

# **Radiační odstraňování vybraných kontaminantů z podzemních a odpadních vod**

**Václav Čuba, Viliam Múčka, Milan Pospíšil,  
Rostislav Silber**

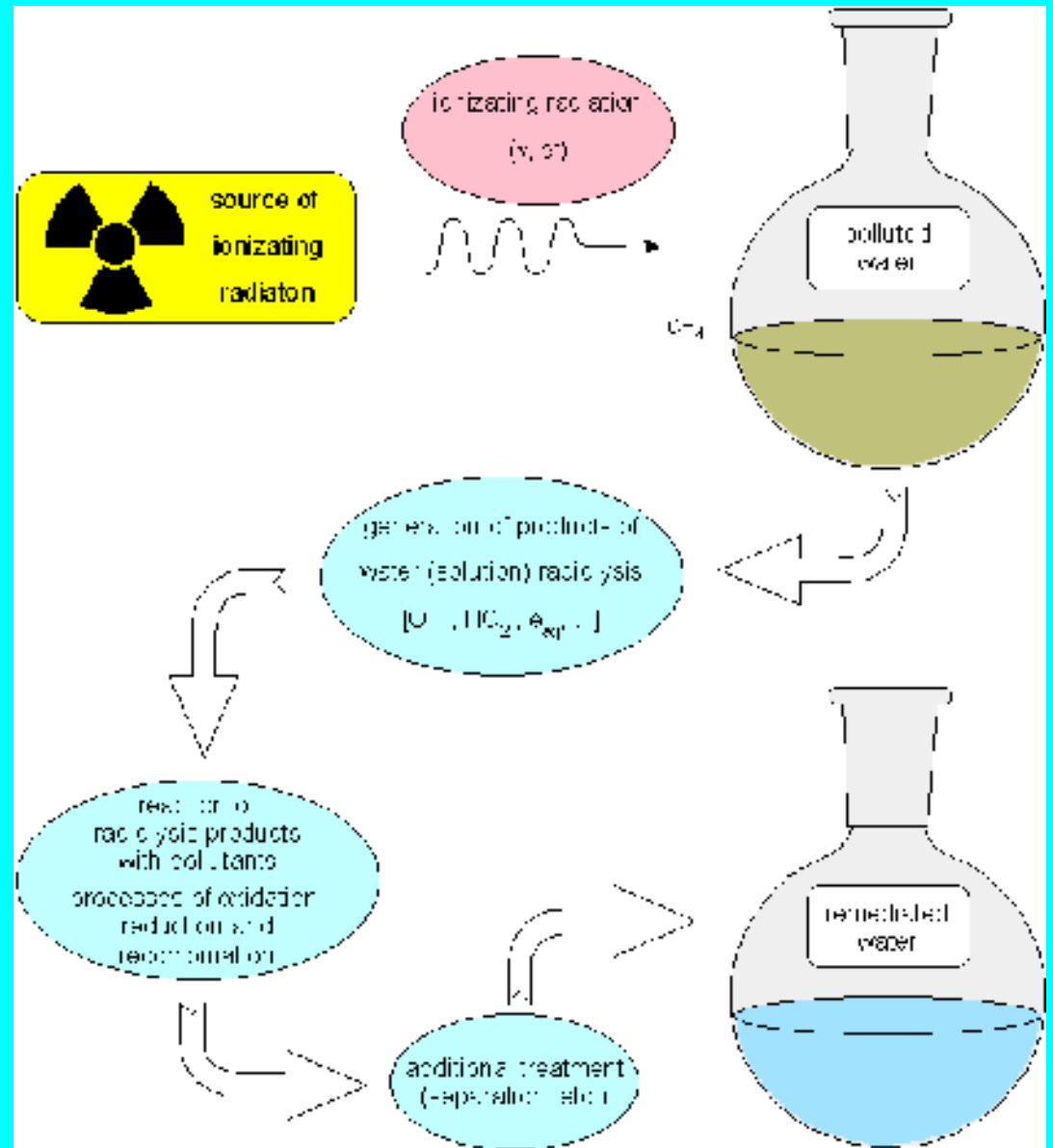
***ČVUT v Praze***

*Centrum pro radiochemii a radiační chemii*

*Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská*

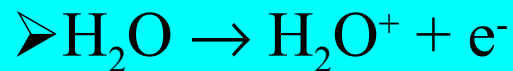
# Princip metody

- Ozařování znečištěné vody
- Radiolýza vody za vzniku reaktivních meziproduktů
- Reakce kontaminantu s těmito produkty
- Degradace/vznik konečných produktů
- Případná separace konečných produktů

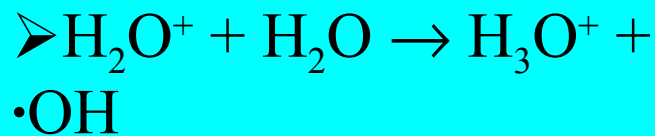


# Radiolýza vody – obecné schéma

Tvorba iontového páru:



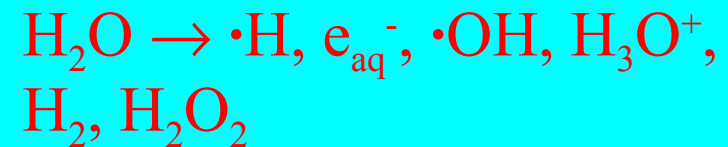
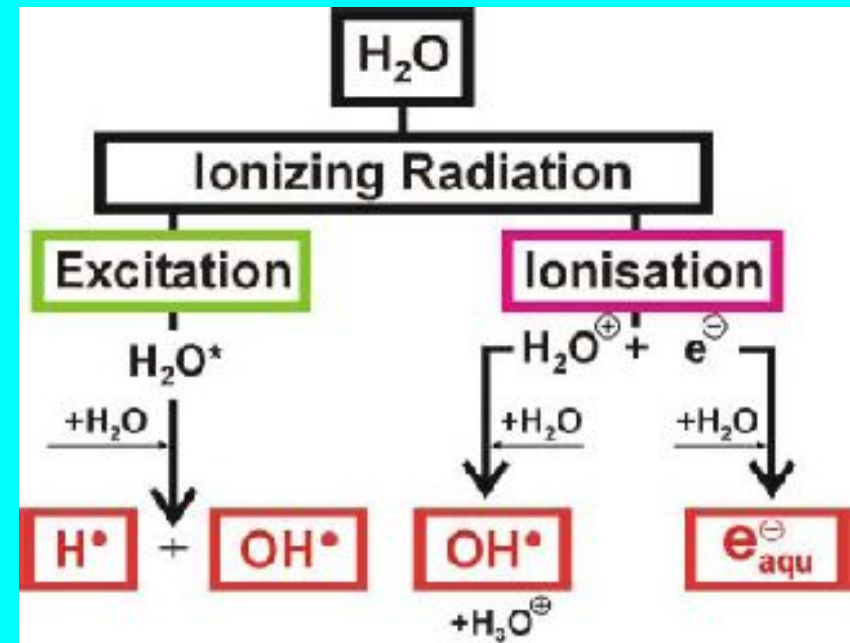
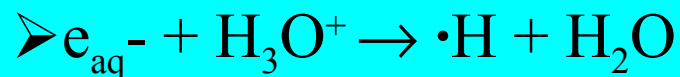
Vznik OH radikálu:



Excitace:



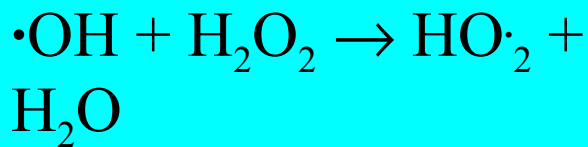
Vznik vodíku:



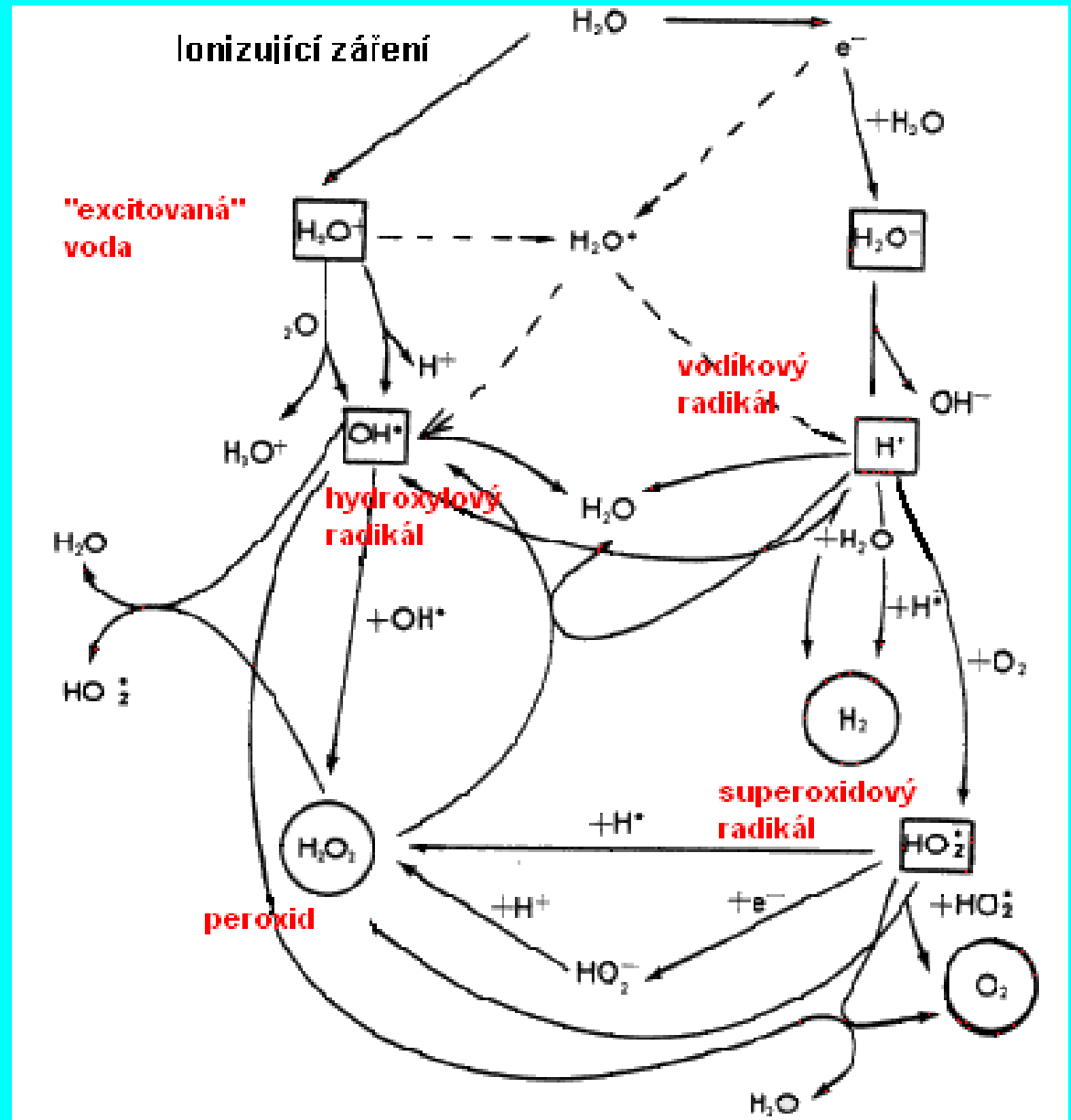
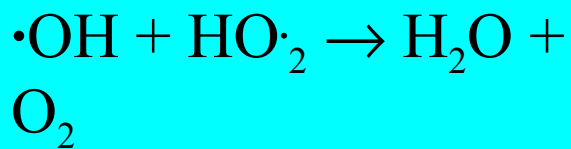
Vznik peroxidu  
vodíku



Vznik  
hydroperoxylového  
radikálu



Vznik kyslíku



# Základní charakteristika reakcí kontaminantů s meziprodukty radiolýzy

## → Odstraňování kovů

- Podstatou procesu je radiační redukce některých kovů hydratovanými elektrony:  
$$\text{Me}^{x+} + x\text{e}^{-}_{\text{aq}} = \text{Me}^0$$
- Podmínkou je eliminace vlivu oxidujících produktů radiolýzy vody - nutná přítomnost vychytávačů
- Dalším možným mechanismem je radiační precipitace
- Následná separace tuhé fáze

## → **Radiační dechlorace**

- Postupné odštěpování atomů chloru
- Následná degradace uhlíkového skeletu
- Častěji oxidační, méně často redukční mechanismus degradace
- Závislost na přítomnosti rozpuštěného kyslíku
  - Oxidační mechanismus rozkladu
  - $\text{CHCl}_3 + \text{OH}\cdot = \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3$
  - $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{OO}\cdot$
  - $\text{CCl}_3\text{OO}\cdot = \text{CO}_2 + 3\text{Cl}\cdot$

➤ Úplný rozklad TCE a PCE:

2. oxidační proces:

- ✓ probíhá za vzniku jedné molekuly  $\text{CO}_2$ , jedné molekuly  $\text{HCOOH}$  a tří, respektive čtyř chloridových iontů na jeden záchyt  $\text{OH}$  radikálu.

4. Redukční proces:

- ✓ v případě redukčního mechanismu vzniká místo kyseliny mravenčí kyselina glyoxylová.

# Příprava experimentů

- Laboratorně připravené vzorky kontaminantu v destilované, přírodní (různé lokality v ČR) a odpadní vodě (ČOV Praha)
- *Další chemická úprava roztoku – přidávek látek ovlivňujících radiační proces*
- Odvzdušňování, sycení různými plyny
- Ozařování v uzavřených celách nebo kontinuální ozařování větších objemů



# Ozařování

- Ozařování gama paprsky – radionuklidový zdroj  $^{60}\text{Co}$ ;  $T_{1/2} = 5,27$  roku; emituje dva fotony o energiích 1,17 a 1,33 MeV.
- Ozařování elektrony (tenké vrstvy) – lineární urychlovač LINAC 4-1200; energie emitovaných elektronů 4 MeV

# Analýza

- Plynová chromatografie (ECD) – stanovení chlorovaných látek
- Kapalinová chromatografie, UV/Vis spektrofotometrie – stanovení organických komplexů
- Atomová absorpční spektrometrie – stanovení koncentrace kovů v roztoku
- Měření iontově selektivní elektrodou – stanovení koncentrace chloridů

# Veličiny pro popis procesu

## ➤ Dávka záření $D$ [J/kg]:

- o množství energie absorbované hmotnostní jednotkou ozářené látky. Dávku lze vypočítat z výkonu (zářivého, elektrického...) ozařovacího zdroje, nebo ji lze stanovit experimentálně pomocí dozimetřů

## ➤ Dávkový příkon $D'$ [D/h = J/kg·h]:

- o dávka absorbovaná ozářenou látkou za časovou jednotku

## ➤ Radiačně chemický výtěžek $G$ [mol/J]:

- o počet přeměněných molů ozářené látky připadající na 1J zářivé energie

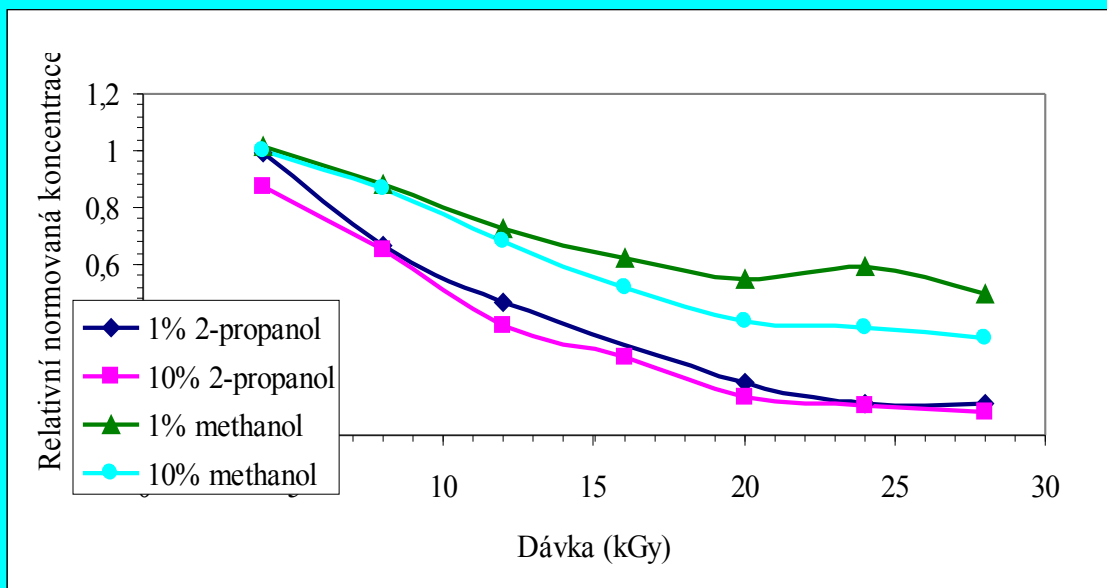
## ➤ Stupeň přeměny:

- o  $\alpha = 100 (c_t - c_0)/c_0$

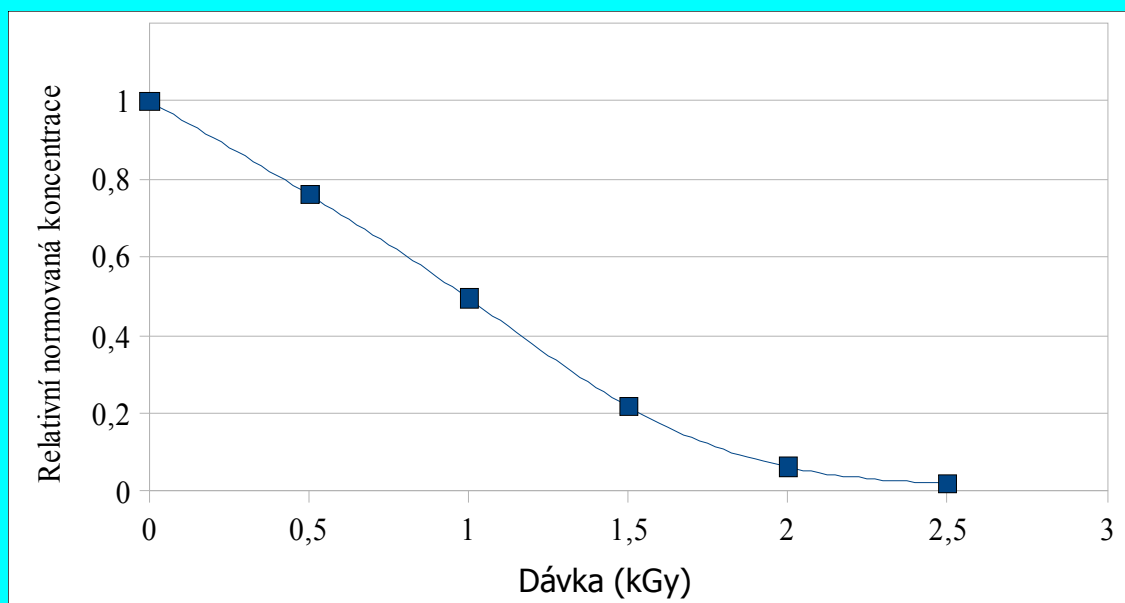
# Výsledky

## ➤ Odstraňování kovů

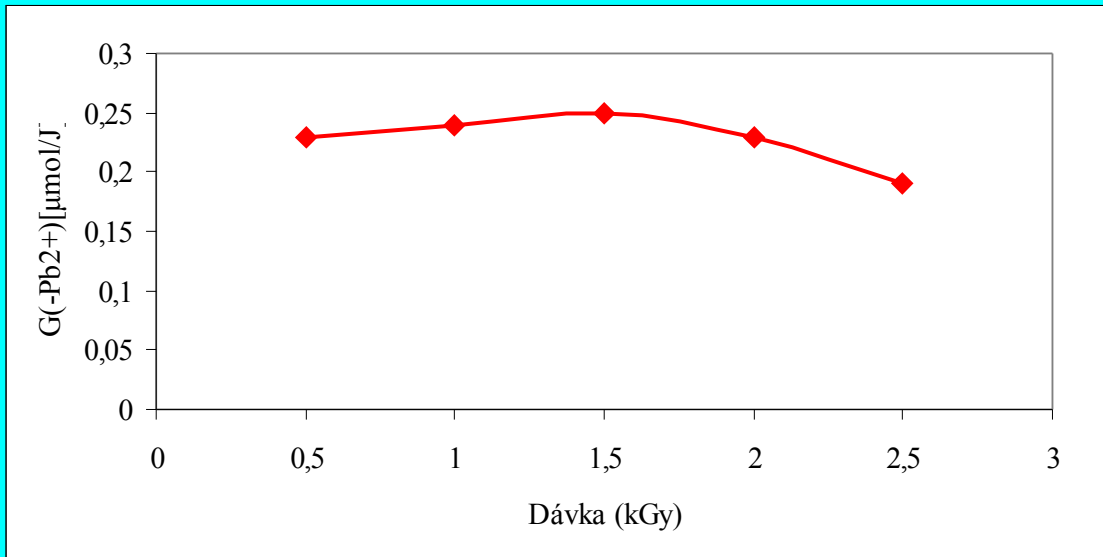
- ✓ Studováno radiační odstraňování olova, kadmia, niklu a kobaltu
- ✓ Výchozí roztoky připravené:
  - d) *rozpuštěním solí těchto kovů ve vodě*
  - e) *studium komplexů kovů (EDTA, HCit)*
- ✓ Nejsnáze lze odstraňovat olovo; kobalt a nikl vyžadují vysoké dávky (cca 70 kGy)



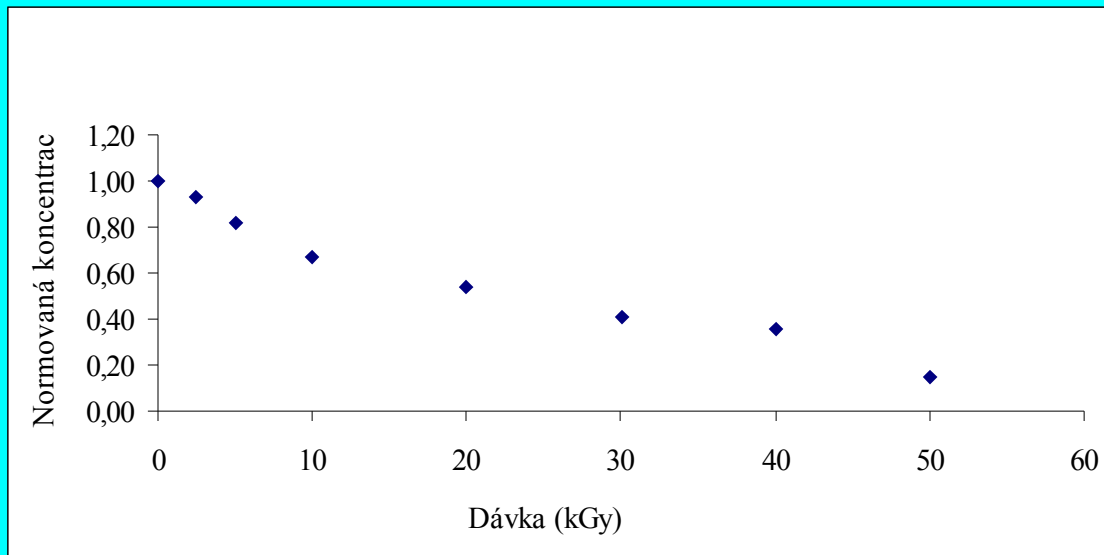
Radiační odstranování kademnatých iontů. Výchozí látka dusičnan kademnatý rozpuštěna v destilované vodě s přidavkem vychytávačů OH radikálů. Ozařováno urychlenými elektrony.



Radiační redukce  $Pb^{2+}$ . Výchozí roztok dusičnanu olovnatého rozpuštěn v povrchové vodě s přidavkem 10 obj. %  $HCOOH$ . Ozařováno urychlenými elektrony.



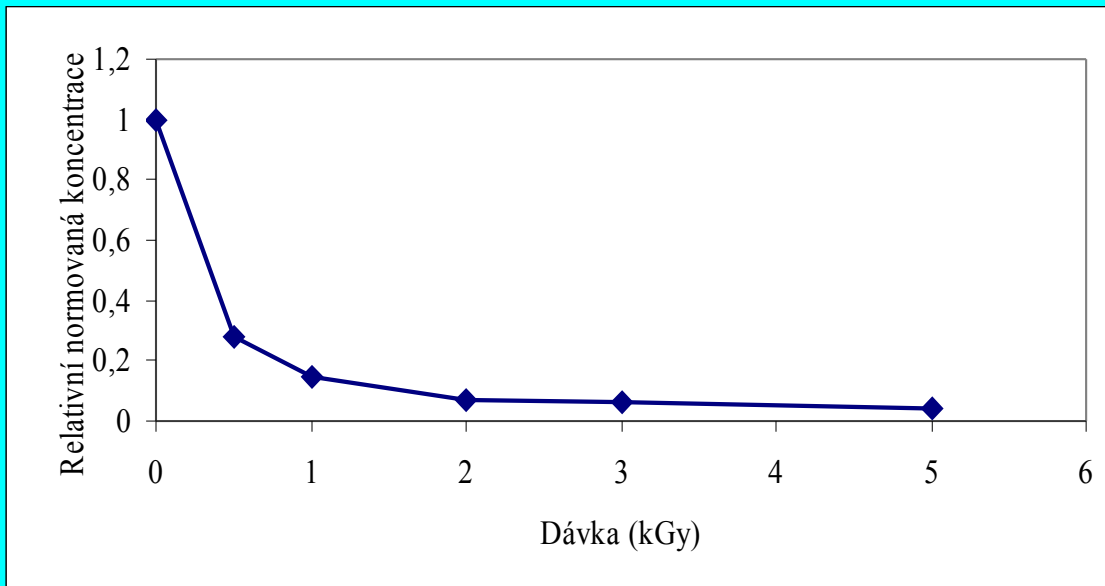
Radiačně chemické  
výťažky redukce  
olovnatých iontů.  
Výchozí roztok  
dusičnanu olovnatého  
rozpuštěn v povrchové  
vodě s přídavkem  
 $\text{HCOOH}$ . Ozařováno  
urychlenými elektrony.



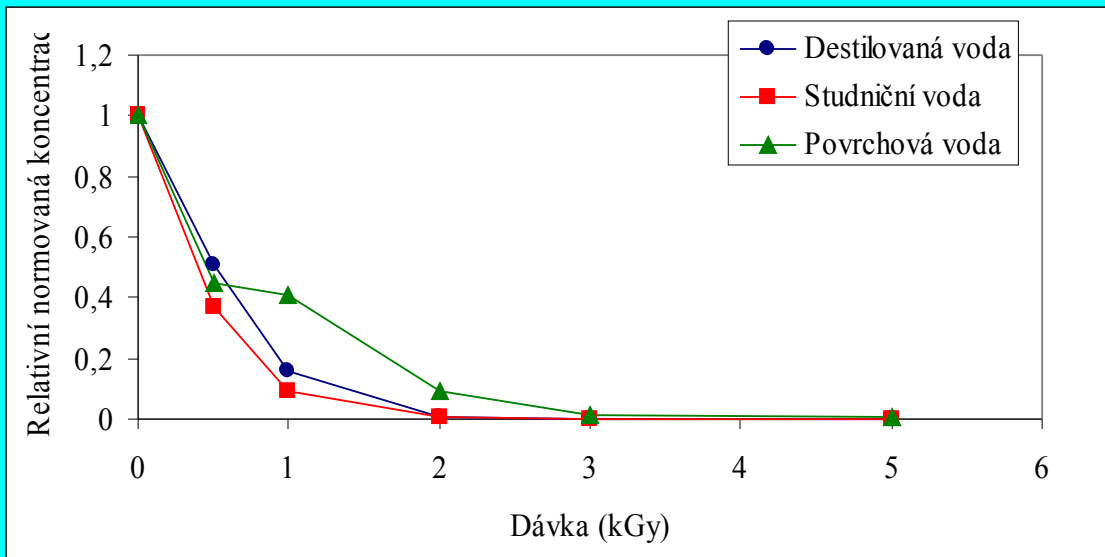
Pokles koncentrace  
iontů  $\text{Co}^{2+}$  s dávkou  
záření. Ozařováno  
urychlenými  
elektrony

## ➤ Dechlorace

- ✓ Studováno odstraňování alifatických uhlovodíků  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , PCE, TCE
- ✓ Rozsáhle studovány možnosti degradace PCB
- ✓ Pilotní jednotka pro radiační degradaci PCB ve čtvrtprovozním režimu
- ✓ Studium dechlorace s modifikátory radiačního procesu

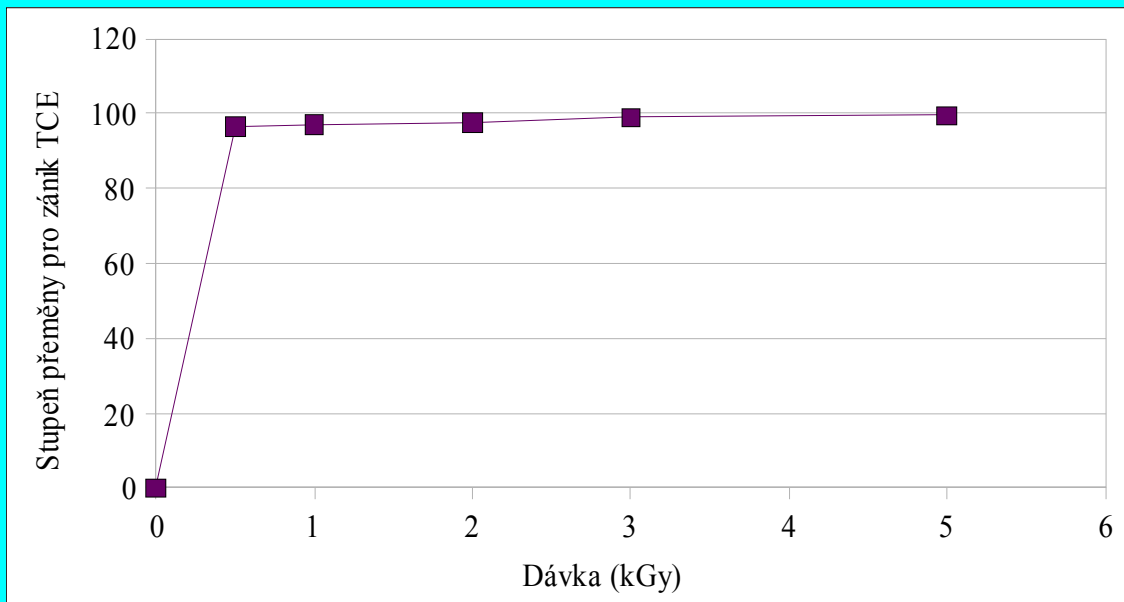


Radiační degradace  $\text{CCL}_4$  v destilované vodě. Počáteční koncentrace  $2 \times 10^{-4}$  mol/l. Ozařováno gama paprsky.

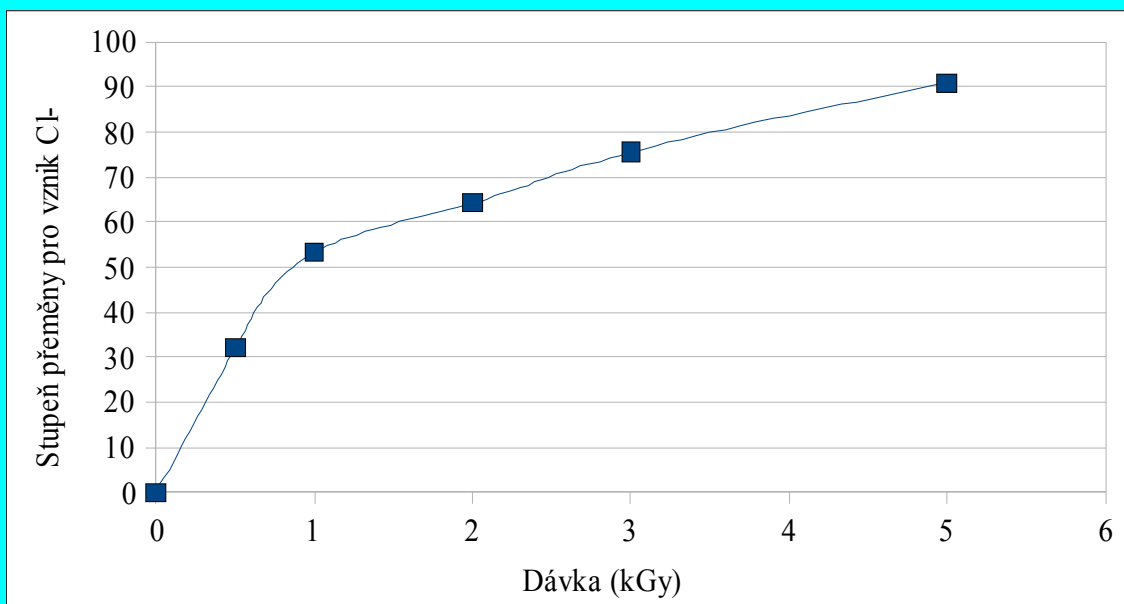


Radiační degradace TCE v destilované, studniční a povrchové vodě. Počáteční koncentrace  $6 \times 10^{-4}$  mol/l. Ozařováno urychlenými elektrony.





Radiační degradace trichloroethylenu ve studniční vodě. Počáteční koncentrace  $8 \times 10^{-3}$  mol/l. Ozařováno urychlenými elektrony.



Vznik chloridových iontů při radiační degradaci trichloroethylenu ve studniční vodě. Počáteční koncentrace  $8 \times 10^{-3}$  mol/l. Ozařováno urychlenými elektrony.

# Závěry – výhody radiační techniky

- Vysoké reaktivity meziproduktů radiolýzy vody lze s výhodou využít při likvidaci celé řady kontaminantů odpadních i podzemních vod.
- Možno odstraňovat i látky obtížně rozložitelné chemickými a biologickými metodami
- Radiační procesy jsou nezávislé na teplotě

# Závěry – nevýhody radiační techniky

- Nutno hledat specifické podmínky pro optimální průběh daného procesu
- Vysoké náklady na provoz ozařovacího zařízení
- Dosud se nepodařilo nalézt podmínky pro nastartování řetězového mechanismu studovaných procesů

DĚKUJI ZA POZORNOST