

## РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

М. С. Хамад Амин

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 21.01.2012 г.

**Аннотация.** В последнее время в России и за рубежом ведутся активные исследования по поиску новых воздействующих реагентов и технологий на их основе, придающих очищаемой воде стандартные качества. Особый интерес представляют исследования, связанные с использованием для этих целей целого класса ионизирующих и радиационных воздействий. Настоящая работа посвящена анализу существующих и поиску новых радиационных технологий очистки воды. В работе на примере очистки воды, загрязненной фенолом, показана эффективность процесса облучения в режиме последовательного цикла (УФ-гамма). Проведена примерная оценка радиационной очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** водоочистка, сточные воды, радиация, радиоллиз, способы очистки воды, ультрафиолетовое излучение (УФ).

## RADIATION METHODS OF WATER PURIFICATION

M. S. Hamad Ameen

**Abstract.** Recently, active research has been conducted in Russia and abroad to search for new acting reagents and technologies based on them, which give the water to be treated standard qualities. Of particular interest are studies related to the use of a whole class of ionizing and radiation effects for these purposes. The present work is devoted to the analysis and existing search for new radiation technologies for water treatment. On the example of purification of water contaminated with phenol shows the efficiency of the irradiation process in the sequential cycle mode (UV-gamma). An approximate evaluation of radiation treatment of waste water was carried out.

**Keywords:** water treatment, wastewater, radiation, radiolysis, water purification methods, UF- radiation.

### ВВЕДЕНИЕ

Водная оболочка Земли (гидросфера) объединяет все водные ресурсы планеты. Вода на Земле имеет огромное значение и играет важную роль для существования биоты [1]. Вода присутствует в каждом живом организме, вода – это основа жизни на Земле. Наибольший объём водных ресурсов использует человек в производственной сфере и сельском хозяйстве [2]. Вода присутствует на Земле в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком, газообразном (водяной пар) [3].

С увеличением численности населения, ростом промышленного производства, интенсивности сельского хозяйства и других видов человеческой деятельности потребление воды быстро растёт [4–7], что сопровождается загрязнением водных ресурсов Земли. При этом, в настоящее время уже около 700 млн. человек живет в регионах, где обеспечение водными ресурсами ниже минимального уровня [5]. По прогнозам ученых к 2025 год эта цифра может вырасти до 3 млрд. человек. Нехватка пресной воды на Земле превращается в одну из самых актуальных проблем, с которой столкнулось мировое сообщество.

Решение проблемы обеспечения чистой пресной водой — это создание новых технологий очистки бытовых, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод, развитие производства специальной техники и оборудования для очистки воды, переход промышленности на замкнутый оборот водопотребления. Водоочистка — это процесс удаления примесей в воде твердых частиц и газов, вредных биологических организмов и химических веществ, которые представляют опасность для человека и окружающей природы. Окончательным результатом полной очистки является питьевая вода.

Целью работы являлся — сравнительный анализ существующих и перспективных технологий очистки загрязненных вод, поиск новых процессов очистки на основе фотонно-радиационных воздействий с повышенными эффективностью и технико-экономическими показателями.

## **1. ОСНОВНЫЕ ТРАДИЦИОННЫЕ ВИДЫ ВОДООЧИСТКИ**

Очистка механическим способом. Суть метода заключается в том, чтобы отделить нерастворимые составляющие (например, мусор). При механической очистке вода проходит три этапа: процеживание, отстаивание и фильтрация. Этот метод самый дешевый и простой, но в то же время неэффективный, степень очистки всего 60–65%.

Химическая очистка. Проходит путем добавления в жидкость химических растворов и газов, которые убивают вредную микробиоту. Вода, прошедшая такую очистку, может быть использована на промышленных предприятиях и в сельском хозяйстве.

Очистка с использованием коагулянтов. Коагулянты — это химические реагенты, которые ускоряют в водоочистке процесс сцепления (при соударении) мелких частиц, которые после сцепления оседают на фильтре.

Очистка с помощью реакции нейтрализации. При реакции нейтрализации добавляют вещества, которые нейтрализуют посторонние элементы. Этими веществами могут быть, к примеру, NaOH и  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ , или слабые органические кислоты (лимонная кислота или серная).

Всё более широкое применение находят процессы, связанные с флотацией, сорбцией, экстракцией, ионообменом, электродиализом, обратным осмосом, термическими методами, а также процессы биологической очистки, базирующиеся на использовании живых организмов.

Большое внимание и интерес для специалистов, работающих в области современной водоподготовки, представляют новые технологии, в том числе, с использованием радиационных и ионизирующих излучений.

## **2. РАДИАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ И ЕЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ**

В связи с развитием промышленности возрастает потребление воды и количество загрязнителей. Загрязнители носят различный характер: механические, биологические, химические, и т. д., которые чаще всего в сточных водах присутствуют в комплексе. Это требует создания методов очистки, носящих универсальный характер. Помимо универсальности, они должны обладать хорошими технико-экономическими показателями, под которыми понимается простота их технической реализации и приемлемая стоимость. Существующие методы очистки сточных вод не отвечают этим требованиям, причиной чему является наличие в очищенных водах вредных химических примесей (типа хлора), химических реагентов, которые использовались для очистки воды, ухудшаются потребительские показатели воды, связанные с прозрачностью, вкусом, запахом, и т. д. Наличие активных загрязнителей в очищенной воде (хлор и т. д.) приводят к быстрому выходу из строя водоочистительных комплексов и разрушению водопроводной сети.

В последнее время у нас в стране и за рубежом ведутся активные исследования по поиску новых воздействующих реагентов и технологий на их основе, придающих очищаемой воде стандартные качества. Особый интерес представляют исследования, связанные с возможным использованием для этих целей, целого класса ионизирующих и радиационных воздействий. Этот интерес вызван тем, что с их помощью можно решить многие проблемы современной очистки воды

Радиационное воздействие создает в природных и сточных водах высокоактивные продукты фотолиза и радиолиза, которые в химических реакциях с загрязнениями переводят их в нерастворимую фазу, что делает возможным получение воды с высокими потребительскими свойствами. Радиационное воздействие может провести качественную дезинфекцию и дегельминтизацию. При использовании источников ионизирующего излучения с энергией излучения не более 3 МэВ, в воде отсутствует радиационный фон. Применение ионизирующего излучения полностью исключает биологическую чистку и использование химических реактивов.

### 3. АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УФ И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В РАДИАЦИОННОЙ ВОДОПОДГОТОВКЕ

Анализ экспериментальных измерений, проведенных в Институте Физической Химии РАН, по воздействию фотолиза на водные растворы нитратов и фенола показал существенное различие происходящих в указанных растворах реакций при облучении гамма-квантами, УФ-излучением и комплексным облучением (когда задействованы и УФ и гамма-излучение). В качестве источника гамма-излучения была использована установка  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы  $4,4 \cdot 10^{-2}$  Гр/с, а источником УФ-излучения служила ртутная лампа ДРШ-250, мощность дозы излучения которой равнялась  $2,8 \cdot 10^{15}$  (эВ/(г\*с)). Вода, загрязненная фенолом, облучалась УФ-светом и гамма-лучами в совместных или последовательных режимах. Результаты измерений концентрации фенола в водных растворах под действием излучений в разных режимах в зависимости от времени излучения представлены в Таблице 1.

Как известно [8, 9] фенол при процессе фотолиза и радиолиза окисляется с образованием одних и тех же конечных продуктов, поэтому можно было бы ожидать аддитивности в разложении фенола при совместном действии света и ионизирующего излучения систем. Полученные экспериментальные данные в Таблице 1 показывают, что такая аддитивность присутствует только при последовательном воздействии УФ- излучения, а затем гамма-лучей (III группа). При комплексном (IV группа) и последовательным облучением гамма-лучами, а затем УФ- излучением (V группа) скорость разложения фенола превышает аддитивную.

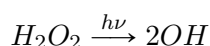
Во всех случаях кинетика разложения фенола описывается уравнением первого порядка [9], константы которого, описывающие эффективную скорость окисления фенола для данных интенсивностей гамма-лучей и УФ-излучения, имеют вид:

$$k = \ln [C_6H_5OH]_{\text{исх}} - \frac{\ln [C_6H_5OH]_t}{t, \text{мин}^{-1}},$$

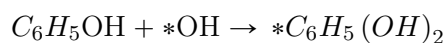
и приведены в Таблице 2. Из Таблицы 2 видно, что скорость процесса фотолиза на порядок ниже скорости процесса радиолиза. Из результатов, показанных в Таблице 2, можно сделать вывод, что эффективная константа скорости при последовательном облучении в 2 раза больше, а при одновременном в 1,5 раза больше суммы эффективных констант раздельного радиолиза и фотолиза.

Видимые особенности процесса фоторадиационного окисления фенола объясняются участием в процессе окисления стабильных продуктов радиолиза, в частности пероксида водорода. Радиационно-химический выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  найден равным  $(2,9 \pm 0,3)$  молекула/100 эВ. При

воздействии УФ-излучения из перекиси водорода образуются радикалы ОН:



с выходом, равным  $(1,4 \pm 0,2)$ , которые ускоряют окисление фенола по реакции:



с константой скорости  $1,4 \cdot 10^{10}$  л/(моль с). Фактически, разложение фенола при последовательном облучении, совпадает с разложением фенола под воздействием УФ-излучения в модельных растворах, содержащих перекись водорода в концентрациях, которые образуются при гамма-облучении. Можно полагать, что при фотохимическом разложении пероксида водорода его концентрация при совместном (УФ-свет+гамма-лучи) облучении будет меньше, чем при радиационном воздействии. Однако, концентрация  $H_2O_2$ , образовавшегося при радиационном воздействии, оказалась меньше, чем при фоторадиационном облучении. Следует отметить, что наибольшее накопление пероксида водорода наблюдается при одновременном облучении, а при фотолизе  $H_2O_2$  практически не образуется.

Таблица 1. Изменение концентрации фенола в водных растворах под действием комплексных излучений в зависимости от времени воздействия. I группа – УФ (фотолиз); II группа – гамма-радиолиз; III группа – последовательное (УФ, гамма)-облучение; IV группа – одновременное (УФ + гамма)-облучение; V группа – УФ + (УФ + гамма) +  $H_2O_2$ .

t, мин	Концентрация фенола, мг./л				
	I группа	II группа	III группа	IV группа	V группа
10	9.9	9.5	9.4	9.2	9.1
20	9.8	9.0	8.75	8.3	8.0
30	9.75	8.5	8.2	7.5	7.1
40	9.65	8.0	7.7	7.0	6.3
50	9.55	7.65	7.3	6.5	6.0
60	9.5	7.3	7.0	6.3	5.7

Таблица 2. Эффективные константы скорости окисления фенола при различных видах воздействия,  $\text{мин}^{-1}$ .

Концентрация фенола, мг/л	УФ-излучение	$\gamma$ – лучи	УФ-излучение, $\gamma$ -лучи (послед.)	УФ-излучение + $\gamma$ -лучи (одновремен)	$\gamma$ – лучи, УФ – излучение (послед.)
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
10	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Исследовав механизм разложения фенола в водном растворе путем фоторадиационного воздействия на него и определив роль перекиси водорода в данном процессе, естественно использовать добавки  $H_2O_2$  для повышения эффективности процесса радиационной очистки воды. Из Таблицы 3 видно, что добавление перекиси водорода ускоряет процесс разложения фенола при всех видах воздействия излучений, причем эффект растет с ростом концентрации  $H_2O_2$  в растворе. При этом в случае последовательного облучения эффективность увеличивается на 2 порядка по сравнению с радиационным разложением. На Рис. 1 представлены зависимости концентрации  $H_2O_2$  от времени облучения в аэрированном водном растворе фенола при одновременном (гамма+УФ), последовательном (гамма, УФ) и отдельном гамма-облучении, свидетельствующие об ускорении разложения фенола при всех видах воздействия

Таблица 3. Эффективные константы скорости процесса разложения фенола (10 мг/л) при различных видах облучения (мин<sup>-1</sup>).

Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/л	УФ-свет	γ – лучи	УФ-свет + γ-лучи (одно-врем.)	УФ- свет, γ-лучами (послед.)	γ – лучи,УФ – свет (послед.)
0	6,6·10 <sup>-4</sup>	5,3·10 <sup>-3</sup>	9,0·10 <sup>-3</sup>	6,0·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-2</sup>
1·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
3·10 <sup>-4</sup>	2,6·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>	4,8·10 <sup>-2</sup>	5,1·10 <sup>-2</sup>	7,0·10 <sup>-2</sup>
7,5·10 <sup>-4</sup>	5,6·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-
1,5·10 <sup>-3</sup>	9,5·10 <sup>-2</sup>	3,5·10 <sup>-2</sup>	1,7·10 <sup>-1</sup>	2,0·10 <sup>-1</sup>	2,6·10 <sup>-1</sup>
3·10 <sup>-3</sup>	1,6·10 <sup>-1</sup>	4,0·10 <sup>-2</sup>	2,8·10 <sup>-1</sup>	4,8·10 <sup>-1</sup>	6,2·10 <sup>-1</sup>

излучений, с ростом концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе. При этом наибольшую эффективность демонстрирует цикл (гамма, УФ).

Таким образом, можно предложить способ очистки загрязненных вод, в котором для улучшения эффективности процесса разложения загрязнений следует использовать совмещение действия ионизирующего и УФ-излучения, который показал свою эффективность на примере очистки воды, загрязненной фенолом и другими органическими загрязнениями. Для ускорения процесса очистки следует применять добавку пероксида водорода.

#### 4. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАДИАЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОД

##### 4.1. ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕ <sup>60</sup>Co

Чаще всего для радиационных работ применяется радиоактивный изотоп <sup>60</sup>Co. Количество кобальта, необходимого для получения 1 КВ энергии, равно 68000 кюри [10]. Основное достоинство <sup>60</sup>Co – возможность изготовления источника любого вида и формы. Период полураспада <sup>60</sup>Co равен 5,3 года, в результате чего для поддержания начального уровня мощности источника ежегодно требуется добавлять кобальт в количестве 14% от первоначального. Была посчитана стоимость радиационной обработки сточной воды для завода, дающего общий сток объемом 40000 м<sup>3</sup>/сутки. При этом принималось, что для очистки требуется доза 0,1 Мрад, а эффективность использования излучения составляет 75%. Расчет показывает, что для очистных сооружений требуется 40 Мкюри <sup>60</sup>Co. При проведении расчета, 1 кюри <sup>60</sup>Co стоил 30 рублей 50 копеек. Исходя из этого можно подсчитать, что стоимость источника составляет 1,2·10<sup>9</sup> рублей. Если срок амортизации равняется 10 годам, то годовая амортизация составит 1,2 10<sup>8</sup> рублей. Стоимость годовой добавки (14%) для поддержания постоянной мощности источника равняется 1,7 10<sup>8</sup> рублей. Отсюда получается, что стоимость радиационной обработки воды, равная общей стоимости, деленной на объем обработанной за год воды, составляет 20руб/м<sup>3</sup>.

##### 4.2. ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕ <sup>137</sup>Cs

Преимущества <sup>137</sup>Cs связаны с длительным периодом полураспада и с перспективностью производства в связи со строительством атомных электростанций. Поскольку энергия гамма-излучения <sup>137</sup>Cs на один распад в 4,5 раза ниже, чем у <sup>60</sup>Co, то источнику <sup>60</sup>Co в 40 Мкюри соответствует источник <sup>137</sup>Cs в 180 Мкюри. При стоимости ~ 15 рублей за кюри начальная стоимость источника для предприятия указанной выше мощности составляет 2,7 10<sup>9</sup> рублей. Если считать, что период амортизации составляет 20 лет, то годовая стоимость 1,36 10<sup>8</sup> рублей. Эту сумму необходимо увеличить на 6 10<sup>7</sup> рублей за счет ежегодной добавки

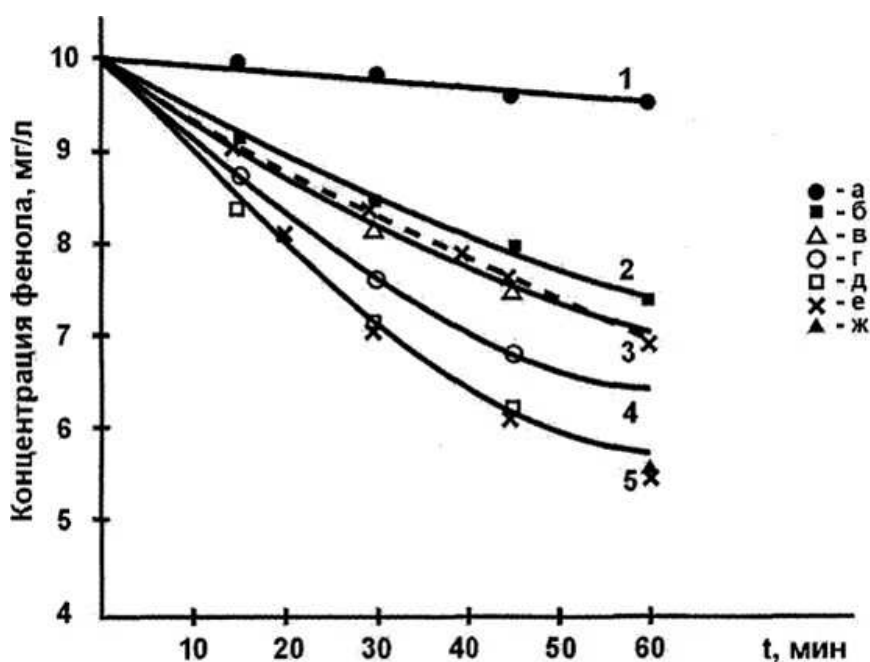


Рис. 1. Кинетика разложения фенола при: 1(а) – фотолизе; 2(б) – гамма- радиолизе; 3(в) – последовательном (УФ, гамма) облучении; 4(г) – одновременном (УФ + гамма) облучении; 5(д) – последовательном (гамма, УФ) облучении; 5(е) – фотолизе модельных растворов, содержащих фенол и перекись водорода в концентрациях, которые образуются в водных растворах фенола при гамма-облучении; 5(ж) – дооблучении УФ-излучением после одновременного (УФ + гамма)- облучения.

для поддержания постоянной мощности источника. Таким образом годовая стоимость  $^{137}\text{Cs}$  составит  $1,96 \cdot 10^8$  рублей. Отсюда стоимость энергии излучения, необходимой для очистки, равняется 13,5 рублей/м<sup>3</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку такие традиционные методы очистки воды как механические, биологические, химические, термические и т. д. уже не отвечают современным экологическим требованиям [10], то следует обратиться к помощи радиационно-химических методов. Ионизирующие излучения создают в любой системе высоко активные продукты радиолиза (электроны, свободные радикалы, ионы, возбужденные частицы), которые взаимодействуют с присутствующими в воде загрязняющими веществами, инициируя их химические превращения, которые приводят, в конечном итоге, к полной очистке системы. В работе продемонстрировано, что наиболее эффективным методом очистки сточных вод, которые в большинстве случаев представляют собой водные растворы фенолов, является комплексное действие радиации и УФ-облучения. Полученная кинетика разложения фенола (относительное изменение концентрации фенола в воде от времени очистки) показала наибольшую эффективность (снижение в 1,8 раза концентрации фенола) при фотолизе модельных растворов, содержащих фенол и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в концентрациях, которые образуются в водных растворах фенола (10 мг/л) при гамма-облучении. Отмечена важная роль в фоторадиационном окислении, образующегося в процессе радиолиза, пероксида водорода, и продемонстрировано, что при одновременном (гамма+УФ), последовательном (гамма, УФ) и отдельном гамма-облучении происходит ускорение разложения фенола с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе.

Проведенная оценка и расчет стоимости радиационной очистки сточных вод и водоподготовки с использованием в качестве источника излучения изотопа  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$  показывает, что стоимость 1 м<sup>3</sup> очищенной воды с использованием  $^{60}\text{Co}$  составляет ~20 рублей, с использованием  $^{137}\text{Cs}$  — 13,5 рублей. При оценке затрат на 1 м<sup>3</sup> чистой воды традиционными методами, равной ~ 42 рубля, проведенный расчет показал приемлемую стоимость новых методов фоторадиационной очистки воды.

Для успешного внедрения предлагаемого метода необходима разработка и промышленный выпуск дешевых и технически совершенных источников излучения, обеспечивающих экономически выгодное применение излучения для очистки сточных вод как в крупных, так и в более мелких масштабах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henniker, J. C. The Depth of the Surface Zone of a Liquid / J. C. Henniker // *Reviews of Modern Physics*. — 1949. — V. 21, № 2. — P. 322–341.
2. Gleick, P. H. *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources* / P. H. Gleick. — Oxford University Press, 1993.
3. Радиационная химия. Энциклопедический словарь юного химика / Сост. В. А. Крицман, В. В. Станцо. — М. : Педагогика, 1990. — С. 200.
4. Le Caër S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub>Production under Ionizing Radiation / S. Le Caër // *Water*. — 2011. — V. 3. — P. 236.
5. Оценочное использование воды в Соединенных Штатах в 2015 году / Дитер, Шерил А. и др. — 2018.
6. Глейк, П. Х. Пиковая вода / П. Х. Глейк, М. Паланиаппан, // *Труды Национальной академии наук*. — 2010.
7. Пресс-релиз Организации Объединенных Наций POP/952 (13 марта 2007 года). Население мира увеличится на 2,5 миллиарда человек к 2050 году.
8. Betterton, C. Introduction to Structured Water with Clayton Nolte / C. Betterton. — Ultimate Destiny Network, 2011. — P. 5–7.
9. Аткинс, П. В. Физическая химия Аткинса / П. В. Аткинс, Дж. де Паула, Дж. Кеелер. — Оксфорд, 2018.
10. Centre for Affordable Water and Sanitation Technology, *Biosand Filter Manual: Design, Construction, & Installation*. — 2007.

## REFERENCES

1. Henniker J.C. The Depth of the Surface Zone of a Liquid. *Reviews of Modern Physics*, 1949, vol. 21, no. 2, pp. 322–341.
2. Gleick, P.H. *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*. Oxford University Press, 1993.
3. Radiation chemistry. *Encyclopedic Dictionary of a Young Chemist*. V.A. Kriczman, V.V. Stanzo. [Radiacionnaya ximiya. Enciklopedicheskiy slovar' yunogo ximika. Sost. V.A. Kriczman, V.V. Stanco]. Moscow, 1990, p. 200.
4. Le Caër S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub>Production under Ionizing Radiation. *Water*, 2011, vol. 3, p. 236.
5. Dieter et. al. Estimated Water Use in the United States in 2015. [Diter, Sheril A. i dr. Ocenochnoe ispol'zovanie vody v Soedinennyx Shtatax v 2015 godu]. 2018.
6. Gleick P.H., Palaniappan M. Peak water. [Gleyjk P.X., Palaniappan M. Pikovaya voda]. *Trudy Nacional'noy akademii nauk — Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010.
7. United Nations Press Release POP / 952 (13 March 2007). The world's population will increase by 2.5 billion by 2050. Press-reliz Organizacii Ob'edinennyx Naciy POP/952 (13 marta

2007 goda). Naselenie mira uvelichitsya na 2,5 milliarda chelovek k 2050 godu.

8. Charles Betterton. Introduction to Structured Water with Clayton Nolte. Ultimate Destiny Network, 2011, pp. 5–7.

9. Atkins P.W., De Paula J., Keeler J. Physical Chemistry of Atkins. [Atkins P.W., De Paula J., Keeler J. Fizicheskaya khimiya Atkinsa]. Oxford, 2018.

10. Centre for Affordable Water and Sanitation Technology, Biosand Filter Manual: Design, Construction, & Installation, 2007.

<i>Хамад Амин Мохаммед Сабер Хамад</i>	<i>Hamad Ameen Mohammed Saber Hamad</i>
<i>Амин, Физический факультет, Воронеж-</i>	<i>Ameen, Physics faculty, Voronezh state</i>
<i>ский госуниверситет, Воронеж, Россия</i>	<i>university, Voronezh, Russia</i>
<i>E-mail: mohammedsaber956@gmail.com</i>	<i>E-mail: mohammedsaber956@gmail.com</i>