідроксиду заліза виявилось менш ефективним по порівнянню з магнетитом.

Висновки

Аналізуючи експериментальні дані проведених нами досліджень, можна упевнено стверджувати, що видалення іонів різної природи із забрудненого водного розчину, який імітує трапні води, ефективно проводити за допомогою процедури, що передбачає синтез наночасток полікремнієвих кислот в розчині, що очищається, і подальшу коагуляцію утворених колоїдів за допомогою нанокристалів магнетиту.

1. Руденко Л.І., Хан В.Є., Кашиковський В.І., Джужа О.В. Очищення трапних вод і кубових залишків від органічних сполук, трансуранових елементів і урану на Чорнобильській атомній електростанції // Наука та інновації. 2014. Т. 10. № 3. – С.17-27.
2. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошиков В.М. Физико–химическая модель фиксации катионов с применением нанотехнологий // 36.наук.пр. Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова НАН України. – Вип 57. – К.: 2010. – С.83-86.
3. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошиков В.М., Писанська І.Р. Физико – химическое моделирование условий образования дисперсий магнетитов как агента удаления катионов из техногеннозагрязненных вод // Моделювання та інформаційні технології. 36. наук. пр. ПМЕ ім. Г.Є. Пухова НАН України. – Вип. 59. – К.: 2011. – С.105-113.
4. Забулонов Ю.Л., Кадошиков В.М., Кузенко С.В., Куценко В.А. Применение наносорбентов для очистки фильтратов полигонов ТБО // Матеріали XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення». – 11-15.09.2017, м. Харків, Науково-дослідна установа УКРНДІЕП, С.200-202.

Поступила 22.01.2018р.