

Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 1

УДК 621.039.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© М.Г.Иванец¹, Т.А.Савицкая¹, Д.Д.Гриншпан¹,
Н.Г.Цыганкова¹, А.Е.Савкин²

¹ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск

² ГУП МосНПО «Радон», Москва

Поступило в Редакцию 18 февраля 2011 г.

Проведено моделирование сорбционной очистки жидких радиоактивных отходов спецрабочных атомных электростанций от поверхностно-активных веществ. Исследована адсорбция анионного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия на различных угольных сорбентах из сложных по составу водных растворов, содержащих минеральные соли и комплексообразующие добавки.

Утилизация радиоактивных отходов является одной из самых серьезных проблем в современной атомной энергетике. По данным работы [1] общий объем отходов, накопленный только в России к 2004 г., составляет около 600 млн м³, из них более 250 тыс. м³ составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), хранящиеся на территории атомных электростанций (АЭС) и требующие более глубокого концентрирования в целях повышения экономичности процесса их очистки и утилизации [2, 3].

Особую проблему при этом представляют собой ЖРО спецрабочных АЭС, обработка которых затруднена из-за содержания в них большого количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), комплексообразующих добавок [2, 4] и других компонентов моющих средств, используемых при стирке спецодежды. Для удаления этих соединений предлагаются различные методы: предварительное окисление перманганатом калия [5] и реактивом Фентона [6], озонирование [7], мембранная очистка [8, 9], электрокоагуляция [10], а также различные адсорбционные технологии [11–15]. Ранее была показана возможность использования для этих целей специально модифицированных угольных сорбентов на основе активированного угля марки ОУ-А [16].

При проведении адсорбционной очистки сточных вод спецрабочных АЭС следует учитывать, что содержащиеся в таких ЖРО ПАВ способны самопроизвольно образовывать в растворах гидрофильные агрегаты – мицеллы, содержащие до 100 молекул ПАВ. Состояние ПАВ в растворе (в виде отдельных

молекул, ионов или их ассоциатов) и их сорбируемость на угле зависят от различных факторов: природы ПАВ, концентрации и температуры их растворов, наличия в растворе электролитов и др. [17].

Реальные сточные воды спецрабочных и санпропускников представляют собой сложные по составу водные растворы переменного состава, содержащие наряду с ПАВ частицы белковой природы, жиры, радионуклиды ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, а также нерадиоактивные минеральные соли в количестве до 15 г·дм⁻³.

Цель данной работы – изучение адсорбции ПАВ как из индивидуальных растворов, так и из растворов, содержащих наряду с ПАВ добавки минеральных солей и комплексообразующих веществ, и моделирование на их основе процесса адсорбционно-коагуляционного удаления ПАВ из водных растворов, близких по составу к ЖРО спецрабочных АЭС.

Экспериментальная часть

В работе были использованы угольные сорбенты с высокими значениями удельной поверхности и развитой пористой структурой (табл. 1): волокнистый активированный уголь марки АУТ-МИ (Светлогорское РУП «Химволокно», Белоруссия), порошок минеральный активированный уголь Silcarbon TH-90G (компания «Silcarbon», Германия), порошок древесный активированный уголь марки ОУ-А (ОАО «Сорбент», Пермь, Россия) и полученный в лабораторных условиях модифицированный сорбент на основе активированного угля ОУ-А [16, 18].

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики угольных сорбентов

Сорбент	$S_{уд}^*$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Объем пор, $cm^3 \cdot g^{-1}$		
		$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{общ}$
АУТ-МИ	1035	0.47	0.05	0.52
Silcarbon	950	0.44	0.11	0.55
ОУ-А:				
исходный	920	0.39	0.15	0.54
модифицированный	880	0.39	0.14	0.53

В качестве анионного ПАВ использовался додецилсульфат натрия (ДСН) производства фирмы «Sigma» (Германия) со степенью чистоты 95%. Рабочие концентрации водных растворов ПАВ составляли от 0.1 до 5.0 г·дм⁻³. Для моделирования ЖРО спецпрачечных АЭС и изучения влияния различных добавок на адсорбцию ДСН в раствор дополнительно вводили нитрат кобальта шестиводного и нитрат натрия, этилендиаминтетрауксусную (ЭДТК) и щавелевую кислоты (х.ч., ЗАО «Вектон», Россия).

Для изучения адсорбции анионных ПАВ к 100 см³ раствора ДСН добавляли 0.2 и 4.0 г угольного сорбента и после перемешивания в течение 30 мин при

Таблица 2

Влияние добавок минеральных солей на эффективность удаления ПАВ адсорбционным (А) и адсорбционно-коагуляционным методами (А/К)

Добавка минеральной соли	Метод очистки	Степень извлечения ПАВ, %
Без добавок	А	86.0±0.5
0.08 м. NaNO ₃	А	91.8±0.5
2.0 м. NaNO ₃	А	93.0±0.5
0.5 м. Co(NO ₃) ₂	А	92.2±0.5
Без добавок	А/К	92.5±0.5
0.08 м. NaNO ₃	А/К	93.8±0.5
2.0 м. NaNO ₃	А/К	94.0±0.5
0.5 м. Co(NO ₃) ₂	А/К	94.6±0.5

25°C твердую фазу отделяли с помощью бумажного фильтра «синяя лента», отбрасывая первые 10 см³ фильтрата.

Содержание ПАВ и ионов кобальта в очищенной воде определяли спектрофотометрически, ЭДТК – комплексометрическим титрованием по методикам, описанным в работе [19].

Величину удельной адсорбции Γ (мг·г⁻¹) рассчитывали по формуле

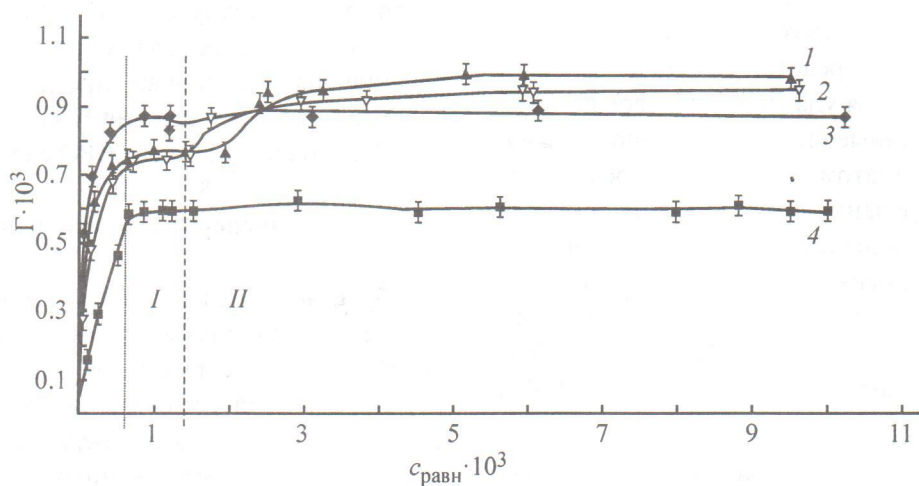


Рис. 1. Изотермы адсорбции ДСН при 25.0±0.1°C на АУ.
 Γ – удельная адсорбция (моль·г⁻¹), $c_{равн}$ – концентрация (моль·дм⁻³).
 1 – Silcarbon, 2 – ОУ-А, 3 – модифицированный ОУ-А,
 4 – АУТ-МИ.

$$\Gamma = \frac{(c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}})V}{m} \cdot 10^3,$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации растворов по анализируемому компоненту ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$), V – объем раствора (дм^3), m – масса сорбента (г).

При проведении адсорбционно-коагуляционной очистки полученную по описанной выше схеме суспензию перед фильтрованием дополнительно обрабатывали стандартным коагулянтом – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве 0.5 см^3 1%-ного водного раствора коагулянта на 100 см^3 суспензии угля с ПАВ.

Адсорбция ДСН из водных растворов на различных угольных сорбентах описывается изотермами высоко-

кого сродства, для которых характерна высокая скорость роста величины адсорбции на начальных участках изотерм (рис. 1). Изотермы адсорбции ДСН на волокнистом микропористом угле АУТ-МИ можно отнести к ленгмюровскому типу с выходом на плато при равновесных концентрациях ПАВ выше $0.65 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ (рис. 1, кривая 4). Процессу адсорбционного удаления ДСН другими порошковыми углями соответствуют изотермы ступенчатого типа. При этом наличие первого плато можно объяснить формированием насыщенного мономолекулярного слоя ДСН, второго – переориентацией молекул ПАВ и изменением строения адсорбционного слоя [20].

Сравнительный анализ изотерм адсорбции ДСН на различных угольных сорбентах свидетельствует о

Таблица 3

Степень извлечения ДСН и комплекса Со:ЭДТК из водных растворов

Состав раствора	Степень извлечения, %		
	ДСН	ЭДТК	комплекс Со:ЭДТК
ДСН ($0.9 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.5±0.5	–	–
ДСН ($0.9 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) + ЭДТК ($1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.3±0.5	94.8±0.8	–
ДСН + Со:ЭДТК (1:1)	99.3±0.5	–	85.0±2.0
ДСН + Со:ЭДТК (1:1) + ЭДТК ($1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.2±0.5	80.1±0.8	70.0±2.0
ДСН + Со:ЭДТК (1:1) + щавелевая кислота ($1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.3±0.5	–	66.0±2.0
ДСН + Со:ЭДТК (1:1) + NaNO_3 ($15 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.4±0.5	–	85.0±2.0
ДСН + Со:ЭДТК (1:1) + ЭДТК ($1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) + NaNO_3 ($15 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$)	99.2±0.5	79.8±0.8	70.0±2.0

Таблица 4

Результаты обработки реальных ЖРО модифицированным угольным сорбентом*

Параметр ЖРО	Кубовый остаток Калининской АЭС			Отходы ГУП МосНПО «Радон»		
	до обработки	после обработки	уменьшение параметра, раз	до обработки	после обработки	уменьшение параметра, раз
Объемная активность, $\text{Бк}\cdot\text{дм}^{-3}$:						
$\Sigma\beta$	35000	26000	1.4	18000	8700	2.1
$\Sigma\alpha$	–	–	–	250	3.8	65.8
Оптическая плотность	3.04	2.51	1.2	0.13	0.04	3.2
ХПК, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	8000	40	200	125	<30	4.2

* Доза угольного сорбента $5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

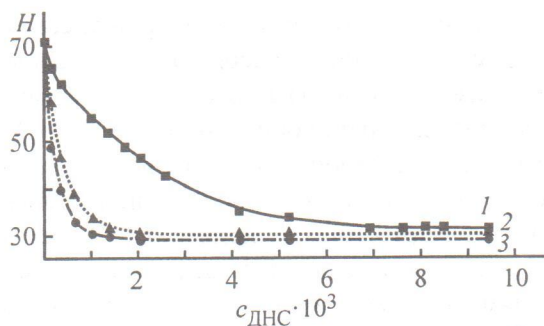


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения H ($\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$) водных растворов ДСН при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

$c_{\text{ДСН}}$ – концентрация ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$).

1 – без добавок солей; добавка: 2 – 0.1 м. NaNO_3 ,
3 – $0.1 \text{ м. Co(NO}_3)_2$.

том, что во всем исследуемом интервале концентраций ПАВ активированные угли марок ОУ-А и Silcarbon проявляют близкую сорбционную активность по отношению к анионным ПАВ (рис. 1, кривые 1, 2). В пределах экспериментальной погрешности для этих образцов совпадают величины предельной адсорбции ДСН. Близкие значения адсорбционных характеристик имеет и модифицированный ОУ-А (рис. 1, кривая 3). При этом для извлечения ДСН из разбавленных растворов более эффективным является использование модифицированного сорбента, а при обработке мицеллярных растворов ПАВ с высоким содержанием органических веществ – исходного немодифицированного угля ОУ-А. Полученные данные позволяют заключить, что в реальных условиях с учетом ценового фактора при обработке ЖРО более целесообразно использовать угли на основе ОУ-А (исходный и модифицированный), стоимость которых значительно меньше стоимости немецкого Silcarbon.

Присутствие в растворе минеральных солей приводит к образованию мицелл при более низкой концентрации ПАВ. Как видно из рис. 2, наличие в водном растворе ДСН нитратов натрия и кобальта приводит к более резкому снижению поверхностного натяжения раствора при увеличении концентрации ПАВ и способствует более раннему образованию мицелл. Так, если значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определенное по излому изотерм поверхностного натяжения, для чистого ДСН при 25°C составило $7.3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$, то в 0.1 м. растворах нитратов натрия и кобальта оно уменьшилось в 5 и 8 раз ($1.4 \cdot 10^{-3}$ и $0.9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ для нитратов натрия и кобальта со-

ответственно). Снижение ККМ в данном случае обусловлено подавлением диссоциации ионогенных групп ПАВ при повышении ионной силы раствора.

При изучении адсорбционной очистки водных растворов, содержащих ДСН, нитрат натрия и нитрат кобальта, с использованием модифицированного ОУ-А установлено, что присутствие неорганических солей в количестве $0.5\text{--}2.0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ не только не ухудшает эффективность адсорбционной очистки от ПАВ, а, напротив, приводит к увеличению адсорбции на $10\text{--}20 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 3).

Для более полного удаления ДСН с использованием модифицированного сорбента, который образует в воде высокодисперсные суспензии [18], целесообразно дополнительное применение коагулянта (табл. 2). Установлено, что высокое содержание солей (порядка $100 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) не ухудшает эффективности не только адсорбционной, но и адсорбционно-коагуляционной очистки воды. Степень извлечения ПАВ в широком интервале концентраций нитратов натрия и кобальта составляет при этом не менее 90%. При адсорбционной очистке растворов, содержащих одновременно ДСН и ионы Co^{2+} , выяснилось также, что присутствие ДСН в количестве, превышающем эквивалентное содержание кобальта, приводит к увеличению адсорбции последнего. Так, несмотря на то что в соответствии с литературными данными катионы кобальта в водных растворах не образуют ассоциатов с анионными ПАВ [21], при соотношении

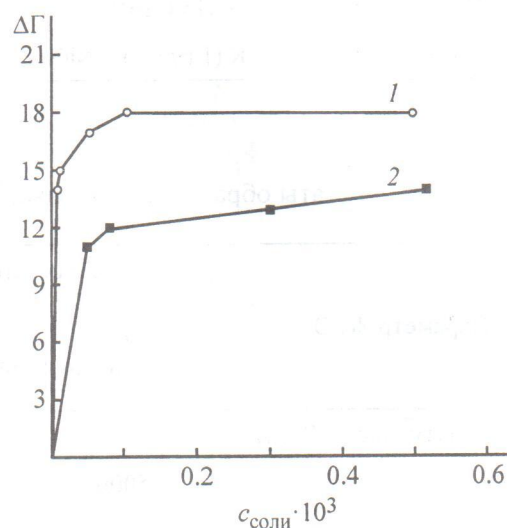


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции ДСН $\Delta\Gamma = \Gamma^* - \Gamma_{\text{ДСН}}$ от концентрации неорганических солей $c_{\text{соли}}$ ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$). Модифицированный сорбент: 1 – $\text{Co(NO}_3)_2$, 2 – NaNO_3 .

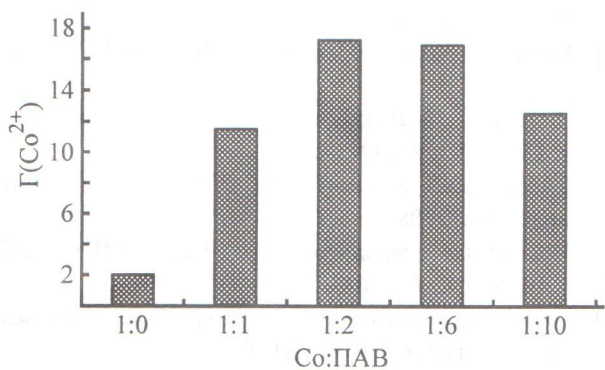


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции ионов Co^{2+} $\Gamma(\text{Co}^{2+})$ (мг·г⁻¹) от мольного соотношения Со:ПАВ.

Со:ПАВ от 1:2 до 1:6 адсорбция кобальта увеличивается в 8 раз и достигает 17.0 ± 2.0 мг·г⁻¹ (рис. 4).

Исследование растворов более сложного состава показало, что при достаточном количестве сорбента (порядка 40 г·дм⁻³) из ЖРО могут удаляться не только ПАВ, но и комплексообразующие добавки и органические соединения кобальта (табл. 3). Так, при совместном присутствии ДСН и ЭДТК использование модифицированного угольного сорбента позволяет практически полностью удалить эти соединения из раствора.

Введение в такой раствор ионов кобальта сопровождается образованием устойчивого комплекса Со:ЭДТК ($K_{\text{нест}}$ при 20°C составляет $7.9 \cdot 10^{-17}$ [22]), что в пересчете на отдельные компоненты приводит к увеличению адсорбции кобальта и уменьшению адсорбции ЭДТК. Последнее может быть объяснено архитектурой образующегося комплекса, в котором карбоксильные группы ЭДТК оказываются связанными в хелатную структуру с располагающимся в центре катионом кобальта, что приводит к снижению энергии взаимодействия этого комплексного соединения с поверхностью сорбента. По мере нарастания содержания свободной ЭДТК, а также при введении в раствор щавелевой кислоты емкость угля по комплексу Со:ЭДТК снижается приблизительно в 1.2–1.3 раза, что может свидетельствовать о конкуренции этих соединений за активные центры на поверхности сорбента. При этом высокая степень извлечения свободной ЭДТК во всех исследованных случаях указывает на предпочтительность ее адсорбции по сравнению с комплексным соединением. В то же время, как следует из данных табл. 3, ПАВ и минеральные соли, в частности NaNO_3 , практически не влияют на сорбцию комплекса Со:ЭДТК. В свою

очередь степень извлечения ДСН при избыточном количестве сорбента во всех исследованных случаях остается практически одинаковой и достигает $99.5 \pm 0.5\%$.

Результаты испытаний модифицированного угольного сорбента на реальных отходах ЖРО (табл. 4), проведенных на ГУП МосНПО «Радон», подтверждают целесообразность его использования для утилизации ЖРО с высоким содержанием органических веществ, количество которых оценивалось по показателю химического потребления кислорода (ХПК). Как видно из данных табл. 4, в результате обработки исследованных ЖРО модифицированным угольным сорбентом удается снизить в 4 раза ХПК, т.е. практически полностью удалить органические вещества, затрудняющие очистку ЖРО по традиционной схеме, в 1.4–2.1 раза снизить объемную β -активность растворов и в 65 раз уменьшить суммарную α -активность.

Выводы

1. При исследовании адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов, моделирующих сточные воды спецпрачечных АЭС, на различных угольных сорбентах показано, что для удаления поверхностно-активных веществ наиболее эффективными и целесообразными с экономической точки зрения являются порошковые угольные сорбенты на основе активированного угля марки ОУ-А.
2. Установлено, что при достаточном количестве сорбента из жидких радиоактивных отходов могут удаляться не только поверхностно-активные вещества, но и комплексообразующие добавки и органические соединения кобальта. При этом адсорбционному извлечению кобальта способствуют образование им комплексного соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой.
3. Предлагаемая адсорбционно-коагуляционная технология позволит значительно увеличить эффективность очистки сточных вод спецпрачечных атомных электростанций, в ряде случаев отказаться от используемых в настоящее время небезопасной и дорогостоящей стадии озонирования, малопроизводительного обратного осмоса, снизить количество ионообменных смол, необходимых для полного извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов, и тем самым уменьшить объем захораниваемых радиоактивных отходов.

Список литературы

- [1] *Меньшиков В.Ф.* // Аналитический ежегодник «Россия в окружающем мире». М.: Модус_К-Этерна, 2005. С. 81–127.
- [2] *Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М.* Технология водоочистки на атомных энергетических установках. Киев: Наук. думка, 1986. 272 с.
- [3] *Шульга Н.А., Соколова И.Д.* // Атомн. техника за рубежом. 2008. № 9. С. 3–19.
- [4] *Guerrero A., Goñi S., Allegro V.R.* // J. Hazard Mater. 2009. V. 161. N 2–3. P. 1250–1254.
- [5] *Руденко Л.И., Джужа О.В., Хан В.Е.* // Доповіді Нац. акад. наук України. 2008. № 5. С. 151–154.
- [6] *Perkowski J., Józwiak W., Kos L., Stajszczyk P.* // Fibres and Text. East. Eur. 2006. V. 14. N 5. P. 114–119.
- [7] *Омельчук В.В., Стахов М.Р., Савкин А.Е. и др.* // Безопасн. окруж. среды. 2007. № 3. С. 34–38.
- [8] *Демкин В.И., Адамович Д.В., Амелин В.С., Пантелеев В.И.* // Критические технологии. Мембраны. 2002. № 15. С. 10–13.
- [9] *Rabby A.K.* // Membr. Technol. 2008. V. 2008. N 11. P. 9–13.
- [10] *Onder E., Koparal A.S., Ogutveren U.B.* // Separ. a. Purif. Technol. 2007. V. 52. N 3. P. 527–532.
- [11] *Мясоедова Г.В., Никашина В.А.* // Рос. хим. журн. 2006. № 5. С. 55–63.
- [12] *Matsuo T., Nishi T.* // Carbon. 2000. V. 38. N 5. P. 709–714.
- [13] *Omar H.A., Moloukhia H.* // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. N 2–3. P. 242–246.
- [14] *Шилина А.С., Меленчук В.К.* // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2008. № 3. С. 24–30.
- [15] *Маслов А.А., Авсарагов Х.Б.* // Вестн. МГТУ. 2007. Т. 10. № 4. С. 621–623.
- [16] *Гриншпан Д.Д., Иванец М.Г., Бахир Н.К. и др.* // Безопасн. жизнедеят. 2009. № 9. С. 13–17.
- [17] *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: Синтез, свойства, анализ и применение. СПб: Профессия, 2007. 240 с.
- [18] *Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 1. С. 1–7.
- [19] *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
- [20] *Когановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наук. думка, 1978. 176 с.
- [21] *Чернова Р.К.* // Изв. Саратов. ун-та. Химия, биология, экология. 2005. Т. 5. Вып. 1. С. 33–40.
- [22] *Краткий справочник физико-химических величин.* М.: СпецЛит, 1998. 232 с.