



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND

---

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## **JOOGIVEEKÄITLUSES KASUTATAVA TSEOLIIDI REGENEREERIMINE**

REGENERATION OF ZEOLITE USED FOR POTABLE WATER TREATMENT  
MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Silvia Kimmel

Üliõpilaskood: 153032KAKM

Juhendajad: Anna Goi, PhD

Marika Viisimaa, PhD

Tallinn, 2017.a.

## AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” ..... 2017

Autor: .....

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” ..... 2017

Juhendajad: .....

/ allkiri /

.....

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....” .....2017.

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri

# Sisukord

Jooniste loetelu .....	5
Tabelite loetelu .....	7
Tänuõnad.....	9
Tähiste ja lühendite loetelu.....	10
Sissejuhatus .....	11
1. Kirjanduse ülevaade .....	12
1.1 Põhjavee radioaktiivsus .....	12
1.1.1 Radoon, raadium ja uraan .....	14
1.1.2 Radioaktiivsus Kambrium-Vendi veekompleksis .....	16
1.2 Veepuhastustehnoloogiad radionukliidide eraldamiseks.....	20
1.2.1. Radionukliidi eemaldumine raua ja mangaaniga.....	21
1.2.2. Töötlus hüdraatmangaandioksiidiga (HMO).....	24
1.2.3 Membraantehnoloogia ja ionivahetus .....	24
1.2.3.1 Ionivahetus tseoliidiga .....	25
1.2.4 Viimsi Vesi AS puhastustehnoloogia .....	31
1.3 Saastunud adsorbendi taastamine .....	32
1.3.1 Tseoliidi regenereerimine/funktsionaalsuse taastamine .....	33
1.4 Teema aktuaalsus, uudsus.....	36
2. Eksperimentaalne osa .....	39
2.1 Tseoliidi karakteriseerimine .....	39
2.2 Uhteevee ja filtraatide analüüsimeetodid.....	40
2.3 Tseoliidi analüüsimeetodid .....	41
2.4 Tseoliidi regenereerimine .....	42
2.4.1. Tseoliidi regenereerimine loksutikatsetes.....	43
2.4.2. Tseoliidi regenereerimine kolonnikatsetes .....	44

2.4.2.1 Tseoliidi regenereerimine ja funktsionaalsuse kontrollimine kolonnikatsetes	49
2.4.3. Tseoliidi regenereerimine pilootseadmel .....	50
2.4.3.1 Tseoliidi funktsionaalsuse kontrollimine pilootseadmel .....	51
3. Tulemused ja nende arutelu .....	52
3.1 Kasutatud materjalide algnäitajad.....	52
3.1.1 Saastunud ja saastumata tseoliidi parameetrid.....	52
3.1.2 Filtraatide parameetrid .....	53
3.2 Adsorbendi töötlemine loksutil.....	53
3.3 Tseoliidi töötlemine kolonnis .....	56
3.3.1 Tseoliidi uhtumine .....	56
3.3.2 Tseoliidi keemiline regenereerimine kolonnis.....	59
3.3.2.1 Regenereeritud tseoliidi funktsionaalsuse kontroll.....	62
3.4 Tseoliidi töötlemine pilootseadmel.....	64
Kokkuvõte .....	67
Abstract.....	69
Kasutatud kirjandus .....	71

## Jooniste loetelu

<b>Joonis 1.</b> Raadiumi isotoobi aktiivsuse kontsentratsiooni jaotus Ediacara vettsisaldavas kihis (Forte jt. (B), 2010).....	17
<b>Joonis 2.</b> Raadiumi isotoobi aktiivsuse kontsentratsiooni jaotus Kambriumi, Ordoviitsiumi, Ordoviitsium-Kambriumi, Devoni, Kvaternaari, Siluri, Siluri-Ordoviitsiumi vettsisaldavates kihtides (Forte jt. (B), 2010) .....	18
<b>Joonis 3.</b> Üldine kättesaadav radioloogiline andmestik ning elanikkonna tarbitud vee radioaktiivsuse sisaldus protsentides (Forte jt. (B), 2010) .....	19
<b>Joonis 4.</b> Raadiumi sorptsioon ja raua/mangaani osakeste saastumine raadiumiga (Goi jt., 2016).....	22
<b>Joonis 5.</b> Tseoliidi molekulaarne struktuur, alumiiniumi aatomite ja ränioksiididest moodustuvad tetraetrid (Gordes Zeolite, 2014).....	26
<b>Joonis 6.</b> Naturaalse tseoliidi (klineptiloliidi) mineraal (Shijiazhuang Ningshu Trading Co., Ltd, 2017).....	26
<b>Joonis 7.</b> Tseoliidi kationivahetust illustreeriv skeem (Gordes Zeolite, 2014).....	28
<b>Joonis 8.</b> Tseoliidi ja vesilahuse süsteemis difusiooni protsessid (Margeta jt., 2013)...	29
<b>Joonis 9.</b> Viimsi Vesi AS puhastusjaama ühe liini tehnoloogiline skeem (Jantsikene jt., 2014).....	31
<b>Joonis 10.</b> Tseoliidi regenererimist illustreeriv skeem naatriumkloriidi ja õhu läbipuhumisega (Rahmani jt., 2009) .....	36
<b>Joonis 11.</b> Illustreeriv skeem loksutikatses. A-külgvaade, B-reaktor koos regenererimislahuse ja adsorbendiga, C-pealtvaade koos liikumissuundadega .....	43
<b>Joonis 12.</b> KCl-ga regenererimislahus pärast 24 h tseoliidi töötlust loksutil.....	44
<b>Joonis 13.</b> Kolonnikatsete illustreeriv skeem: A-tagasipesu/regenererimine, B-materjali funktsionaalsuse kontrollimine.....	45
<b>Joonis 14.</b> Tseoliidi uhtumine sarnaselt Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama režiimile .	45
<b>Joonis 15.</b> Tseoliidi uhtumine vesi-õhk seguga .....	46
<b>Joonis 16.</b> Tseoliidi uhtumine suurema veekuluga .....	46
<b>Joonis 17.</b> Tseoliidi uhtumine suurema veekuluga. TSK-7 U1-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min), TSK-7 U2-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min) .....	47
<b>Joonis 18.</b> Kombineeritud tseoliidi töötlemine .....	47
<b>Joonis 19.</b> Tseoliidi regenererimine doosiga 193,75 g KCl/kg tseoliit 24 tundi.....	48

<b>Joonis 20.</b> Tseoliidi regenerereerimine doosiga 64,5 g KCl/kg tseoliit 24 tundi.....	48
<b>Joonis 21.</b> Tseoliidi regenerereerimine kolmeastmelise KCl-i lisamisega (ülddoos: 193,75 g KCl/kg tseoliit) .....	48
<b>Joonis 22.</b> Tseoliidi kuue-tunniline regenerereerimine doosiga 193,75 g KCl/kg tseoliit	48
<b>Joonis 23.</b> Tseoliidi 24-tunniline regenerereerimine doosiga 64,5 g KCl/kg tseoliit, pH 11 .....	49
<b>Joonis 24.</b> Viimsi Vesi AS pilootseadet illustreeriv pilt: A-pilootseadme üldpilt, B-tseoliidi uhtumine pilootseadmepilt.....	50
<b>Joonis 25.</b> Ra-228 eemaldumiseefektiivsuste sõltuvused kemikaali doosidest vahemikes 25-500 g kemikaal/kg tseoliit .....	54
<b>Joonis 26.</b> Astmeline töötlus kaaliumkloriidiga (igas astmes lisati 250 g KCl/kg tseoliit) .....	56
<b>Joonis 27.</b> Adsorbent pärast uhtumist. A-adsorbent pärast uhtumist veepuhastusjaama sarnase režiimiga, B-adsorbent pärast suurema veekuluga uhtumist (katse lõpus).....	58
<b>Joonis 28.</b> Kombineeritud töötlemine: uhtumine + regenerereerimine 193,75 g KCl/kg tseoliit + uhtumine. A-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min) enne KCl-i regenerereerimist, B-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min) enne KCl-i regenerereerimist, C-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min) pärast KCl-i regenerereerimist, D-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min) pärast KCl-i regenerereerimist.....	59
<b>Joonis 29.</b> Ra-228 eemaldumine (%) tseoliidist erinevatel KCl-i doosidel ja töötlemisviisidel .....	61
<b>Joonis 30.</b> Mangaani, raua ja ammooniumi kontsentratsioonid filtraadis. ....	63

## Tabelite loetelu

<b>Tabel 1.1</b> Kiirgusallikate kokkupuute jaotus (Munter, 2013).....	12
<b>Tabel 1.2</b> Radionukliidid vees (Manahan, 2000).....	13
<b>Tabel 1.3</b> Märkimisväärsed radionukliidid joogivees (Wisser, 2003).....	14
<b>Tabel 1.4</b> EPA poolt kehtestatud radionukliidide maksimaalse kokkupuute doosid/annused (Forte jt. (A), 2010) .....	15
<b>Tabel 1.5</b> Raadiumi isotoopide kontsentratsioon Kambrium-Vendi kompleksi Gdovi ja Voronka põhjaveekogumis (Forte jt. (B), 2010) .....	17
<b>Tabel 1.6</b> Raadiumi isotoopide manustamise efektiivdoos vanuse järgi (Forte jt. (B), 2010).....	20
<b>Tabel 1.7</b> Looduslike radionukliidide eemaldumise tehnoloogiad (Esmeray ja Aydin, 2008).....	21
<b>Tabel 1.8</b> Radionukliidide eemaldumise efektiivsus erinevate töötlusmeetoditega raua ja mangaani sorptsioonil (Munter, 2013) .....	23
<b>Tabel 1.9</b> Ioonivahetuse tseoliidiga ja standardsete meetodite efektiivsuse võrdlus metalli ionide eemaldumisel reoveest (Margeta jt., 2013) .....	30
<b>Tabel 1.10</b> Erinevate regenererimislahustega töödeldud klinoptiloliidi keemiline koostis (Modifitseeritud Gorimbo jt., 2012).....	34
<b>Tabel 1.11</b> Regenereeritud naturaalse tseoliidi-klinoptiloliidi metalli ionide desorptsiooni efektiivsus (Margeta jt., 2013) .....	34
<b>Tabel 1.12</b> Käitlustehnoloogia valik sõltuvalt jäätmetes leiduvat radionukliidi kontsentratsioonist (Annamäki jt., 2000) .....	37
<b>Tabel 2.1</b> Tseoliidi keemiline koostis (“EVERS Wassertechnik & Anthrazitveredelung”, 2003).....	39
<b>Tabel 3.1</b> Saastumata ja saastunud tseoliidi parameetrid .....	52
<b>Tabel 3.2</b> I ja II astme filtraadi parameetrid .....	53
<b>Tabel 3.3</b> Tseoliidi uhteeve parameetrid (I-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min), II-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min)) .....	57
<b>Tabel 3.4</b> Tseoliidi Ra-228 eemaldumiseefektiivsused erinevatel uhtumisrežiimidel ....	58
<b>Tabel 3.5</b> Tseoliidi uhteeve parameetrid pärast keemilist töötlust (I-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min), II-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min)).....	60

<b>Tabel 3.6</b> Saastatud, KCl-ga regenereeritud ja pärast funktsionaalsuse kontrolli adsorbendi parameetrid.....	64
<b>Tabel 3.7</b> KCl-ga regenereeritud adsorbendist läbinud vee parameetrid.....	64
<b>Tabel 3.8</b> Raua ja mangaani kontsentratsioonid (g/kg) ning <sup>228</sup> Ra aktiivsuse kontsentratsioon (Bq/kg) töötlemata ja töödeldud tseoliidis .....	65
<b>Tabel 3.9</b> KCl-ga regenereeritud adsorbendist läbinud vee parameetrid.....	65



## Tänu sõnad

Mäletan selgelt, et alles ma kirjutasin ööd ja päevad bakalaureusetööd ning tol hetkel oli veel lisaks 5 ainet vaja teha. See oli tõsine maraton ning mõtlesin, et seda nalja ma uuesti teha ei taha. Ja siin ma olen, kaks aastat hiljem, jälle kordan lõputöö kirjutamist, seekord ühe astme võrra kõrgema kraadi saamiseks. Õnneks oli viimasel kevadsemestril vaja teha ainult kaks ainet, seega tundub kergem, kuid kas ikka oli kergem? Magistrandi teekond on olnud väga emotsionaalne ja olen saanud mõnes asjas targemaks. Näiteks, oskan nüüd veelgi paremini teadusartikleid leida ja nende põhjal kirjutada; olen arenenud ja ei jäta asju viimasele minutile ning üldiselt ma ei ole enam see inimene, kes oli kaks aastat tagasi. Mu silmaring on avanenud ja olen julgem nii tegudes kui ka sõnavõtmistes. Oma arenguteel ei saa ma tänamata jätta inimesi. Ma olen väga tänulik oma teisele poolele, elukaaslasele Rennole, kes on mind toetanud, armastanud ja mu mitmeid pisaraid kuivatanud. Ma olen tänulik parimale sõbrannale Kristile, kes mind motiveerib, kuulab ning on üldiselt *partner in crime* ja kaaslane igal üritusel, et kooliaurud välja lasta. Kõige rohkem olen ma südamest tänulik Marika Viisimaale, kes on mind juhendanud, toetanud, kuulnud ja aidanud. Olen tänulik ka teistele tuttavatele, kes on mu vingumist ära kuulnud ja lihtsalt olemas olnud. Õnneks seekord ma olen targem ja ma tean, et see on mu viimane kraad. Muidugi ei tasu öelda mitte kunagi, kuid ma arvan, et on aeg töömaailmas oma tiibu sirutada ja elada. Aitäh Teile ja head lugemist! Viimane pingutus on tehtud.

## Tähiste ja lühendite loetelu

a	aasta
Bq	bekrell, radioaktiivse aine aktiivsus
C	mg/l, kontsentratsioon
Ca-V	Kambrium-Vendi kiht (ingl. k. <i>Cambrian-Vendian</i> )
EDTA	Etüleendiamiintetraatsetaat
EPA	Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitseagentuur (ingl. k. <i>Environmental Protection Agency</i> )
GAC	graanuleeritud aktiivsüsi (ingl. k. <i>granular activated carbon</i> )
GDT	aeraatorseade (ingl. k. <i>Gas-Degas Technology</i> )
HMO	hüdraatmangaandioksiid (ingl. k. <i>hydrrous manganese oxide</i> )
IAEA	Rahvusvaheline Aatomienergiaagentuur (ingl. k. <i>International Atomic Energy Agency</i> )
m	meeter, pikkusühik
n	neutron
N	normaalsus
p	päev; prooton
pm	pikomeeter, $10^{-12}$
RO	pöördosmoos
Sv	siivert, ekvivalentne kiirgusdoos

## Sissejuhatus

Vesi on inimesele ellujäämiseks hädavajalik, mis võib pärineda jõest, allikast, põhjaveest, merest, järvedest jne. Olulisemaks joogivee allikaks peetakse põhjavett. See on üldjuhul puhas ja kvaliteetne, kuid oleneb asukohast maapinnas. Sügavamates kihtides võivad esineda näiteks raua, mangaani, ammooniumi, kloriidi, radioaktiivsed jm keemilisi elemente, mis saastavad põhjavett ega ole joomiseks kõlblik. Sellisel juhul tuleks joogivett (põhjavett) inimesele kõlblikuks tarbimiseks töödelda.

Viimsi elanikud saavad oma vee Kambrium-Vendi veekompleksi kuuluvast veekihist, kus on probleemiks kõrge raua, mangaani, ammooniumi ja radionukliidi radium-228 sisaldus. Viimsi Vesi AS on 2012. aastal ehitatud veepuhastusjaam, mille missiooniks on pakkuda Viimsi valla elanikele heal tasemel vee- ja kanalisatsiooni teenust. Veepuhastusjaam muudab joogivett kõlblikuks aereerimise ja kaheastmelise filtrimisega eemaldades veest saasteained. Antud tehnoloogia limiteerivaks faktoriks on adsorbentide saastumine muutudes radioaktiivseteks jäätmeteks, mille utiliseerimine on oluliselt raskendatud.

Käesolevas magistritöös uuriti Viimsi Vesi AS veepuhastusjaamas kasutatava adsorbendi tseoliidi puhastamist erinevate töötlusmeetoditega (uhtumine, keemiline regenereerimine (kaaliumkloriidi (KCl) või naatriumkloriidiga (NaCl)) või nende kombinatsioon), mis on saastunud radionukliididega (raadium-228). Uuritava adsorbendi proovid on võetud Viimsi Vesi AS puhastusjaamast filtri ülemisest kihist, mis on kõige rohkem saastunud.

Magistritöö eesmärgiks oli adsorbendi optimaalse puhastusmeetodi leidmine laboratoorsetel seadmetel (loksuti- ja kolonnikatsed) ja pilootseadmep, mille järel anti võrdlev hinnang üksikutele (uhtumine, keemiline regenereerimine) ja kombineeritud töötlusmeetoditele (uhtumine kombineeritud keemilise regenereerimisega). Lisaks sellele kontrolliti tseoliidi funktsionaalsuse säilimist.

Tseoliidi utiliseerimine on kulukas ning keskkonnale ohtlik, sest sisaldab suurtest kogustes saasteainet. Seega regenereerimine on oluline adsorbendi eluea pikendamiseks, taaskasutamiseks, keskkonnale ja majanduslikult atraktiivsemaks muutmiseks. Lisaks omab uuring kõrget väärtust, sest lisaks Viimsi Vesi AS puhastusjaamale on Eestis veel ettevõtteid, kus on kasutusel sarnane veetöötlustehnoloogia.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Põhjavee radioaktiivsus

Looduses leidub üle kaheksakümne radionukliidi, millest neli (uraan-238, uraan-235, toorium-232 ja neptuunium-237) esinevad Maa tekke ajast ning lagunevad loomulikult teel 45. radioisotoobiks. Looduslik kiirgus on üheks domineerivamaks inimese kiirituse põhjuseks. Tabelis 1.1 on välja toodud kiirgusallikate kokkupuute jaotus inimesele, kõige suurem kontakt (54%) on radooniga (*Munter, 2013*).

**Tabel 1.1** Kiirgusallikate kokkupuute jaotus (*Munter, 2013*)

Kiirgusallikas	Kokkupuude (%)
Radoon	54
Meditiiniline röntgenkiirgus	11
Sisemine	11
Maapealne	8
Kosmiline	8
Nuklearmeditsiin	4
Tarbekaubad	3
Muu	1

Radionukliidid võivad vette sattuda inimtegevuse tagajärjel (relvad, tuumareaktorid) või looduslikest allikatest (mineraalid). Tabelis 1.2 on välja toodud millised radionukliidid võivad vees esineda (*Manahan, 2000*). Looduslikult esinevad radionukliidid tekivad kivimites sisalduva uraani ja tooriumi lagunemise teel või reageerides teise neutroniga (*Manahan, 2000; Ojovan ja Lee, 2005*). Näiteks lämmastiku isotoobi reageerimisel neutroniga tekib prooton, mis on vajalik radiosüsiniku isotoobi moodustamiseks. Rän-32 saadakse argooni tuuma lagunemisel kosmiliste kiirte prootonite poolt.

Radionukliidide ohtlikkus sõltub lagunemise ajast keskkonnas ning seda on võimalik kirjeldada poolestusaja kaudu. Poolestusaeg on ajavahemik, mille jooksul pool kogu aatomite arvust on lagunenu ning iseloomustab radionukliidi stabiilsust keskkonnas. Radionukliidid, millel on lühike (mõnest sekundist kuni paari aastani) poolestusaeg (toorium-234, jood-131, baarium-140, jne) võivad olla ohtlikud tootmisel ning lagunevad kiiresti mõjutades keskkonda, kuhu need on viidud/paigutatud (*Manahan, 2000*). Mida kiiremini radionukliid laguneb, seda suurem on lagunemisel eraldatav aktiivsus

ajauhikus. Seega väikestes kogustes radionukliidid lühikese poolestusajaga võivad olla sama radioaktiivselt ohtlikud nagu pikema poolestusajaga radionukliidid (*Robson ja Toscano, 2007*). Radionukliidid, millel on pikem (miljon kuni biljon aastat) poolestusaeg (süsinik-14, raadium-226, toorium-230, jne), on üsna püsivad keskkonnas ning sellest põhjustatud hetkeline keskkonnakahju on väiksem. Seetõttu peetakse kõige ohtlikumateks radionukliide, mis on nii-öelda vahepealse poolestusajaga (pole pikk ega lühike), sest need püsivad piisavalt kaua, et siseneda elusorganismi säilitades ise kõrget aktiivsust. Näiteks strontsium-90 võib sattuda haritavale maale ja/või karjamaadele, kust see edasi kandub kariloomade (nt veiste) seedeelunditesse. Lõpptulemusena satub näiteks lehmapiima kaudu imikute ja laste organismi vahetades luudes oleva kaltsiumi välja (*Manahan, 2000*).

**Tabel 1.2** Radionukliidid vees (*Manahan, 2000*)

Radionukliid	Poolestusaeg	Tuumareaktsioon, iseloomustus, allikas
<i>Looduslikult esinev ja kosmilistest reaktsioonidest</i>		
Süsinik-14	5730 a	$^{14}\text{N}$ (n,p) $^{14}\text{C}^2$ , kosmosest või tuumarelvadest pärinev termiline neutron reageerib $\text{N}_2$ -ga
Räni-32	~ 300 a	$^{40}\text{Ar}$ (p,x) $^{32}\text{Si}$ , atmosfääri argooni tuum laguneb kosmilise kiire prootonite poolt
Kaalium-40	~ $1,4 \times 10^9$ a	0,0119% looduslik kaalium, s.h. ka kaalium elusolendi organismis
<i>Looduslikult esinev <math>^{238}\text{U}</math> seeriast</i>		
Raadium-226	1620 a	Atmosfääri ja sette difusioon
Plii-210	21 a	$^{226}\text{Ra} \rightarrow 6$ astet $\rightarrow ^{210}\text{Pb}$
Toorium-230	75 200 a	$^{238}\text{U} \rightarrow 3$ astet $\rightarrow ^{230}\text{Th}$ , in situ
Toorium-234	24 p	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ , in situ
<i>Reaktori ja relvade lagunemisest</i>		
Strontsium-90	28 a	
Jood-131	8 p	
Tseesium-137	30 a	
Baarium-140 (13 p) > Tsirkoonium-95 (65 p) > Tseerium-141 (33 p) > Strontsium-89 ( 51 p) > Ruteenium-103 ( 40 p) > Krüpton-85 (10,3 a)		
<i>Mittelagunevad allikad</i>		
Koobalt-60	5,25 a	Lagunematud neutronid reaktori reaktsioonides
Mangaan-54	310 p	Lagunematud neutronid reaktori reaktsioonides
Raud-55	2,7 a	$^{56}\text{Fe}$ (n,2n) $^{55}\text{Fe}$ , relvade riistvaras sisalduvas rauas kõrge energiaga neutronid
Plutoonium-239	24 300 a	$^{238}\text{U}$ (n, $\gamma$ ) $^{239}\text{Pu}$ , uraani poolt kinni püütud neutron

Lühendid: a-aasta; p-päev

Tabelis 1.3 on toodud uraan-238 ( $^{238}\text{U}$ ), toorium-232 ( $^{232}\text{Th}$ ) ja uraan-235 ( $^{235}\text{U}$ ) lagunemise read. Kõik need tekkinud kümme looduslikku radionukliidi võivad esineda ohtlikus kontsentratsioonis joogivees. Enamus tabelis toodud elementidest ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Po}$  ja  $^{231}\text{Pa}$ ) on alfakiirgajad, aga raadium-228 ja plii-210 on beetakiirgajad (Munter, 2013). Alfakiirgajad sisaldavad alfa osakesi, mis omavad väikest kahju väljaspool keha, kuid need on väga ohtlikud manustamisel. Beetakiirgajad sisaldavad vastavalt beeta osakesi, mis on võrreldes alfa osakestega küll suurema läbitungimise võimega, kuid need toodavad vähem ioniseerivat kiirgust ühe ühiku tee pikkuse kohta (Manahan, 2000).

**Tabel 1.3** Märkimisväärsed radionukliidid joogivees (Wisser, 2003)

$^{238}\text{U}$ lagunemise rida	$^{232}\text{Th}$ lagunemise rida	$^{235}\text{U}$ lagunemise rida
$^{238}\text{U}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{235}\text{U}$
$^{234}\text{U}$	$^{224}\text{Ra}$	$^{231}\text{Pa}$
$^{226}\text{U}$		
$^{222}\text{Rn}$		
$^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Pb}$		

Uraani lagunemisel tekib radoon, erineva aatommassiga uraani produktid ning osa jääb ka keskkonda algsel kujul ( $^{238}\text{U}$ ). Tooriumi lagunemise produktideks on raadium erinevate aatommassidega ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ).

Uraani, raadiumi, radooni ning mõningatel juhtudel ka kauakestva radooni lagunemise produktide ( $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) kontsentratsioonid on olulised joogivee puhastamisel (Wisser, 2003).

### 1.1.1 Radoon, raadium ja uraan

Radoon on looduslikult esinev radioaktiivne gaas, mis kiirgab ioniseerivat radiatsiooni. Siseruumis kõrge radooni sisalduse sisse hingamisel pikema aja vältel võib tekkida kopsuvähk (Munter, 2013). Koostööl põhinev kolmeteistkümne Euroopa uuringu (Darby jt., 2005) kohaselt suureneb risk kopsuvähki 16% radooni-222  $100 \text{ Bq/m}^3$  ühiku kontsentratsiooni kasvu kohta. Siseruumis saadav radoon-222 on valdav põhjus ioniseeriva kiirguse doosi saanud Eesti elanikkonnale. Eesti standardi EVS 840:2009

(Eesti Standardikeskus, 2009) „Radooniohutu hoone projekteerimine“ kohaselt peab radooni kontsentratsioon elu-, puhke- ja tööruumides jääma alla 200 Bq/m<sup>3</sup>. Radooni joogivees ei põhjusta otsest ohtu inimese tervisele võrreldes raadiumi või uraaniga. Kuid manustades vett, mis sisaldab kõrges kontsentratsioonis lahustunud radooni, võib suurened risk siseorganite vähi (nt maovähk) tekkeks (Munter, 2013). Euroopa komisjoni kohaselt peaks radooni sisaldus vees jääma alla 100 Bq/l (Jantsikene jt., 2014). Kõige suuremat radooni kontsentratsiooni joogivees on leitud Soomes (77,5 kBq/l) ja Rootsis (55 kBq/l) (Munter, 2013).

Raadiumi isotoobid (<sup>226</sup>Ra ja <sup>228</sup>Ra) on põhjavees looduslikud saasteained. Raadium on üks ohtlikumatest elementidest, mis tekitab sisemist kiiritust (Munter, 2013). See toodab lühikese eluajaga radionukliide, mis on kõrge spetsiifilise aktiivsusega ning selle tarbimine suurendab oluliselt radioloogilist annust (Antonio, 2012). Suurte annuste puhul võivad isotoobid põhjustada osteoporoosi (luude hõrenemist), aneemiat, neeru, maksahaigusi ja luuvähki ning võib lisaks põhjustada ka kõhu, kopsu ja muu organi vähki. Raadium on leelismuldmetalli element, mille keemilised omadused on sarnased baariumile, kaltsiumile ja magneesiumile. Elemendil on ainult üks oksüdatsiooniaste (+2) lahuses (Munter, 2013). Kuna raadium sarnaneb elementidega, mis omavad oksüdatsiooniastet +2 (nt kaltsium), siis võib raadium kergesti ladestuda luudesse (Antonio, 2012). Raadiumi on soovitatav eemaldada joogiveest, kui selle sisaldus ületab 1 Bq/l (Annanmäki jt., 2000).

Tabelis 1.4 on esitatud radionukliidide maksimaalne lubatud kokkupuude, mis on keskkonnakaitse agentuuri (EPA) poolt kehtestatud.

**Tabel 1.4** EPA poolt kehtestatud radionukliidide maksimaalse kokkupuute doosid/annused (Forte jt. (A), 2010)

Parameeter	Maksimaalne kokkupuude
Alfakiirgajad (välja arvatud Rn ja U)	555 mBq/l
Beeta osakesed ja footoni radioaktiivsus	40 µSv/aastas
Raadium-226 + Raadium-228	185 mBq/l
Poloonium-210	Arvestatud alfakiirgajates
Plii-210	Ei ole reguleeritud
Uraan	30 µg/l

Uraani leidub hajutatult maakoos. Uraani soolad on hästi lahustuvad, pika eluajaga radionukliidid, mis on võimelised moodustama ioone. Uraan reageerides hapnikuga moodustab uranüüli ioone ( $(UO_2)^{2+}$ ) või uraandioksiidi ( $UO_2$ ), mis on vees lahustuv aeroobsetes tingimustes (*Kansal jt., 2011*). Uraan on teine radioaktiivne saasteaine, mida leidub looduslikus põhja- ning pinnavees. Uraani olek vees sõltub vee pH-st. Looduslikus vees, mille pH on vahemikus 7-10, domineerivad peamiselt lahustunud karbonaadi  $UO_2^{+2} - UO_2(CO_3)_2^{-2}$  ja  $UO_2(CO_3)_3^{-4}$  (*Munter, 2013*). Uraanil on nii keemiline kui ka radioloogiline toksilisus, mis mõjutavad neerude (avalduub 0,1 mg/kg kehamassi kohta) ja kopsude toimimist ning tööd. Puhta uraani ja selle laguproduktidega kokkupuutumisel võib tekkida kahjulik mõju inimese tervisele. Vett, milles sisalduv uraani kontsentratsioon on üle 2 µg/l, ei peeta ohutuks joogiveeks (*Kurtio jt., 2005; Kansal jt., 2011*).

### 1.1.2 Radioaktiivsus Kambrium-Vendi veekompleksis

Eestis on nelja geoloogilise ajastu kihi koostisest pärinev põhjavesi: Kvaternaar, Silur, Ordoviitsium ja Kambrium-Vendi. Kõige suurem radioaktiivsuse kontsentratsioon on Kambrium-Vendi põhjaveekogumis, see on suhteliselt suur vett sisalduv kiht (200-400 m). Lisaks on see sügavaim Eestis, mida leidub ka rannikualadel 90-100 m sügavusel. Põhja-Eestis toodetakse peamiselt vett just sellest kihist, mis on kinnine süsteem ega reostu nii kergelt. Teised geoloogilise ajastu veekompleksid on pinnapealsemad ning tänu sellele võivad rohkem reostuda (*Forte jt. (B), 2010*). Kambrium-Vendi (Ca-V) ladestu koosneb peamiselt alevriidist ja peeneteralisest liivakivimitest (*Põldvere jt., 2007*). Põhja- ja Ida-Eestist kuni Hiiumaa-Matsalu-Antsla piirini levivad Vendi kompleksi kivimid. Üldiselt on need kaetud Kambriumi, Ordoviitsiumi, Siluri ja Devoni ajastu kivimitega ning neid saab uurida vaid puursüdamikes (*Pirrus jt., 2006*).

Kõrge raadiumi kontsentratsioon Ca-V veekompleksis võib olla tingitud selle pikaajalisest kontaktist radioaktiivse ning kristalse kivimiga (savimineraalid, graniit), mis taandavates tingimustes soodustab raadiumi lahustatavust ning smektiit-illiidi savi olemasolul raadiumi absorptsiooni-desorptsiooni (*Mokrik jt., 2009; Forte jt. (B), 2010*).

Kambrium-Vendi veekompleks jaguneb kaheks põhjaveekogumiks: Gdov (sügavamal) ja Voronka (*Forte jt. (B), 2010*). Tabel 1.5 näitab kahe põhjaveekogumi keskmise

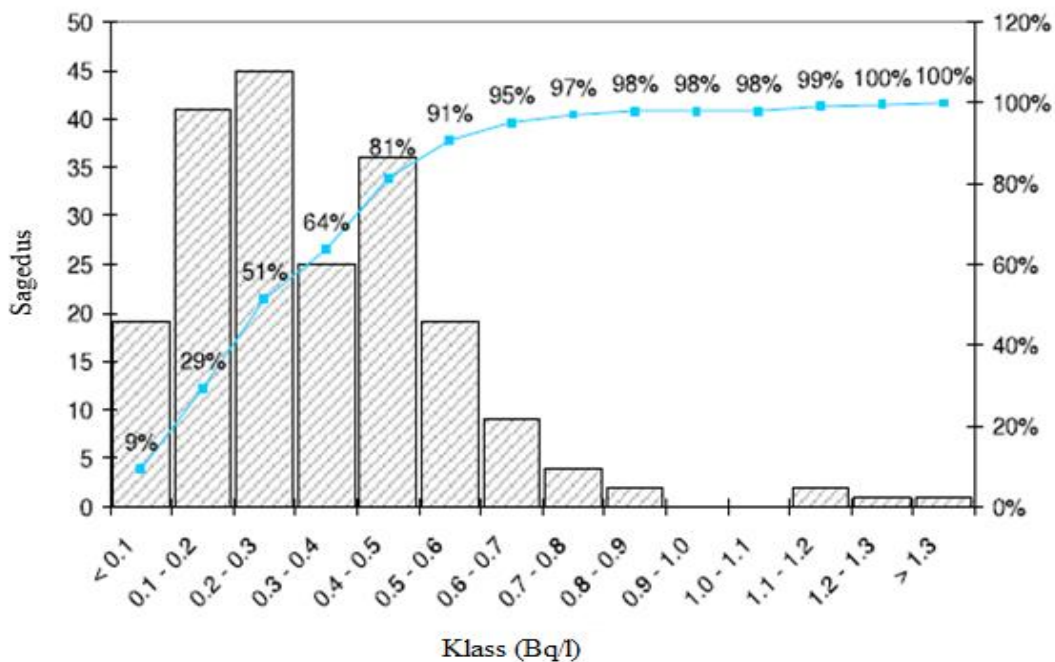


raadiumi isotoobi kontsentratsiooni, mis ei erine oluliselt teineteisest. Kuid nendest kihtidest on vee pumpamine raskendatud (hüdraulilise rõhu erinevus), seega segatakse veed kokku (*Forte jt. (A), 2010*).

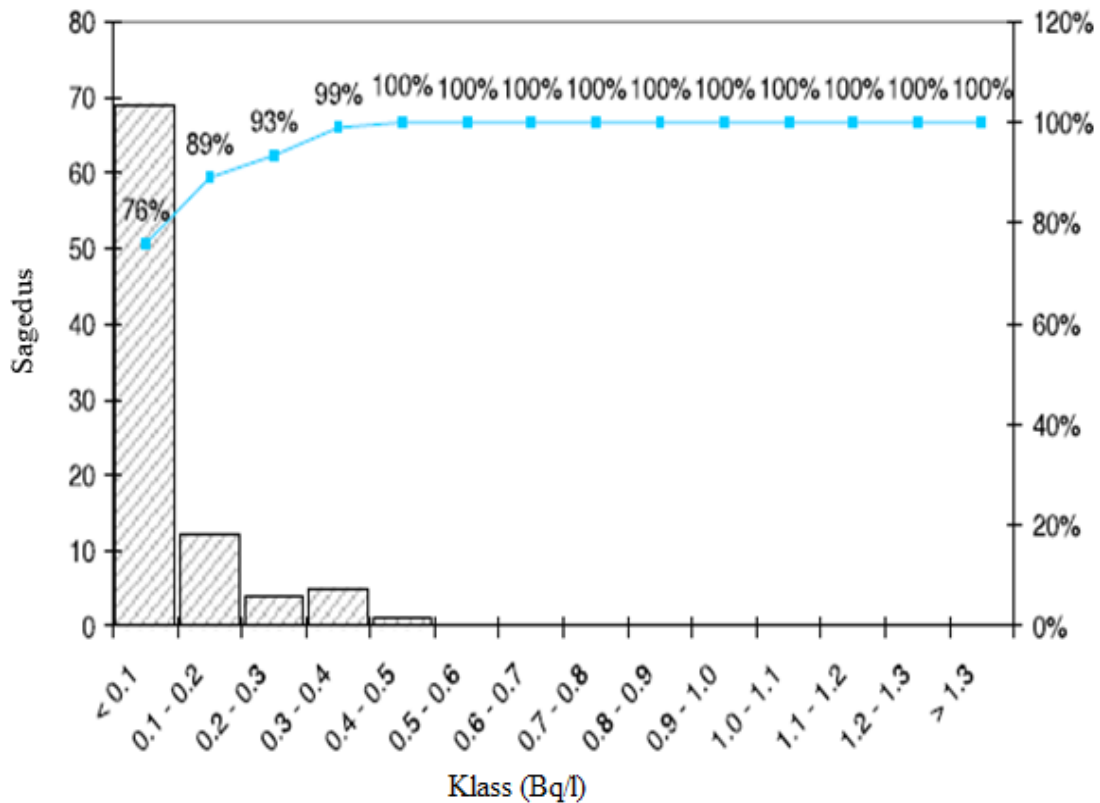
**Tabel 1.5** Raadiumi isotoopide kontsentratsioon Kambrium-Vendi kompleksi Gdovi ja Voronka põhjaveekogumis (*Forte jt. (B), 2010*)

Kambrium-Vendi veekompleks	<sup>226</sup> Ra	Standardhälve	<sup>228</sup> Ra	Standardhälve
	(Bq/l)		(Bq/l)	
Määramata	0,38	0,20	0,34	0,21
Ca-V Gdov	0,45	0,23	0,36	0,21
Ca-V Voronka	0,48	0,32	0,42	0,29
Segatud	0,41	0,14	0,35	0,15

Joonisel 1 ja 2 on välja toodud raadiumi isotoobi aktiivsuskontsentratsioon vettsisaldavas kihis ning seda on võrreldud Ediacara ja teiste ajastute kihtidega Eestis. Joonisel 1 on näha, et Ediacara ajastu kihis on raadiumi aktiivsuse kontsentratsioon kõrgem (0,1-0,9 Bq/l) võrreldes teiste ajastu kihtidega (Joonis 2), kuid teistes kihtides pole radioaktiivsus täiesti välistatud ning väiksemat kontsentratsiooni (<0,1 Bq/l) esineb rohkem võrreldes Ediacara kihiga.

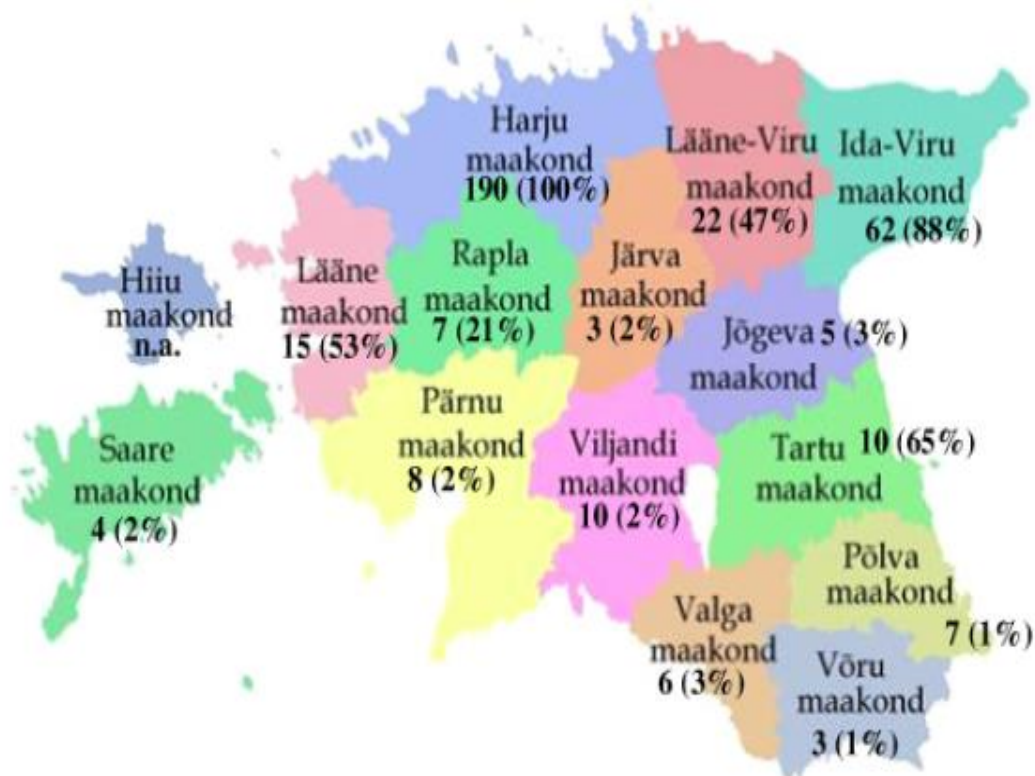


**Joonis 1.** Raadiumi isotoobi aktiivsuse kontsentratsiooni jaotus Ediacara vettsisaldavas kihis (*Forte jt. (B), 2010*)



**Joonis 2.** Raadiumi isotoobi aktiivsuse kontsentratsiooni jaotus Kambriumi, Ordoviitsiumi, Ordoviitsium-Kambriumi, Devoni, Kvaternaari, Siluri, Siluri-Ordoviitsiumi vettsisaldavates kihtides (*Forte jt. (B), 2010*)

Põhja-Eestis on vaja teostada radioloogiliste näitajate järelevalvet rohkem kui teistes Eesti piirkondades, sest seal on kiirgustase kõige kõrgem ja oht elanikkonnale suurem (50-100%). Joonisel 3 on näidatud elanikkonna tarbitud vee radioaktiivsuse sisaldus protsentides erinevates maakondades. Antud joonis kirjeldab üldist kättesaadavat radioloogilist andmestiku (alfa, beeta ja raadiumi isotoobi aktiivsuse summaarne kontsentratsioon) iga maakonna kohta ning sulgudes on esitatud elanikkonna poolt tarbitav joogivesi, mille radioaktiivsuse sisaldust on teada. Lisaks on jooniselt näha, et radioaktiivsus Lõuna-Eestis on madalam, kuid ei ole olematu.



**Joonis 3.** Üldine kättesaadav radioloogiline andmestik ning elanikkonna tarbitud vee radioaktiivsuse sisaldus protsentides (*Forte jt. (B), 2010*)

Seega suur osa joogivee tootjad (140 912-st) saavad oma vee Ediacara kihist ning samuti enamik vee ettevõteteid asub Põhja-Eestis. Umbes 50% veevarustustsoonidest asub Harjumaal ja Ida-Virumaal ning 10% Lääne-Virumaal ja Läänemaal. Kui eeldada, et enamus radioaktiivsust on pärit just selles kihist, siis sellega puutub kokku ligi 250 000 inimest, mis moodustab 22% kogu populatsioonist Eestis (*Forte jt. (B), 2010*).

70% Kambrium-Vendi veekihi kaevudes on aktiivsuse indeks (I) suurem kui 1,0 (radioloogiliselt ohtlik). See tähendab, et vee tarbimine  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{päevas}$  ületab üldist indikatiivdoosi, mis on kehtestatud Euroopa direktiiviga 98/83/EÜ (0,1 mSv/aasta). Umbes 50% Eesti populatsioonist manustavad sellist joogivett, mis ületab normi (*Lumiste jt., 2012*). Tabelis 1.6 on toodud isotoopide doosi võimalik annus vanuse järgi.

**Tabel 1.6** Raadiumi isotoopide manustamise efektiivdoos vanuse järgi (*Forte jt. (B), 2010*)

	Efektiivdoos ühiku kohta (Sv/Bq)					
	Vanus (a)					
Radionukliid	≤1	1-2	2-7	7-12	12-17	>17
<sup>226</sup> Ra	4,7*10 <sup>-6</sup>	9,6*10 <sup>-7</sup>	6,2*10 <sup>-7</sup>	8,0*10 <sup>-7</sup>	1,5*10 <sup>-6</sup>	2,8*10 <sup>-7</sup>
<sup>228</sup> Ra	3,0*10 <sup>-5</sup>	5,7*10 <sup>-6</sup>	3,4*10 <sup>-6</sup>	3,9*10 <sup>-6</sup>	5,3*10 <sup>-6</sup>	6,9*10 <sup>-7</sup>

Tabelist 1.6 on näha, et igas vanuses inimene saab kindla doosi kiirgust ning see võib tekitada probleeme tervisega. Seetõttu on tähtis jälgida ning puhastada joogivett radioloogilistest ühenditest.

Uraani isotoopide sisaldus Eesti põhjavees on väga väike ning oleks vaja ka seda jälgida. Radioaktiivsuse probleem joogivees ei piirdu ainult Eestiga. Radioaktiivsus looduslikus vees on tõsine probleem ka järgnevas Euroopa Liidu riikides: Austria, Belgia, Bulgaaria, Tšehhi, Saksamaa, Hispaania, Prantsusmaa, Soome, Kreeka, Iirimaa, Itaalia, Ungari, Luksemburg, Portugal, Rumeenia, Rootsi, Slovakkia (*Munter, 2013*).

## 1.2 Veepuhastustehnoloogiad radionukliidide eraldamiseks

Veepuhastuses tehnoloogia raadiumi ja uraani isotoopide eemaldamiseks on arenenud lubja pehendamisest ja koagulatsiooni filtrimise protsessidest palju keerulisemate võteteni (ntioonivahetus, elektrodialüüs, pöördosmoos). Igal puhastustehnoloogial on omad eelised-puudused ning tuleb jälgida ühendite keemilisi omadusi. Redutseerivates tingimustes raadiumi katioonid jäävad lahustuval kujul vette, samal ajal uraan sadestub. Oksüdeerivates tingimustes on olukord vastupidine-raua ja mangaani hüdroksiidide moodustamisel sadestub raadium, kuid uraan jääb lahuses püsima (*Munter, 2013*).

Tabelis 1.7 on kokkuvõtvalt välja toodud erinevad tehnoloogiad radionukliidide eemaldamiseks veest. Mõned seadmed (ioonivahetus, aeratsioon, nanofiltratsioon jne) olid algselt mõeldud raua (Fe) ja mangaani (Mn) eemaldamiseks, kuid toimivad ka looduslike radionukliidide eemaldamiseks (*Esmeray ja Aydin, 2008*).

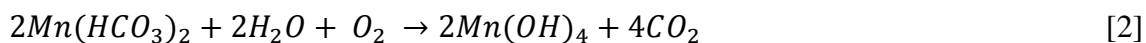
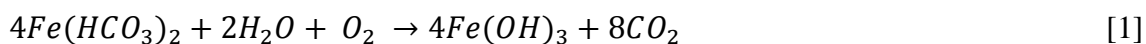
**Tabel 1.7** Looduslike radionukliidide eemaldumise tehnoloogiad (*Esmeray ja Aydin, 2008*)

Looduslik radionukliid	Eemaldumise tehnoloogiad
Raadium-226	Katioonivahetus, lubjaga pehmemdamine, pöördosmoos
Raadium-228	
Alfa osakesed (välja arvatud radoon ja uraan)	Pöördosmoos
Uraan	Anioonivahetus, lubjaga pehmemdamine, pöördosmoos, koagulatsioon
Beeta osakesed ja footon	Ioonivahetus, pöördosmoos

Radooni ( $^{222}\text{Rn}$ ) eemaldamiseks kasutatakse üldiselt aeratsiooni. Aeratsiooni kasutatakse kõrgete radooni kontsentratsioonide korral, madala kontsentratsiooni korral kasutatakse granuleeritud aktiivsöe filtrit (GAC) (*Esmeray ja Aydin, 2008*). Filtrit saab kasutada nii kaua kui maksimaalne radooni kontsentratsioon vees on väiksem kui 30 000 pCi/l (1110 Bq/l). Enne filtri kasutamist on vaja uurida vee omadusi ning filtri kasutusefektiivsust. Filtri puuduseks on filtrile akumulatsioon radioaktiivne jääk (*Swistock (B), 2017*).

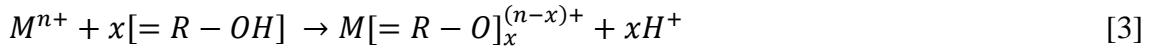
### 1.2.1. Radionukliidi eemaldumine raua ja mangaaniga

Radionukliidide ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  ja  $^{238}\text{U}$ ) eemaldumine optimeeritud raua ja mangaani filtreerimisega on kõige ökonoomsem viis põhjaveest. Põhjavee aereerimisel (reaktsioonid 1 ja 2) raud  $\text{Fe}^{2+}$  oksüdeerub kolmevalentseks rauaks  $\text{Fe}^{3+}$  ning moodustub lahustumatu raudhüdrosiidi kompleks ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Samal ajal mangaan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) oksüdeerub mangaanhüdrosiidiks ( $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ), mis edasisel reageerimisel moodustab mittelahustuva mangaandioksiidi ( $\text{MnO}_2$ ) (*Munter, 2013*).



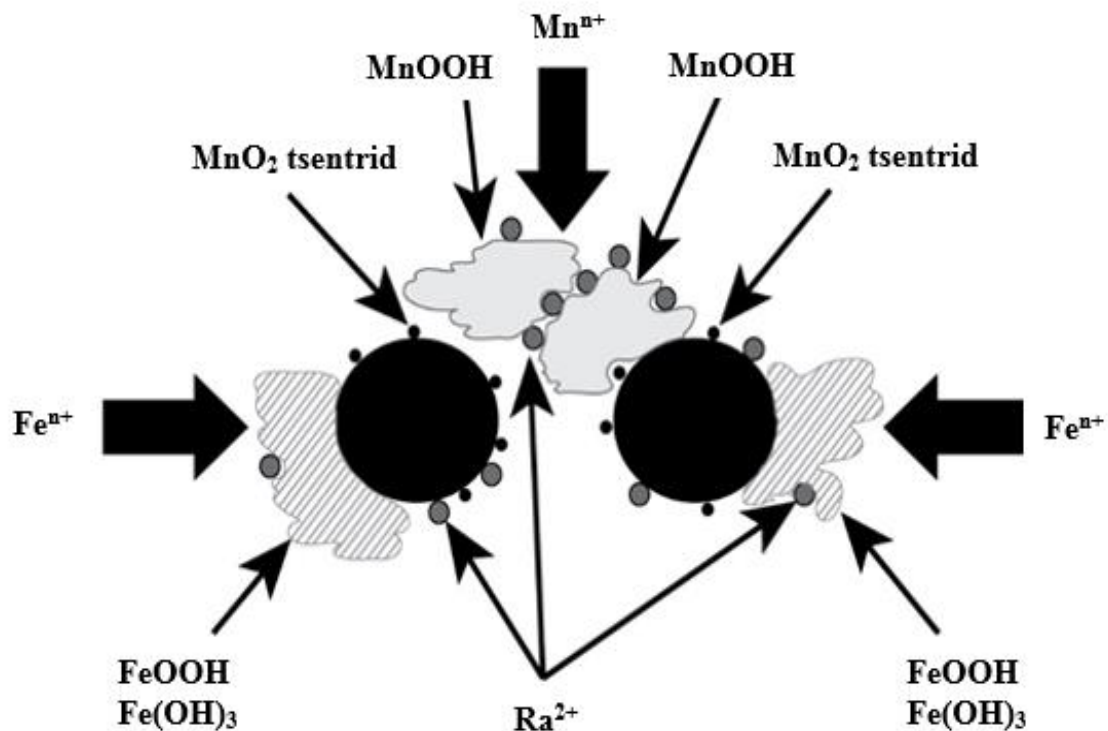
Raadiumi eemaldumise keemia põhineb sadestamisel teiste elementidega või teiste sarnaste protsessidega nagu adsorptsioon. Vett sisaldavad oksiidid ( $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Mn}^{4+}$ ) omavad suurt sorptsiooni võimet kahevalentse metalli ioonidele (*Shabana ja Al-Jaseem, 1995*). Mangaandioksiid on parem adsorbent kahevalentse metalli katioonidele ( $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), mis on tingitud mangaani osakeste negatiivsest laengust. Vett sisaldava raudoksiidi osakesed on positiivselt laetud (*Munter, 2013*).

Reaktsioon 3 kirjeldab üldist sorptsiooni mehhanismi metalli ionide ning oksiidide ja vett sisaldavate oksiidide vahel, mille käigus vahetatakse seotud H-iooni oksidi pinnal kationidega. Selline mehhanism kehtib ka raadiumile (*Shabana ja Al-Jaseem, 1995*):



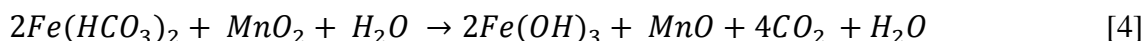
kus M-sorbeeruv metalli ioon, x-moolide arv oksiidis või hüdroksiidis, [=R–OH] ja [=R–O]-oksiidi pind.

Joonis 4 kirjeldab raua ja mangaani osakeste saastumist raadiumiga katalüütilises keskkonnas, mis põhineb mangaandioksiidil ( $MnO_2$ ). Mangaandioksiidiga kaetud katalüütilises filtris lahustunud mangaan(IV)hüdroksiid ( $Mn(OH)_4$ ) muundatakse manganiidiks ( $MnOOH$ ) ja ülejäänud lahustunud raud oksüdeeritakse götiidiks ( $FeOOH$ ), mis jäävad lahustumatul kujul filtrisse. Samal ajal raadium adsorbeerub raud(III)hüdroksiidi ( $Fe(OH)_3$ ) või manganiidi, götiidi ja adsorbendi (FMH) pinnale ja pooridesse.



**Joonis 4.** Raadiumi sorptsioon ja raua/mangaani osakeste saastumine raadiumiga (*Goi jt., 2016*)

Kaasaegsed meetodid raua, mangaani ja vesiniksulfiidi eemaldamiseks põhinevad peamiselt katalüütilisel filtril, mis sisaldab MnO<sub>2</sub> (Birm, roheline mangaaniliiv (ingl. k. *Manganese Greensand*), Filox, Pyrolox, Everzit Mn jne). Oksüdatsiooni/reduktsiooni reaktsioonil (Reaktsioon 4, mis võtab kokku reaktsioonid 1-2) MnO<sub>2</sub> redutseeritakse mangaanoksiidiks (MnO) ning samal ajal raud oksüdeeritakse raudhüdroksiidiks (*Lumiste jt., 2012*).



Mangaandioksiid töötab kõige efektiivsemalt pH vahemikus 6,5-9,0 (*Lumiste jt., 2012*). Raadiumi sorptsioon sõltub pH-st ning kõige paremini töötab pH vahemikus 4,0-8,0 juures (*Moon jt., 2003*). Raadiumi ja uraani eemaldumine sõltub ka vee happesusest ning kaltsiumi ja magneesiumi ionide kontsentratsioonist (*Baeza jt., 2008*). Raadiumi sorptsiooni võime võib reastada sõltuvalt raua ja mangaani esinemise vormist järgnevalt (*Mott jt., 1993*): MnO<sub>2</sub> > MnO<sub>2</sub> – Fe(OH)<sub>3</sub> > Fe(OH)<sub>3</sub>.

Tabel 1.8 illustreerib radionukliidide eemaldumise efektiivsuseid raua ja mangaani sorptsioonil.

**Tabel 1.8** Radionukliidide eemaldumise efektiivsus erinevate töötlusmeetoditega raua ja mangaani sorptsioonil (*Munter, 2013*)

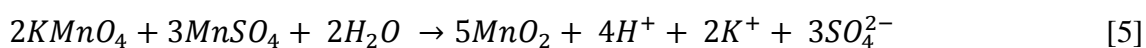
Protsess	Eemaldusefektiivsus (%)		
	Rn	<sup>226</sup> Ra ja <sup>228</sup> Ra	<sup>238</sup> U
Kodumajapidamises õhutamine + katalüütiline filtreerimine	90-100	>95	>95
Tööstuslikus mahus aeratsioon + katalüütiline filtreerimine	-	19-63/23-82	10-60
Koagulatsioon - settimine - filtreerimine	-	50-90	60-90
Aeraatorseadmega (GDT) õhustamine – oksüdatsioon – katalüütiline filtreerimine	95-98	91-94/70-75	-

Tabelist 1.8 on näha, et raadium on üldiselt paremini eemalduv võrreldes uraaniga. Kõige kõrgem raadiumi eemaldusefektiivsus (91-94%) saavutati optimeeritud raua-mangaani eemaldusprotsessiga, kus kasutatakse intensiivset õhustamist (GDT) aeraatorseadmega. Samal ajal toimub ka radooni eemaldumine (*Munter, 2013*).

### 1.2.2. Töötlus hüdraatmangaandioksiidiga (HMO)

HMO-d kasutatakse laialdaselt raadiumi eemaldumiseks. Raua ja mangaani protsess eemaldab raadiumi juhul, kui puhastatav vesi ise sisaldab mangaani. Selles protsessis raadium sadestub välja mangaaniga ning eemaldumiseefektiivsus on vahemikus 50-90% (*Odell, 2010*).

HMO reagentiks nimetatakse kaaliumpermanganaadi ( $\text{KMnO}_4$ ) või naatriumpermanganaadi ( $\text{NaMnO}_4$ ) ja mangaansulfaadi ( $\text{MnSO}_4$ ) kombineeritud vesilahust, mille segunemisel tekib mangaandioksiidi sade. Reaktsioon 5 kirjeldab HMO segu teket (*Munter, 2013*).



Sadestamisel tuleb jälgida, kui palju looduslik vesi sisaldab mangaani ning kui palju on vaja HMO lahust juurde lisada puhastatavasse vette, et toimuks raadiumi adsorbeerumine mangaandioksiidi pinnale (*Munter, 2013*). HMO-l on suur pind, mis on negatiivselt laetud ning annab sellele võime adsorbeerida positiivselt laetud ioone nagu raadium. Raadiumi efektiivseks eemaldumiseks töödeldavas vees on soovitatav hoida HMO doos vahemikus 0,5-1,0 mg/l ning pH-d reguleerida vähemalt 8-ni kasutades NaOH-d. Ettevalmistatud HMO lahusel on soovitatav lasta vananeda 24 h enne kui see juhitakse dosaatorpumpade abil käideldavasse vette. Tekib mangaandioksiidi sade, mis adsorbeerib raadiumi ning vesi suunatakse läbi filtri või teostatakse koagulatsioon/filtrimine (*Carus Water, 2016*).

### 1.2.3 Membraantehnoloogia ja ionivahetus

Membraantehnoloogia (kõrgrõhu pöördosmoosi (RO) ja nanofiltratsiooni membraanid) kasutamine radionukliidide eemaldumise kohta on piiratud (*Munter, 2013*). Pöördosmoosiga saab väga tõhusalt eemaldada mitmeid anorgaanilisi saasteaineid, raskmetalle ja radionukliide nagu raadium ja uraan. Pöördosmoosi raadiumi eemaldumiseefektiivsus ulatub 87-98%-ni, kuid puuduseks on membraani retentaat. Membraan toodab 15-25% kõrge kontsentratsiooniga radioaktiivset reovett, mida tuleb edasi töödelda (*Havener, 2007*). IAEA (Rahvusvaheline Aatomienergiaagentuur; ingl. k. *International Atomic Energy Agency*) tegeleb looduslike radionukliidide poolt (NORM, ingl. k. *Naturally occurring radioactive material*) tekkinud jäätmete käitlemisega



(lahjendamine, keskkonda hajutamine, töötlemine jne), mille järgi Eesti tööstused peavad ka vajadusel käituma (*“Management of NORM residues”*, 2013). Lisaks on vaja arvestada veel teiste teguritega (eeltöötlemine, kõrge rõhk) RO baasil raadiumi eemaldamisel, mis suurendab hinda (*Havener, 2007*).

Väikese ja keskmise suurusega veetöötlusjaamad võivad eelistadaioonivahetusvaidke, näiteks naatrium kationiiti, tänu selle lihtsusele ja ökonoomsusele. Selle protsessi puhul saastunud vesi suunatakse läbi tugeva happe kationiidi naatriumi ühendi. Kui kationiitvaik enam ei toimi, siis regenereeritakse seda 1-2 N NaCl-i või KCl-ga. Reaktsioon 6 kirjeldab raadiumi ja naatriumi katioonivahetust.



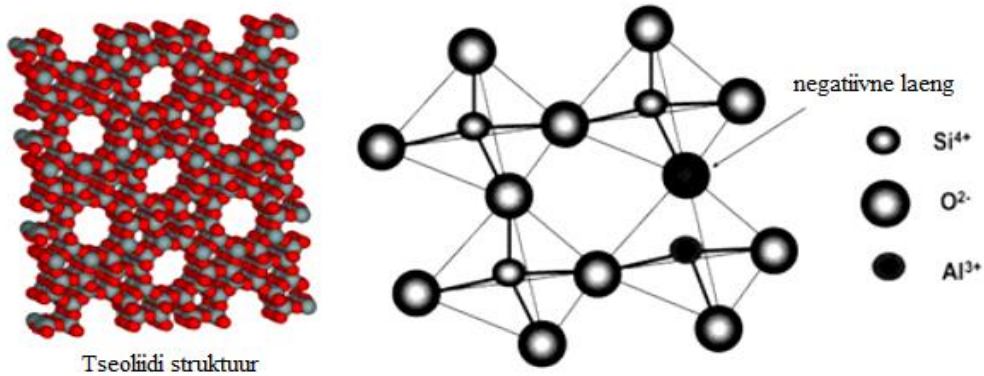
Clifford ja Zhang (1994) on teinud järelduse, et lisades väikese koguse (~10%) tugeva aluse anioone tugeva happe vaigule (~90%), tavapärase vee pehmendamise puhul, võib see tagada hea raadiumi ja uraani eemaldumise tsüklilisel naatriumkloriidi ning kaaliumkloriidi regenereerimisel. Ioonivahetusega pehmendamisel on kaks olulist puudust: kaltsiumi, magneesiumi ja raadiumi vahetumisel lisandub naatriumit joogivette ning protsessis kasutatav regenereerimislahus võib olla umbes 100 korda radioaktiivsem võrreldes saastunud algveega (*Clifford ja Zhang, 1994*).

Tseoliit on kõige olulisem anorgaaniline katioonivahetaja, millel on kõrgeioonivahetus võime, selektiivsus ning ühilduvus looduskeskkonnaga (*Wang jt., 2007*). Tseoliidi efektiivsus erinevates tehnoloogilistes protsessides sõltub selle füüsikalise-keemilistest omadusest, mis on tihedalt seotud ka geoloogilise struktuuriga (*Margeta jt., 2013*).

### **1.2.3.1 Ioonivahetus tseoliidiga**

Tseoliidi mineraalid koosnevad põhiliselt alumosilikaatidest, mille moodustavad kolmemõõtmelise raamistiku kandvad ränioksiidi ( $SiO_4$ ) ja alumiiniumi aatomite ( $AlO_4$ ) tetraetrid. Alumiiniumi ja räni tetraetrid ühendab hapnik moodustades omavahel puure ja kanaleid, sisaldades veemolekule ning leelise (naatrium (Na), kaalium (K), liitium (Li) ja tseesium(Cs)) ja/või leelismuldmetallide (kaltsium (Ca), strontsium (Sr), baarium (Ba) ja magneesium (Mg)) katioone. Viimased vahetatavad katioonid annavadkiioonivahetus omadusi materjalile (*Englert ja Rubio, 2005*).

Joonis 5 illustreerib tseoliidi molekulaarset struktuuri, mida moodustavad alumiiniumi aatomite ja ränioksiidide tetraeedrid.



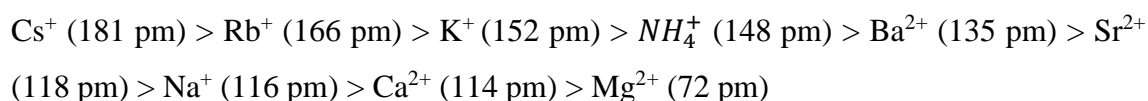
**Joonis 5.** Tseoliidi molekulaarne struktuur, alumiiniumi aatomite ja ränioksiididest moodustuvad tetraeedrid (*Gordes Zeolite, 2014*)

Harilikud looduslikud tseoliidid on mordeniit, kabasiit, klinoptiloliit, natroliit, stilbiit (*Chalupnik jt., 2013*). Joonis 6 illustreerib naturaalse tseoliidi (klinoptiloliit) mineraali.



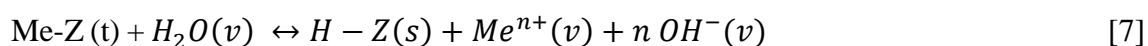
**Joonis 6.** Naturaalse tseoliidi (klinoptiloliidi) mineraal (*Shijiazhuang Ningshu Trading Co., Ltd, 2017*)

Olemasolevatest looduslikest tseoliitide materjalitüüpidest leidub vähe, mis oleks piisavas koguses ja nõutud puhtusega tööstusele. Nende hulka kuulub räni rikas heulandiit (klinoptiloliit) ja mordeniit. Tseoliidi materjale kasutatakse vee pehmemdamiseks, gaasi ja nafta töötlemiseks, reoveepuhastiks, jne (*Englert ja Rubio, 2005*). Klinoptiloliiti kasutatakse puhastamiseks joogivett, kaevandusvett ning tuumaenergia tööstusest tulenevat reovett (*Fan jt., 2016*). Tseoliiti kasutatakse ionivahetina vee/reovee puhastuses (ammoonium ja raskemetallide eemaldumine reoveest, radioaktiivsetest jäätmetest puhastamine), pesuainetööstuses, looma söödalisandite tööstuses ning mullaga seotud protsessides (*Akdeniz, 1999*). Veepuhastuses on oluline teada tseoliidi selektiivsust (katioonide ja anioonide tähtis omadus). Selektiivsus näitab ionide valiku eelistust ning see sõltub väljatugevusest tseoliidi poorides. Tseoliit, millel on madal väljatugevus, kuid kõrge räni (Si) sisaldus (nt klinoptiloliit) on selektiivsem katioonidele, millel on madalam laengutihedus ( $K^+, NH_4^+, Ag^+, Cs^+$ ). Tseoliit, millel on kõrgem väljatugevus ja alumiiniumi (Al) sisaldus, eelistab kõrgema laengu tihedusega katioone ( $Na^+, Li^+$ ). Kui lahus sisaldab sama laenguga ioone, siis selektiivsus suureneb aatomnumbri kasvuga ( $Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+$ ) (*Margeta jt., 2013*). Klinoptiloliidi katioonselektiivsus sõltub ionide raadiusest (*Fan jt., 2016*):



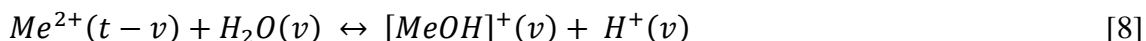
Radium-226iooni raadius on 148 pm (sama ammooniumiga), mis on suurem vees sisalduvate ühenditeiooni raadiusest ( $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$ ) (*Fan jt., 2016*).

Tseoliidi ionivahetust kirjeldavad reaktsioonid 7-10 (*Margeta jt., 2013*).



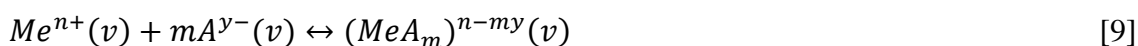
kus n-katiooni laeng või kordaja, Me-vahetuv katioon ( $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ), Z-tseoliit, t-tahkes olekus, v-vedelas olekus.

Reaktsioonis 7 tekib OH-ioon võib tõsta protsessi pH-d. Samal ajal toimub metalliiooni reaktsioon (Reaktsioonivõrrand 8).



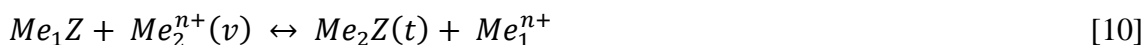
kus  $t-v$  on tahke-vedel segu.

OH-ioonide kontsentratsiooni suurenemisel hakkavad ioonid adsorbeerima tseoliidi osakeste pinnale, mis põhjustab tseoliidi pinnakihi osakeste sulamise. Tseoliidi pinnal olevad anioonid moodustavad vahetatavate kationidega rohkem või vähem stabiilseid komplekse sõltuvalt stabiilsuskonstandist.



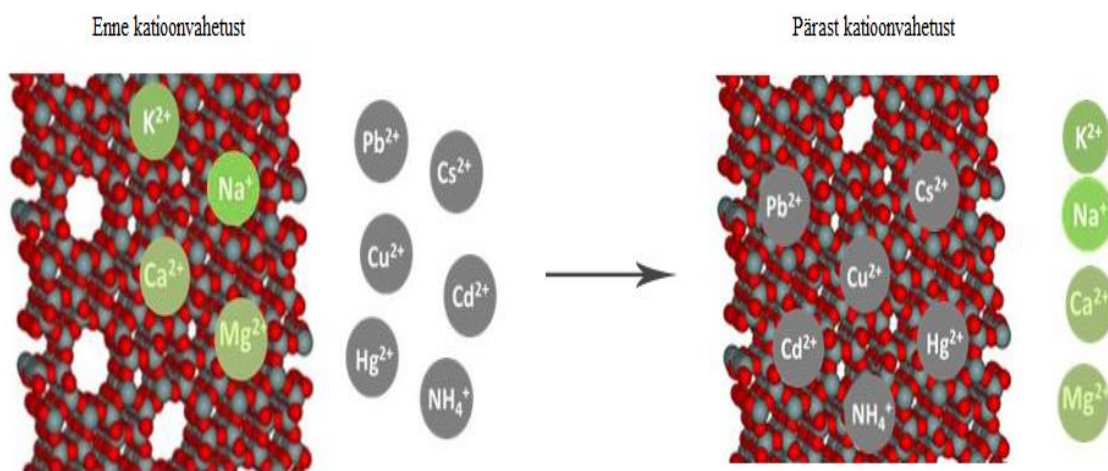
kus  $n$ -katiooni laeng,  $y$ -aniooni laeng,  $m$ -oksidatsiooniaste.

Ioonivahetus sõltub kationide suurusest ja nende laengust, kationide kontsentratsioonidest lahuses, lahuse ioonsest tugevusest, anioonide olemasolust lahuses, temperatuurist, pH väärtusest, lahuse füüsikalise ja keemilise omadusest, tseoliidi struktuuri omadustest ja vahetamise kineetikast (Margeta jt., 2013).



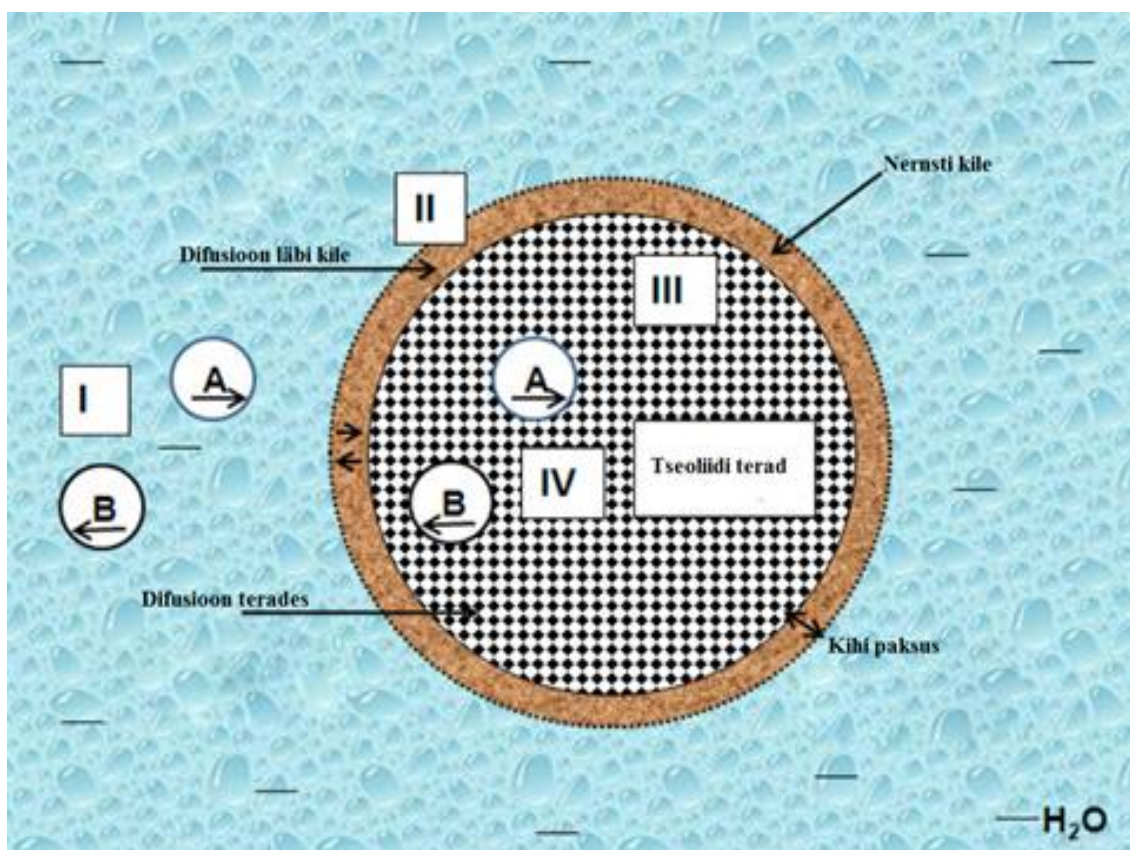
kus  $Me_1Z$  ja  $Me_2Z$ -vahetatavate kationide kontsentratsioonid tseoliidis  $Z$ ,  $Me_2^{n+}$  ja  $Me_1^{n+}$ -vahetatavate kationide kontsentratsioonid lahuses,  $n$ -vahetatavate kationide laengu number.

Reaktsioonide 7-10 mehhanismi võtab kokku joonis 7, mis visualiseerib tseoliidi kationivahetust.



**Joonis 7.** Tseoliidi kationivahetust illustreeriv skeem (Gordes Zeolite, 2014)

Tseoliidi ja vesilahuse süsteemis difusiooni protsessi võib jagada mitmeks etapiks (joonis 8): difusioon lahuses (I), difusioon läbi kile (II), difusioon poorides (III), ionivahetus (IV). Mitme etapilises keemilises reaktsioonis limiteerib reaktsiooni kõige aeglasem staadium. Protsessi kiirust saab mõjutada muutes soojusvaheti füüsikalisi omadusi või ioone sisaldavat lahust. Difusiooni läbi kile saab kiirendada, kui intensiivistada lahuse segamist, tõsta lahuse temperatuuri või kontsentratsiooni (Margeta jt., 2013).



**Joonis 8.** Tseoliidi ja vesilahuse süsteemis difusiooni protsessid (Margeta jt., 2013)

Difusiooni läbi mikro- ja makropooride saab suurendada vähendades terade suurust ning lahuse kontsentratsiooni. Seega on oluline hinnata ionivahetuses osalevaid astmeid, et teada saada, kuidas see üldist protsessi ja kiirust mõjutab (Margeta jt., 2013).

Tabelis 1.9 on esitatud reovees esinevate metalli katioonide eemaldumise efektiivsused võrreldes ionivahetust tseoliidiga ja klassikaliste meetoditega. Kõige parema efektiivsuse erinevatest tseoliidi mineraalidest (klinoptiloliit, modifitseeritud klinoptiloliit, kabasiit, skolesiit ja *phillipsite*) saavutab modifitseeritud (töödeldud naatriumkloriidiga (NaCl), lämmastikhappega (HNO<sub>3</sub>), heksadekaantrimetüülammooniumiga (HDTMA, ingl. k.

*hexadecyltrimethylammonium*) või ammooniumnitraadiga ( $NH_4NO_3$ ), jne aktiveerimaks tseoliidi ionivahetust) klinoptilooliit (eemaldumiseefektiivsus 37-99%), mis eemaldab kõik metalli ioonid (*Ćurković jt., 1997; Dal Bosco jt., 2005; Leyva-Ramos jt., 2008; Rajić jt., 2010; Margeta jt., 2013*). Tseoliidi eeltötluse eesmärgiks on asendada vahetatavad (Na, K, Ca ja Mg) katioonid klinoptilooliidi paremate katioonidega, mis on rohkem valmis läbima ionivahetust ning aitavad suurendada metalli eemaldumise suutlikkust (*Gedik ja Imamoglu, 2008*).

**Tabel 1.9** Ioonivahetuse tseoliidiga ja standardsete meetodite efektiivsuse võrdlus metalli ionide eemaldumisel reoveest (*Margeta jt., 2013*)

Meetod		Eemaldusefektiivsus %									
		Cd(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Mn(II)	Pb(II)	As(III)	
Füüsikalised/ keemilised meetodid	Sadestus	96-99	99	80	71-85	99	-	99	92	-	
	Ioonvahetus	100	100	100	100	100	100	100	-	-	
	Membrään filtratsioon*	93-99	86-95	98-100	60-100	95-99	90	85	99	20-55	
	Koagulatsioon/ flokulatsioon	99	-	99	-	99	-	99	-	-	
	Flotatsioon	-	95-98	85-99	70-98	99-100	-	-	-	-	
	Elektrokeemilised meetodid	13	77-99	98-99	69-90	96	-	78	-	99	
Tseoliit	CLI	Ioonvahetus/ adsorptsioon	90	90	90	75	85	70	-	95	-
	M-CLI		90-99	88	80	37	92	90	70	90-99	90
	CHA		-	-	98	98	98	-	-	-	-
	SCO		59	96	-	40	-	-	75	-	-
	PHI		-	-	-	-	74	88	-	-	-

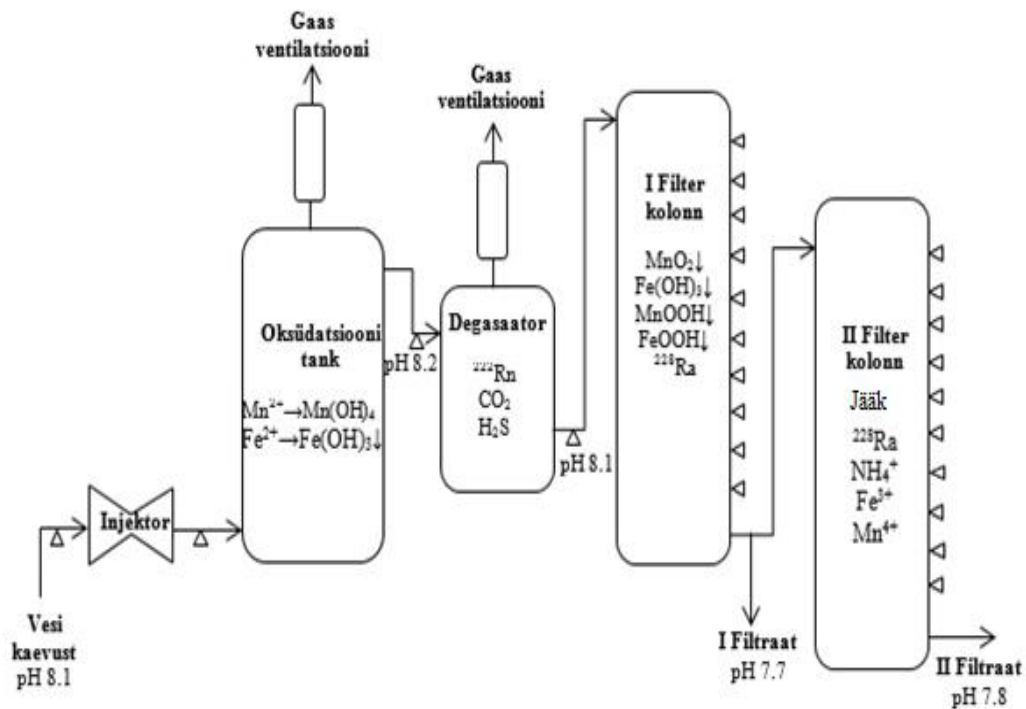
\* Membrään protsessid: ultra-, nanofiltratsioon, pöördosmoos

CLI-klinoptilooliit, M-CLI-modifitseeritud klinoptilooliit, CHA-kabasiit, SCO-skolesiit, PHI-phillipsite

Lisaks selektiivsusele on tseoliidil suurepärase vastupidavus keemiliste, bioloogiliste, mehaaniliste ja termilistele muutustele (*Margeta jt., 2013*).

## 1.2.4 Viimsi Vesi AS puhastustehnoloogia

Viimsi Vesi AS puhastusjaam asub Eesti põhjarannikul, umbes 15 km kaugusel Tallinna kesklinnast. Jaam pumpab oma vee Kambrium-Vendian geoloogilisest kihist, mis on radiumit sisaldav. Veetöötlusjaam koosneb viiest paralleelsest puhastusliinist (*Suursoo jt. (A), 2014*). Ühe puhastusliini tehnoloogilist skeemi kirjeldab joonis 9.



**Joonis 9.** Viimsi Vesi AS puhastusjaama ühe liini tehnoloogiline skeem (*Jantsikene jt., 2014*)

Kaevust pumbatakse puhastatav vesi õhu pihustisse ning oksüdatsioonimahutisse. Venturi – tüüpi õhu pihustis (injektorit) toimub vee aereerimine õhuga, mis võimaldab  $\text{Fe}^{2+}$  oksüdeerumist lahustumatuks  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja  $\text{Mn}^{2+}$  lahustunud  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Oksüdatsioonimahuti tagatakse  $\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{Mn}^{2+}$  oksüdatsiooniks vajalik viibeaeg (umbes 5-7 min). Edasi liigub vesi degasaatorisse, kus on eritüüpi patenteeritud ventuuri-tüüpi tsentrifugaal degaseerimise separaator (GDT), mis eemaldab gaase veest ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Ventilatsioonisüsteem on ühendatud oksüdatsioonimahuti ja degasaatori mahutiga, mis juhib lenduvaid gaase veest atmosfääri. Pärast gaaside eemaldamise protsessi liigub puhastatav vesi kaheetapiliselt avatud süsteemiga filterkolonni. Esimene filterkolonn koosneb kruusast, mitte katalüütilisest kvartslüüvast ja katalüütilisest materjalist

(Filtersorb FMH), mis on kaetud  $\text{MnO}_2$  kihiga. Esimese filterkolonni ülesandeks on eemaldada Mn, Fe ja Ra isotoobid. Teine filterkolonn on täidetud kruusa, kvartslüüva ning tseoliidiga. Tseoliit on tuntud adsorbent, millel on negatiivne pinna laeng (antud põhjavee pH puhul), mistõttu kasutatakse viimaseks puhastusetapiks (eemaldatakse jääk  $^{228}\text{Ra}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) kindlustamiseks vee puhtus tarbijatele (*Jantsikene jt., 2014*). Adsorptsiooniprotsessi puuduseks on adsorbendi küllastumine saasteainetest. Regeneerimise uuringud on olulised mineraali taaskasutamiseks ning muudab adsorptsiooni puhastusmeetodi majanduslikult atraktiivsemaks (*Katsou jt., 2011*).

### 1.3 Saastunud adsorbendi taastamine

Ioonivahetusprotsessis adsorbendi omadused vähenevad saasteainete küllastumisel. Kui näiteks ioonivahetusprotsessist osa võttev naatrium enam ei vaheta kohta selekteeriva iooniga, siis materjal on täielikult kasutatud ning ei puhasta vett vajalikust ühendist. Sellisel juhul tuleks adsorbendi omadusi taastada regeneeriva ainega. Selles tsüklis pestakse tavaliselt adsorbent soolalahusega. Soolalahust uhutakse vastupidises suunas süsteemi voolule, viies endaga kaasa materjalile adsorbeerunud ühendid (*Swistock (A), 2017*).

Enamus ioonivahetuslike protsesse on võimalik regeneerida kasutades sobivat tugevat hapet (nt  $\text{HNO}_3$ ) kationide keskkonnas või leeliselisest lahust (nt NaOH) aniooni keskkonnas asendamaks seondunud saasteaine ioonid keskkonnas ning taastamiseks algset keemilist vormi. Adsorbendi omaduste taastamisega saab selle eluiga pikendada, mis säästab kulusid uue soetamiseks ning vana materjali utiliseerimiseks. Kuid regeneerimine ei taasta adsorbendi omadusi täies ulatuses vaid tüüpiliselt 90%. Lisaks on materjali eluiga piiratud, mis tähendab, et isegi optimaalse regeneerimisega tuleb see lõpuks asendada uue adsorbendiga (*International Atomic Energy Agency, 2002*).

Tseoliidi regeneerimine, taaskasutamine ja pärast regeneerimist saadud metalli ioonide kontsentratsiooni taaskasutus omab positiivset mõju keskkonnale ilma uute jäätmete tekketa (*Margeta jt., 2013*).



### 1.3.1 Tseoliidi regenereerimine/funktsionaalsuse taastamine

Tseoliidi regenereerimiseks on kasutatud happelisi ja leeliselisi lahuseid, mis on andnud erinevaid tulemusi. Kõrge happe kontsentratsioon on põhjustanud materjali lõhustumist ning olles aluselises tingimuses moodustus sade, mis ummistas poore materjali raamistikus (*Gedik ja Imamoglu, 2008; Gorimbo, 2011*). Vase ja koobaltiga küllastunud tseoliidi regenereerimiseks kasutati kaaliumkloriidi (KCl), kontsentreeritud soolhapet (HCl) ja lämmastikhapet ( $HNO_3$ ). Leeliseline lahus näitas nõrga desorptsiooni omadust puhastades mitteefektiivselt materjali, kuid kontsentreeritud soolhappe ja lämmastikuhappega saavutati soovitud tulemus ning materjal omas vastastikust tõmmet metallide vastu (*Fosso-Kankeu jt., 2013*).

Tseoliidi regenereerimiseks on kasutatud enamasti NaOH ja NaCl-i lahust (*Li jt., 2010*). Naatriumkloriidi lahusega on saavutatud loodusliku (Hiina) klinoptiloliidi kõrgtasemelist taastamist (95-98%) kolme laadimis- ja regenereerimisprotsessiga ilma, et materjal kaotaks  $NH_4^+$  adsorptsioonivõime. Materjal, mis sisaldab suures koguses ammoniaagi ioone ning pannes kontakti soolalahusega toimub ioonivahetus vastavalt reaktsioonivõrrandile 11 (*Rahmani jt., 2004*).



Ammooniumi kationivahetus sõltub teiste kationide olemasolust vedelfaasis ning esialgselt ammooniumi kontsentratsioonist (*Rahmani jt., 2004*).

Tseoliidi regenereerimiseks niklist kasutatud lahuseid ning töödeldud materjali ühendite sisaldust on kirjeldatud tabelis 1.10. Happeline keskkond oli ebaefektiivne  $Ni^{2+}$  ionide eemaldamiseks tseoliidilt, kuna vesinikioonid on konkurentsivõimelised. Küll aga kõrgema kontsentratsiooniga happed (HCl ja  $CH_3COOH$ ) eemaldasid materjalilt nikli ioonid. Materjali regenereerimine sõltub ka pH-st. Madalal pH väärtusel on tseoliidi pind kaetud vesiniku ionidega, mis vähendab nikli ionide sidumist regenereerivas lahuses olevate ionidega. Kui tseoliit on korduvas kokkupuutes happega, siis materjal lõhustub vähendades tseoliidi ioonivahetuse võimet. Seda kirjeldab ka vaba rāni sisalduse kasv tseoliidis pärast happe lahusega töötlemist, mis tuleneb adsorbendi enda struktuurist (*Gorimbo jt., 2012*).

**Tabel 1.10** Erinevate regenereerimislahustega töödeldud klinoptiloliidi keemiline koostis (*Modifitseeritud Gorimbo jt., 2012*)

Keemiline koostis	Mass %						
	NaOH	NaCl	CH <sub>3</sub> COONa	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>4</sub> Cl	HCl
SiO <sub>2</sub>	61,93	69,73	69,90	69,51	68,04	72,43	75,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,35	11,88	11,79	11,81	11,81	12,16	8,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12
FeO	1,05	0,91	0,96	0,89	0,94	0,91	0,95
MnO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	0,88	0,64	0,75	0,71	0,64	0,49	0,39
CaO	0,83	0,69	1,27	2,68	0,61	0,38	0,63
Na <sub>2</sub> O	2,41	3,46	2,42	0,29	0,68	0,14	0,22
K <sub>2</sub> O	3,26	2,65	3,44	3,24	2,92	1,89	2,30
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,13	0,13	0,13	0,12	0,33	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
NiO	5,76	0,33	0,47	0,31	1,93	0,33	0,06

Teiste metalli ionide desorptsiooni efektiivsust ja loodusliku tseoliidi-klinoptiloliidi regenereerimist kirjeldab tabel 1.11, mis näitab protsessi pöörduvust enamikel juhtudel (*Margeta jt., 2013*).

**Tabel 1.11** Regenereeritud naturaalse tseoliidi-klinoptiloliidi metalli ionide desorptsiooni efektiivsus (*Margeta jt., 2013*)

Metalli ioon	Desorbeeriv lahus	Desorptsiooni efektiivsus (%)
Pb <sup>2+</sup>	3 M KCl	> 99,5
	0,5 M NaCl	95
Zn <sup>2+</sup>	0,34 M NaCl	24
	5 g/l EDTA	29
Cd <sup>2+</sup>	1 M KNO <sub>3</sub>	92
	1 M NaCl	97
Cu <sup>2+</sup>	0,34 M NaCl	20
	5 g/l EDTA	60
Ni <sup>2+</sup>	0,1 M HCl	93

EDTA-etüleendiamiintetraatsetaat

Kasutades ülalmainitud regenereerimislahuseid (NaCl, NaOH, KCl, HCl jne) võib kaotada aega (suur viibeag) ning põhjustada sekundaarset reostust, mis nõuab omakorda edasist töötlemist. Lisaks kulutab selline töötlusviis vee varusid ning kemikaale. Tseoliiti on võimalik regenereerida ka bioloogiliselt, mis on keskkonnasõbralikum (*Li jt., 2010*).

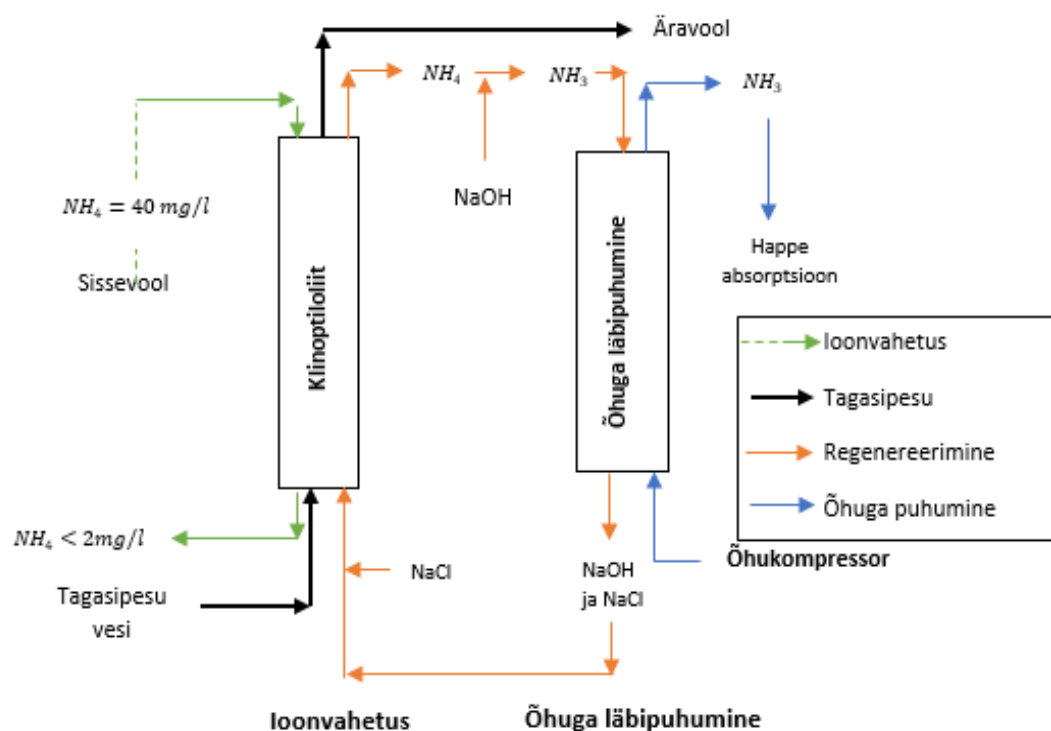
Bioregenereerimise režiimis ammooniumi-rikka tseoliidi sisaldavas mahutis viiakse läbi bioloogiline nitrifikatsioon, kus tseoliit käitub biokile kandjana. Mikroorganismid saavad oksüdeerida ainult lahuses sisaldavat ammooniumi. Selleks toimub katiooni sisaldav regeneerimislahuse tsirkulatsioon läbi tseoliidi kihi, mis adsorbeerib mikroorganismide jaoks endasse  $NH_4^+$  ioone. Desorptsiooni ja nitrifikatsiooni kirjeldavad reaktsioonivõrrandid vastavalt 11 ja 12 (*Lahav ja Green, 1998*).



Desorbeerunud ammooniumi iooni kogus ja kontsentratsioon lahuses sõltub kogu kationide kontsentratsioonist lahusest ja retsirkuleeriva lahuse mahust (*Lahav ja Green, 1998*). Bioloogiline regeneerimismeetod nõuab pidevat temperatuuri jälgimist, pH reguleerimist, süsiniku allika lisamist ning kõrvalsaaduste (nt nitriti) eemaldamist. Antud meetodi regeneerimiseefektiivsuseks on saadud keskmiselt 78%, mis on suhteliselt madal võrreldes kemikaaliga töötlemisel ning tseoliit võib ummistuda mudaga, mis toob kaasa adsorptsioonivõime vähenemise (*Liu ja Lo, 2001; Li jt., 2010*).

Tseoliidi regeneerimiseks on kasutatud ka elektrokeemilist meetodit (efektiivsus üle 90%), kus anoodiks kasutati Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt ning katoodiks rauda (Fe). Regeneereivaks lahuseks kasutati 1,0 g/l NaCl-i ja 0,5 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-i. Pärast elektrolüüsi püsis anoodi pind muutumatuna näidates Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt sobivust antud meetodile, katood muutus aga jäigemaks. Elektrokeemiline taastamismeetod võib olla alternatiivseks meetodiks eelnevatele, mis regeneereib tseoliiti täielikult ning suudab samaaegselt eemaldada ammooniumi (*Li jt., 2010*).

Tseoliidi regeneerimise kõrget efektiivsust on saadud ka NaCl-i lahuse ja õhustamise kombinatsioonil. Ammooniumiga küllastunud tseoliidile tehakse tagasipesu vastuvoolus, et kiht pikeneks piki kolonni. Seejärel regeneeritakse tseoliiti retsirkuleeriva NaCl-i lahusega. Saadud soolvesi suunatakse kolonni, kus toimub õhuga läbipuhumine eraldamaks ammoniaagi (NH<sub>3</sub>) gaasi. Uuringu (*Rahmani jt., 2009*) tulemused õhuga läbipuhumisel näitasid, et ammooniumi eemaldumiseefektiivsus sõltub pH-st (nt pH 9 juures oli efektiivsus 68%, pH 11 juures 95%) ja kontsentratsioonist. Joonis 10 illustreerib tseoliidi regeneerimissüsteemi naatriumkloriidi ja õhu läbipuhumisega.



**Joonis 10.** Tseoliidi regenereerimist illustreeriv skeem naatriumkloriidi ja õhu läbipuhumisega (*Rahmani jt., 2009*)

Selline meetod tarbib vähem kemikaale, kuid ammoniaagi adsorptsiooni efektiivsus on peamiselt madal ning ammoniaak võib sattuda keskkonda, mis põhjustab õhu reostust. Saastunud õhku võib põletada piiramise protsessina, kuid see suurendab töötlemiskulu (*Rahmani jt., 2009*).

Enne klinoptiloliidi tsüklilist kasutamist veepuhastuseks, tuleb viia läbi uuringuid leidmaks kõige sobivam regenereerimislahus. Regenereerimislahus peaks sisaldama ioone, mis on suutelised teisaldama regeneratsiooni sammudel metalli ioonid, parandades adsorptsiooni ning tseoliidiioonivahetusvõimet (*Gorimbo jt., 2012*).

## 1.4 Teema aktuaalsus, uudsus

Kasutades erinevaid looduslike radionukliidide eemaldumismetodeid ning tehnoloogiaid, tekib paratamatult ka radioaktiivsed jäätmeid protsessi käigus (*Annamäki jt., 2000*). Radionukliidide eemaldamine veest tekitab gaasilisi (desorbeerunud radoon), vedelaid (tagasipesuvesi läbi filtrite, ionide regenereerimise lahused, soolvesi

pöördosmoosi süsteemidest) ning tahkeid (kulutatud filter materjalide (tseoliidi) eemaldamine kasutuselast, kulutatud membraanid) radioaktiivseid jäätmeid (*Lumiste jt., 2012*).

Tabelis 1.12 on välja toodud vee käitlustehnoloogia ja kindel radionukliidide kontsentratsioonitase, millist tehnoloogiat võib rakendada. Lisaks on näidatud, milliseid radionukliide võivad jäätmed sisaldada, mis võivad tekitada probleeme käitlemisel (*Annanmäki jt., 2000*).

**Tabel 1.12** Käitlustehnoloogia valik sõltuvalt jäätmetes leiduvat radionukliidi kontsentratsioonist (*Annanmäki jt., 2000*)

<b>Tehnoloogia</b>	<b>Radionukliid</b>	<b>Huvipiirkond</b>	<b>Jäätme sisaldus</b>
Aeratsioon	$^{222}\text{Rn}$	> 1000 Bq/l	Ühtegi märkimisväärset kogust
GAC filtratsioon	$^{222}\text{Rn}$	1000-1500 Bq/l	$^{210}\text{Pb}$ , ( $\text{U } ^{210}\text{Po}$ )
Fe ja Mn eemaldamine	-	-	Ühtegi märkimisväärset kogust
Ioonivahetus	U	> 20 µg/l	U, $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$
	$^{226}\text{Ra}$	> 1 Bq/l	
Membraantehnoloogia	U	> 20 µg/l	Ühtegi märkimisväärset kogust
	$^{226}\text{Ra}$	> 1 Bq/l	
	$^{210}\text{Pb}$	> 1 Bq/l	
	$^{210}\text{Po}$	> 1 Bq/l	
Adsorptsiooni meetodid	U	> 20 µg/l	U, $^{226}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{210}\text{Po}$
	$^{226}\text{Ra}$	> 1 Bq/l	
	$^{210}\text{Pb}$	> 1 Bq/l	
	$^{210}\text{Po}$	> 1 Bq/l	

Jäätmete omadused sõltuvad radionukliidide algkontsentratsioonist saastunud vees, protsessis kasutatavate filtrite puhastamise sagedusest, filter/membraani asendamisest, puhastustehnoloogia efektiivsusest ning laadimise ajast (*Lumiste jt., 2012*).

Adsorptsiooniprotsessi puuduseks on materjali puhastamine saasteainetest. Adsorbendi käitlemine on kulukas ning keskkonnale ohtlik, sest sisaldab suurtest kogustes saasteainet. Regeneerimise uuringud on olulised mineraali eluea pikendamiseks, taaskasutamiseks, keskkonnale ja majanduslikult atraktiivsemaks muutmiseks.

Käesolevas töös on uuritud tseoliidi uhtumise ja keemilise regeneerimise (KCl ja NaCl) efektiivsusi. Puhastusefektiivsust hinnati radionukliidi ( $^{228}\text{Ra}$ ) aktiivsuse

kontsentratsiooni muutuse järgi. Lisaks määrati uhteveses pH, elektrijuhtivust, Fe, Mn,  $NH_4^+$ , kuivjäägi ja radionukliidide ( $^{228}\text{Ra}$ ) sisaldust.

## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1 Tseoliidi karakteriseerimine

Tseoliit on klinoptiloliidi (>85-90%, empiiriline valem  $(Ca,K_2,Na_2,Mg)_4Al_8Si_{14}O_{96} \cdot 24H_2O$ ) mineraalse kujuga materjal (zeolite N, Evers GmbH&Co, Saksamaa), mis koosneb põhiliselt ränidioksiidist ja alumiiniumoksiidist (*"EVERS Wassertechnik & Anthrazitveredelung"*, 2003). Tabelis 2.1 on toodud Tseoliit N keemiline koostis.

**Tabel 2.1** Tseoliidi keemiline koostis (*"EVERS Wassertechnik & Anthrazitveredelung"*, 2003)

Komponent	Sisaldus
Ränidioksiid (SiO <sub>2</sub> )	65,0-71,3%
Alumiiniumoksiid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	11,5-13,1%
Si/Al	4,8-5,4%
Kaltsiumoksiid (CaO)	2,7-5,2%
Kaaliumoksiid (K <sub>2</sub> O)	2,2-3,4%
Raud(III)oksiid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,7-1,9%
Magneesiumoksiid (MgO)	0,6-1,2%
Naatriumoksiid (Na <sub>2</sub> O)	0,2-1,3%
Titaandioksiid (TiO <sub>2</sub> )	0,1-0,3%
Tsink (Zn)	26 ppm
Kroom (Cr)	16 ppm
Vanaadium (V)	6 ppm
Vask (Cu)	3 ppm
Koobalt (Co)	3 ppm
Plii (Pb)	2 ppm
Nikkel (Ni)	<2 ppm
Arseen (As)	0,8 ppm
Kaadmium (Cd)	0,6 ppm

Tseoliit on hallikas-rohelise värvusega (Joonis 6), lõhnatu adsorbent. Materjali poorsus on umbes 30% ja pooride efektiivdiameeter 0,4 nm. Tseoliidi erikaal jääb vahemikku

2200-2400 kg/m<sup>3</sup> ning mahukaal vahemikku 1600-1800 kg/m<sup>3</sup> (*“EVERS Wassertechnik & Anthrazitveredelung”, 2003*).

Katseliselt määrati adsorbendi puistetihedus kolonnis, mille täitmistihedus arvutati järgneva valemiga:

$$D = \frac{\pi r^2 h}{m} \quad (1)$$

kus  $\pi=3,14$ , r-kolonna sisediameeter (cm), h-adsorbendi kihi paksus kolonnis (cm), m-materjali kaalutis (g).

## 2.2 Uhteevee ja filtraatide analüüsimeetodid

Viimsi veepuhastusjaamast võetud veest (esimese ja teise astme filtraat), uhtumise, regenereerimise ja funktsionaalsuse katsest pärit veest määrati pH, elektrijuhtivus, kuivjäägi, mangaani, raua, ammooniumi ja raadium-228 sisaldus.

Veeproovide pH mõõdeti digitaalse pH-meetriga Mettler-Toledo Seven Compact (USA), mis oli varustatud Mettler-Toledo InLab® Routine & Routine Pro pH elektroodiga.

Elektrijuhtivus mõõdeti multi-parameetri mõõturiga HACH (HQ430d flexi, Hach Co., Loveland, Colorado, USA), mis oli varustatud standardse IntelliCAL™ CDC401 elektrijuhtivuse anduriga.

Kuivjäägi sisaldus uhte- ja regenereerimisvees määrati kindla mahu vee (100 ml) kuivaks aurutamisel kuivatuskapis (Termaks (seeria 9000), Norra) ning saadud jäägi kuivatamisel 105 °C juures püsiva kaaluni. Kuivjääk on heljumi ja lahustunud lisandite kogusumma.

Kuivjäägi sisaldus arvutati järgneva valemiga:

$$X_{\text{kuiv}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V} \quad (2)$$

kus  $m_1$ -tühja portselankausi kaalutis (g),  $m_2$ -sademega portselankausi kaaluti (g), V-vee maht (ml).

Mangaani määramiseks kasutati spektrofotomeetrit HACH-Lange (DR2800, Hach Co., Colorado, USA) lainepikkusel 560 nm kasutades 1-[(2-püridüül)aso]-2-naftool PAN meetodit. Meetodis kasutati aluselist tsüaniidi reagent, askorbiinhappe pulbrit ja 0,1%



PAN indikaator solventi. 10 ml uuritavale veele lisati kindel kogus askorbiinhappe pulbrit, seejärel segati korralikult ning lisati 12 tilka aluselise tsüaniidi reagenti. Proovi segati uuesti, mille järel lisati 12 tilka PAN indikaator lahust ning loksutati. Proovi jäeti seisma kaheks minutiks ning määrati mangaani sisaldus (*Goto jt., 1977; "1-(2-pyridylazo)-2-naphthol PAN method", 2014*).

Raua määramiseks kasutati spektrofotomeetrit GENESYS™ 10S UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) lainepikkusel 492 nm kasutades fenantroliini meetodit. 4,5 ml uuritavat vett segati 0,5 ml o-fenantroliini komplekslahusega (1 osa 0,28 % o-fenantroliini lahust, 1 osa 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahust, 1 osa ammooniumatsetaadi puhverlahust (400 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + 500 ml 96% CH<sub>3</sub>COOH) ja 0,5 osa 10% hüdrosüülamiinkloriidi lahust). Proovid jäeti seisma kaheks tunniks ning määrati raua sisaldus (*Merck, 1974*).

Ammoonium iooni kontsentratsiooni määrati fotomeetriga Lovibond MD 600 Photometer (Tintometer GmbH, Lovibond Water Testing, Dortmund, Saksamaa) kasutades salitsülaadi meetodit. Meetodis kasutati ammooniumi tsüanoraat ja salitsülaadi pulbrit. Uuritavale veele (10 ml) lisati kindel kogus ammoonium salitsülaadi pulbrit, segati ja jäeti kolmeks minutiks seisma. Pärast taimeri lõppemist lisati kindel kogus ammoonium tsüanoraadi pulbrit. Proovi segati ning jäeti uuesti reageerima 15 minutiks, mille järel mõõdeti ammooniumi sisaldust (*"Salicylate method", 2015; Reardon jt., 1966*).

Tartu Ülikooli Füüsika instituudis määrati raadiumi-228 aktiivsuse kontsentratsiooni vedelfaasis, mis põhineb vedelikstsintillatsiooniloendus meetodil (*Suursoo jt. (A), 2014*).

Kõikidele katsetele tehti kolm paralleeli ning keskmised tulemused on toodud koos standardhälbega alla 10 %.

### **2.3 Tseoliidi analüüsimeetodid**

Uuritava adsorbendi proovid on võetud Viimsi Vesi AS puhastusjaamast filtri ülemisest kihist, mis on kõige rohkem saastunud. Raua, mangaani ja raadiumi sisaldust määrati töötlemata ja töödeldud tseoliidis, mille tulemused on esitatud kuivkaalu kohta.

Tahkes materjalis määrati pH, kuivjäägi, raua, mangaani ja raadium-228 sisaldus, niiskussisaldus.

Adsorbendi pH määrati digitaalse laboratoorse pH-meetriga Schott CG 840 (Saksamaa), mis oli varustatud Mettler Toledo Expert Pt1000 elektroodiga, kasutades EPA-9045D meetodit (“*SOIL AND WASTE pH*”, 2004). Kuiva adsorbenti kaaluti 20 g, millele lisati 40 ml bi-destilleeritud vett ning segati 5 minutit orbitaal-loksutil (Orbital Genie, Scientific Industries Inc., USA). Seejärel lasti proovil seista 5 minutit ning eemaldati lahusest selge kiht, mida edasi tsentrifuugiti sagedusel 2000 rpm (Janetzki T30, Tšehhi Vabariik). Saadud supernatandis määrati pH.

Uuritavas materjalis määrati niiskussisaldus (5-10 g) töödeldud või töötlemata materjali kuivaks aurutamisel kuivatuskapis (Termaks (seeria 9000), Norra) 105 °C juures püsiva kaaluni. Niiskussisaldus arvutati järgneva valemiga:

$$X_{niiskus} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} * 100\% \quad (3)$$

kus  $m_1$ -kuiv materjal (g),  $m_2$ -märg materjal (g).

Raua ja mangaani sisalduse määramiseks ekstraheeriti tseoliiti, selleks kaaluti 0,5 g uuritavat proovi ja lisati sellele 5 ml 5 M HCl (sisaldus 37%, Sigma Aldrich) lahust. Seejärel saadud lahust kuumutati 100 °C juures 24 tundi termoblokis (Lovibond ET 125 SC, CSB/COD Reactor, Saksamaa) ning loksutati 24 tundi laboratoorsel orbitaal-loksutil (Orbital Genie, Scientific Industries Inc., USA) sagedusega 150 rpm (*Heron jt., 1994*). Edasi määrati raua ja mangaani sisaldus vastavalt punktis 2.2 kirjeldatule.

Adsorbenti akumulunud raadiumi-228 määramine põhines gamma-spektromeetrial, mida teostati Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis. Mõõtmised viidi läbi kõrge puhastusastmega gamma-spektromeetrial (BEGe tüüp, BE3830P, Canberra Industries, Inc., USA). Kuna raadiumi isotoobid käituvad keemiliselt identsena, siis määrati ainult raadium-228 aktiivsuskontsentratsioon. Viimase teave annab piisavat informatsiooni täitmaks uuringu eesmärgi-raadiumi eemaldumiseefektiivsuse jälgimiseks regenereerimise protsessis (*Suursoo jt. (B), 2014*).

## 2.4 Tseoliidi regenereerimine

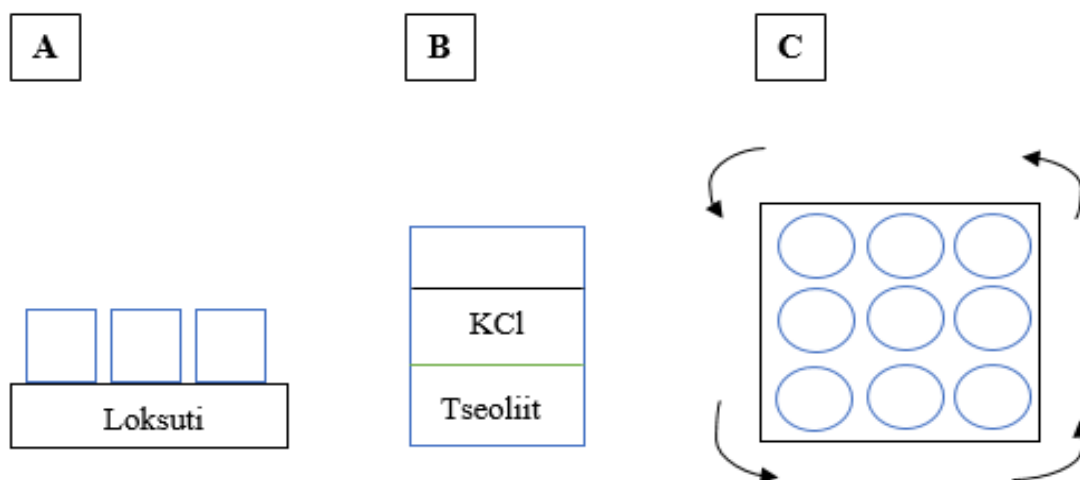
Adsorbendi regenereerimine viidi läbi kolmel erineval viisil: loksutil, kolonnis ja pilootseadmel. Kõikide katsete puhul kasutati tseoliidi uhtumiseks ja

regeneerimislahuste valmistamiseks Viimsi Vesi AS puhastusjaamast võetud teise astme filtraati, mis on läbinud tseoliidi filterkolonni (vt Joonis 9).

Regeneerimislahuseks kasutati kaaliumkloriidi (KCl pulber, sisaldus 100,2%, Lach-Ner, Tšehhi Vabariik) ja naatriumkloriidi (NaCl pulber, sisaldus 100,2% Lach-Ner, Tšehhi Vabariik) lahuseid erinevates kontsentratsioonides.

#### 2.4.1. Tseoliidi regeneerimine loksutikatsetes

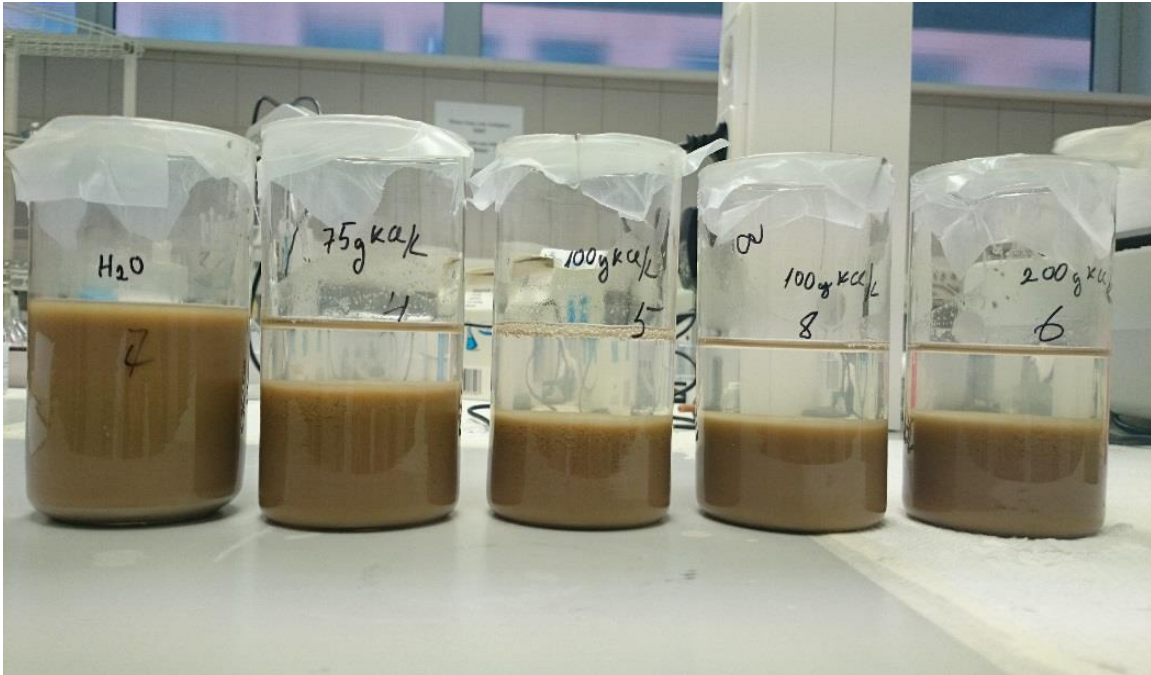
Analüütilisel kaalul (Discovery DV214C, Ohaus Corporatsioon, USA) kaaluti 100 g saastunud tseoliiti plastikanumase, millele lisati 250 ml regeneerimislahust (25-500 g KCl/kg tseoliit või 25-500 g NaCl/kg tseoliit) ning seejärel segati 150 rpm juures loksutil (Orbital Genie, Scientific Industries Inc., USA) 24 tundi. Katsed KCl-ga tehti üheastmeliselt (lisati lahust üks kord) kui ka mitmeastmeliselt (lisati lahust kuni kolm korda). Katsed NaCl-ga tehti üheastmeliselt. Joonisel 11 on toodud loksutikatsete illustreeriv skeem.



**Joonis 11.** Illustreeriv skeem loksutikatsest. A-külgvaade, B-reaktor koos regeneerimislahuse ja adsorbendiga, C-pealtvaade koos liikumissuundadega

Pärast töötlemist eraldati tahke ning vedelfaas üksteisest ja teostati proovide analüüsimine vastavalt punktis 2.2 ja 2.3 kirjeldatule.

Joonisel 12 on näidatud regeneerimislahus (vedelfaas) pärast 24 tundi tseoliidi töötlust erinevate kaaliumkloriidi dooside juures.

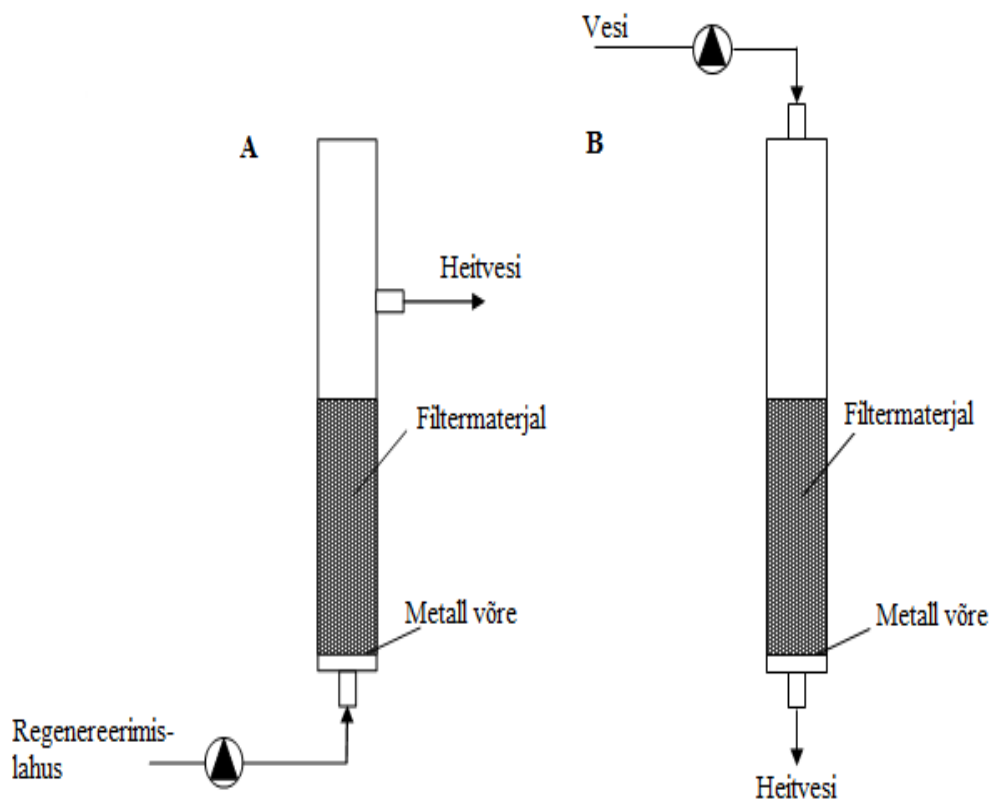


**Joonis 12.** KCl-ga regenereerimislahus pärast 24 h tseoliidi töötlust loksutil

Keeduklaasi põhja on sadestunud adsorbendis olev muda ning pealmises kihis on selge vedelik.

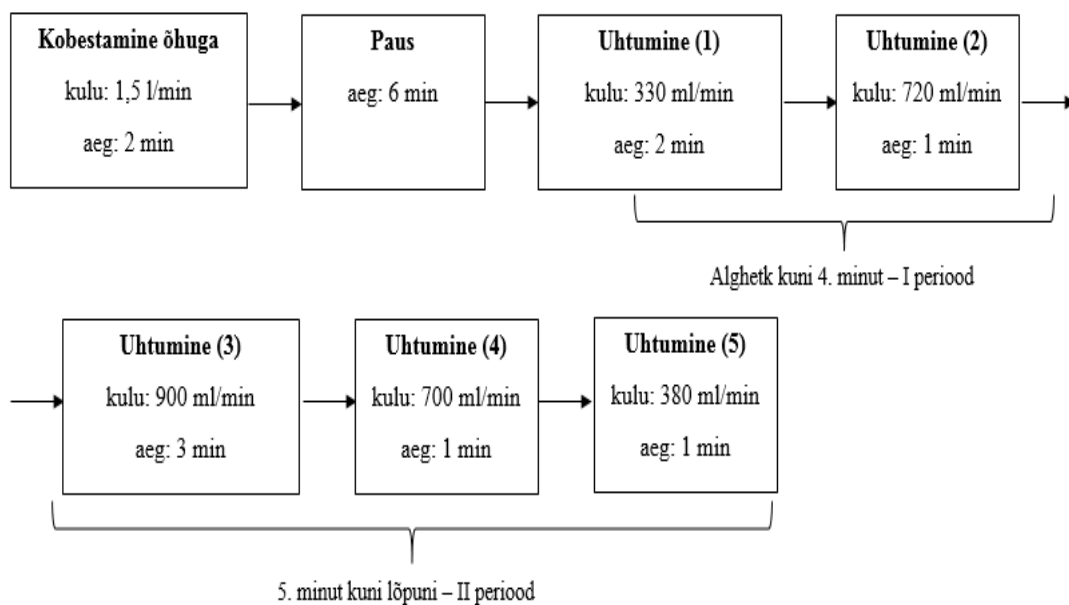
#### **2.4.2. Tseoliidi regenereerimine kolonnikatsetes**

Kolonnikatsed (Joonis 13, A) viidi läbi 65-cm pikkusega polüvinüülkloriidist (PVC) torus, mille siseläbimõõt oli 4,4 cm. Katseseadme põhi oli kaetud metallist võrega. Kolonn täideti 400 g (kuivmass) saastunud materjaliga, kuhu pumbati peristaltilise pumbaga (Masterflex, Cole-Parmer Instrument Co., USA) alt-üles teise astme filtraat (uhtumine) ja regenereerimislahus kindla kiirusega tagamaks etteantud kulu.

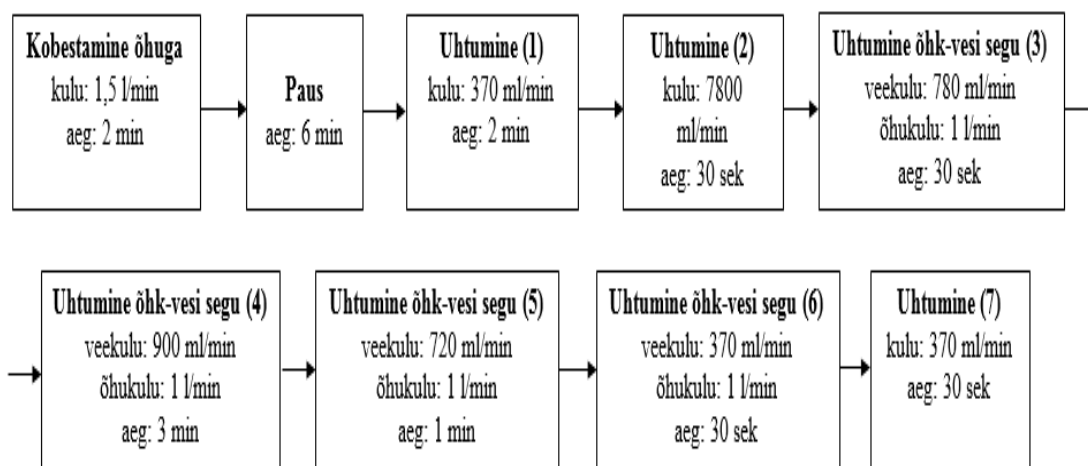


**Joonis 13.** Kolonnikatsete illustreeriv skeem: A-tagasipesu/regeneereerimine, B-materjali funktsionaalsuse kontrollimine

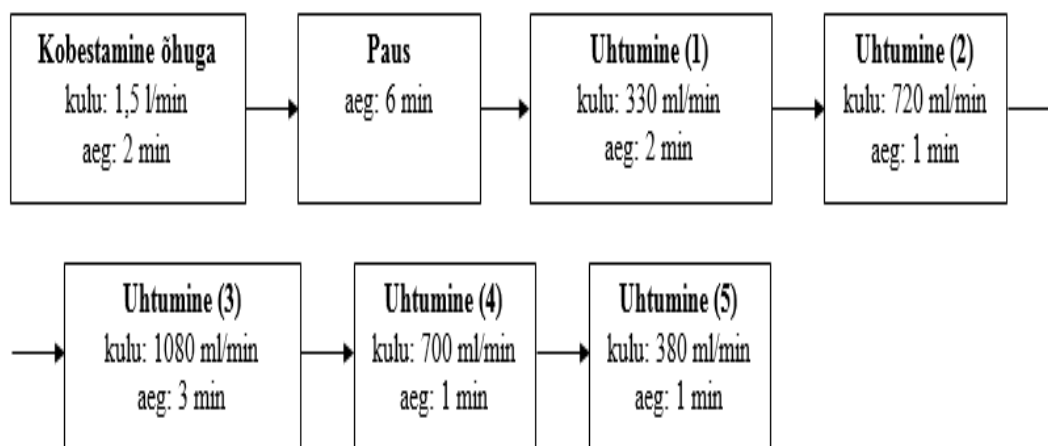
Tseoliidi uhtumine viidi läbi kolmel erineval viisil (Joonised 14-16):



**Joonis 14.** Tseoliidi uhtumine sarnaselt Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama režiimile

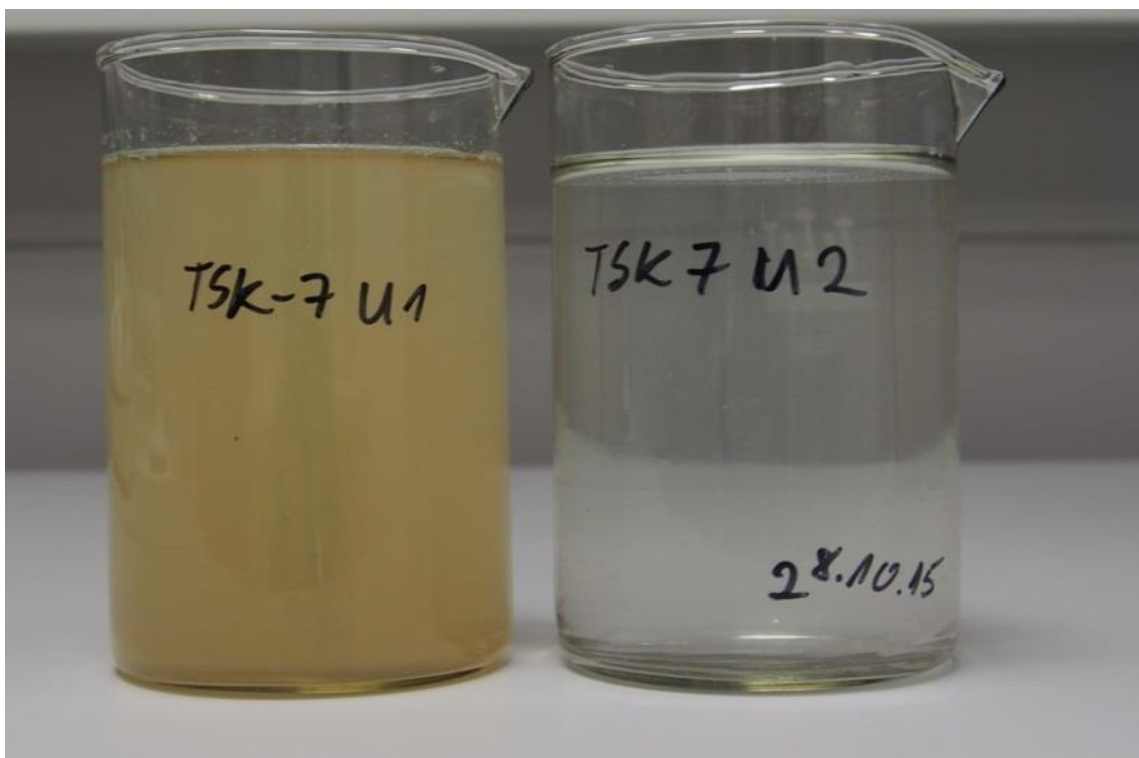


**Joonis 15.** Tseoliidi uhtumine vesi-õhk seguga



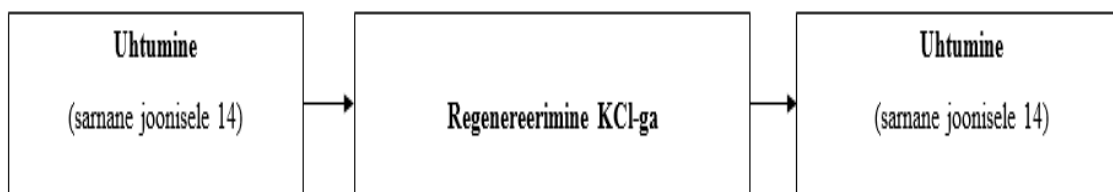
**Joonis 16.** Tseoliidi uhtumine suurema veekuluga

Adsorbenti läbinud uhtevesi koguti kahte plastikanumasse ja seejärel analüüsiti. Kõigis katsetes uhtuti tseoliiti 8 minutit II astme filtraadiga või II astme filtraati koos õhuga. Esimesse anumasse koguti uhtevesi, mis läbis tseoliidi uhtumise alghetkest kuni 4. minutini (periood 1) ja teise anumasse uhtevesi, mis läbis tseoliiti 5. minutist kuni uhtumise lõpuni (periood 2). Joonisel 17 on näha, milline näeb välja uhtevesi tseoliidi uhtumisel suurema veekuluga (töötlemisrežiim on antud joonisel 16).



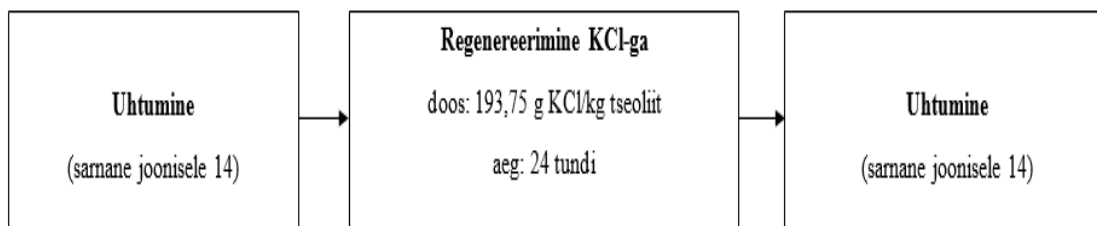
**Joonis 17.** Tseoliidi uhtumine suurema veekuluga. TSK-7 U1-uhteveesi esimesel perioodil (0-4 min), TSK-7 U2-uhteveesi teisel perioodil (5-8 min)

Kombineeritud töötlemisel uhtiti alguses adsorbenti vastavalt uhtumisrežiimile, mis oli sarnane Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama vesi-uhutuse režiimiga, edasi teostati keemiline regenerereerimine ning seejärel uhtuti veelkord materjali, et viia välja regenerereerimislahus koos saasteainetega. Katse teostati järgneva üldise katseskeemi alusel:

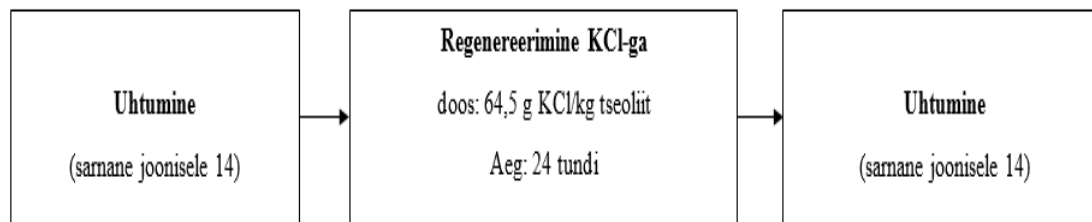


**Joonis 18.** Kombineeritud tseoliidi töötlemine

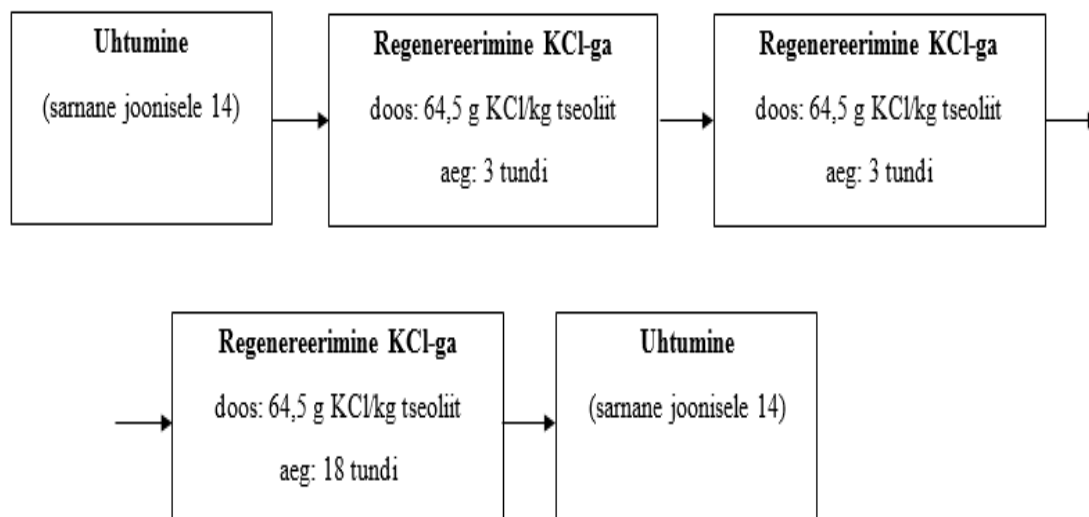
Tseoliidi keemiliseks regenerereerimiseks kasutati kaaliumkloriidi. Uurimaks KCl mõju adsorbendile viidi läbi 5 regenerereerimiskatset: kahe erineva KCl doosiga katset (Joonis 19 ja 20), kolmeastmeline KCl-i lahuse lisamise katse (Joonis 21), lühendatud ajaga katse (Joonis 22) ning KCl lahuse reguleeritud pH-ga katse (Joonis 23).



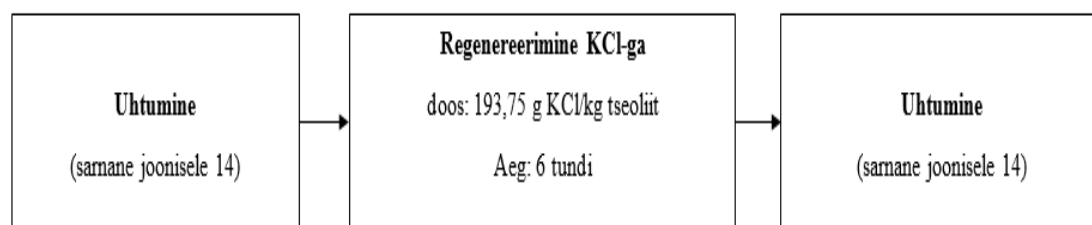
**Joonis 19.** Tseoliidi regeneereimine doosiga 193,75 g KCl/kg tseoliit 24 tundi



**Joonis 20.** Tseoliidi regeneereimine doosiga 64,5 g KCl/kg tseoliit 24 tundi

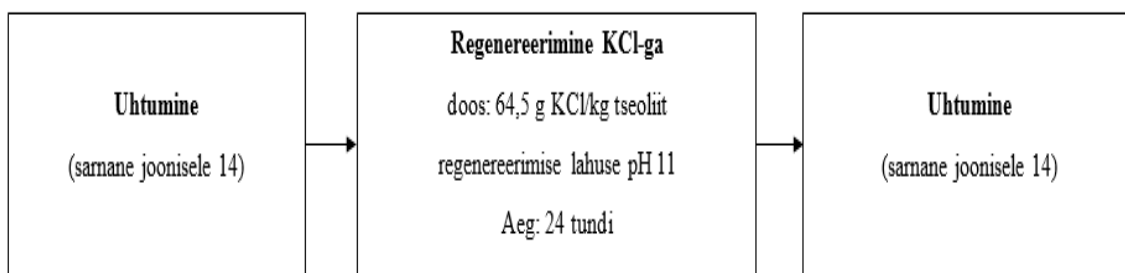


**Joonis 21.** Tseoliidi regeneereimine kolmeastmelise KCl-i lisamisega (ülddoos: 193,75 g KCl/kg tseoliit)



**Joonis 22.** Tseoliidi kuue-tunniline regeneereimine doosiga 193,75 g KCl/kg tseoliit





**Joonis 23.** Tseoliidi 24-tunniline regeneereimine doosiga 64,5 g KCl/kg tseoliit, pH 11

Pärast tseoliidi regeneereerimist teostati funktsionaalsuskatse, kus kontrolliti adsorbendi omaduste säilimist raadiumi eemaldumiseks joogiveest.

#### 2.4.2.1 Tseoliidi regeneereimine ja funktsionaalsuse kontrollimine kolonnikatsetes

Funktsionaalsuskatse jaoks teostati esiteks adsorbendi uhtumine II astme filtraadiga, mille järel teostati keemiline regeneereimine KCl lahusega. Funktsionaalsuse taastumist kontrolliti pumbates esimese astme filtraati (FMH mahutist läbi filtreerunud vesi, Joonis 9).

Tseoliidi uhtumine II astme filtraadiga koosnes järgnevatest etappidest:

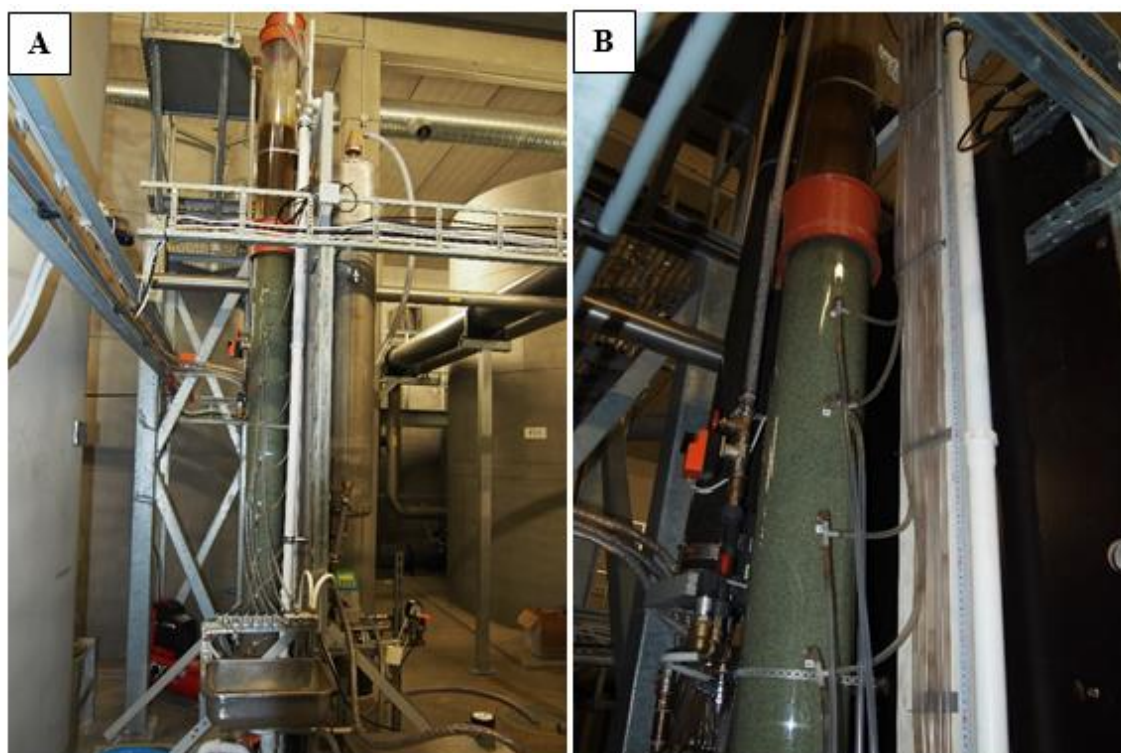
1. veega uhtumine 2 min voolukiirusega 335 ml/min;
2. 2 min voolukiirusega 490 ml/min;
3. 10 min voolukiirusega 585 ml/min;
4. 2 min voolukiirusega 505 ml/min;
5. 2 min voolukiirusega 360 ml/min.

Uhtumine kestis kokku 18 minutit ning veekulu oli 9,27 l. Pärast uhtumist teostati keemiline regeneereimine KCl-i lahusega (100 g/l), mida juhiti 9-astmeliselt saastunud materjali. Kogudoosiks oli 750 g KCl/kg tseoliit. Igas astmes pumbati adsorbenti 335 ml KCl-i lahust, milleks kulus aega 30-35 min. Pumpamise voolukiirus ( $Q$ ) oli  $10,2 \pm 0,3$  ml/min ning iga astme vahel oli KCl-i lahuse reageerimiseks kahe tunnine paus. Kokku kulus regeneereerimiseks 22 tundi ja 31 minutit ning lahust 3 l. Pärast keemilist töötlust teostati kolonni pesu II astme filtraadiga. Pesemine toimus voolukiirusega 12-13 ml/min, ajaline kestvus oli 3 tundi ja 6 minutit ning vett kulus 2,6 l. Pesemise alguses oli elektrijuhtivus 149,6 mS/cm ning lõpus 934  $\mu$ S/cm. Seejärel alustati funktsionaalsuskatse teostamisega, selleks pumbati esimese astme filtraati (FMH mahutist läbi filtreerunud

vesi) ülevalt-alla (Joonis 13, B) adsorbenti voolukiirusega 100-115 ml/min. Läbi regenereeritud tseoliidi pumbati kokku 300 liitrit vett. Iga 50 liitri järel määrati filtraadis elektrijuhtivus, pH, raua, mangaani, ammooniumi ja raadiumi sisaldused.

### 2.4.3. Tseoliidi regenereerimine pilootseadmel

Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama tehnoloogiline skeem on toodud joonisel 9. Seade koosnes eelaeratsiooniks vajalikust õhupihustist, oksüdatsioonipaagist (raua ja mangaani oksüdeerimine, viibeaeg 1-2 min), ventuuri-tüüpi tsentrifugaal degaseerimise (gaaside eemaldamine) separaatorist (Gas Degas Technology (GDT), Mazzei Co., USA ) ja kahest filtratsioonikolonnist. Esimene kolonn (läbimõõt 0,24 m, kõrgus 2,2 m) täideti 70 kg (adsorbendi täitmiskõrgus kolonnis 1,2 m) mangaandioksiidil põhineva materjaliga FMH ja teine kolonn (läbimõõt 0,18 m, kõrgus 2,2 m) täideti 30 kg materjaliga (täitmiskõrgus 1,5 m) tseoliit. Joonisel 24 on toodud illustreerivalt pilootkatseseade.



**Joonis 24.** Viimsi Vesi AS pilootseadet illustreeriv pilt: A-pilootseadme üldpilt, B-tseoliidi uhtumine pilootseadmel

Pilootseadmel teostati üks katse: uhtumine-regeneerimine KCl-ga-uhtumine. Tseoliidi vesi-uhtumine pilootseadmel koosnes järgmistest etappidest:

1. õhuga kobestamine 2 min;
2. veega uhtumine 2 min voolukiirusega 330 l/h;
3. 1 min voolukiirusega 650 l/h;
4. 1 min voolukiirusega 820 l/h;
5. 4 min voolukiirusega 1000 l/h;
6. 2 min voolukiirusega 1250 l/h;
7. 1 min voolukiirusega 650 l/h.

Seejärel teostati regeneerimine, kus lisati 13-astmeliselt KCl-i regeneerimislahust (100 g/l), mille kogudoosiks oli 750 g KCl/kg tseoliidi kohta. 13-astmelise regeneerimisel kasutatava kemikaali lahuse ühekordne maht oli 15,64 l. Esimesel astmel lisati kaks korda rohkem KCl-i lahust ehk 31,3 liitrit, kus pumpamise ajaks oli 4 minutit ja 30 sekundit. Regeneerimislahust pumbati kolonni voolukiirusega 7 l/min ning lahuste pumpamise intervalliks oli 1 h ja 30 min (aeg kokku 23 h). 2-13. aste koosnes ühekordsest KCl-i lahuse kogusest ehk 15,64 l. Vedelikku pumbati 2 minutit ja 15 sekundit, mille järel tehti jälle paus 1 h ja 30 min. Kokku pumbati 14 kogust ehk 218,96 liitrit KCl-i lahust.

Pilootseadme pesemine/uhtumine koosnes 1 min õhuga kobestamisest, 2 min uhtumine voolukiirusega 0-1150 l/h ning viimased 12 minutit uhti püsiva voolukiirusega 1150 l/h. Kokku võttis kemikaali välja uhtumine koos saasteainetega 14 minutit ja 40 sekundit, mille kogu veemaht oli kuskil 280 l ning lõpus saavutati väljavoolavas vees elektrijuhtivus 970  $\mu\text{S}/\text{cm}$  temperatuuril 9,1 °C.

Pärast töötlust määrati adsorbendist ja filtraadist mangaani, raua ja raadiumi sisaldused.

#### **2.4.3.1 Tseoliidi funktsionaalsuse kontrollimine pilootseadmel**

Adsorbendi funktsionaalsuse taastumist kontrolliti pärast regeneerimist päriivoolu esimese astme filtraadi (Tabel 3.2) läbipumpamisega (Joonis 13, B).

Funktsionaalsuse katses mõõdeti väljuvas vees elektrijuhtivust, pH-d, raua, mangaani ja ammoniumi sisaldust.

### 3. Tulemused ja nende arutelu

#### 3.1 Kasutatud materjalide algnäitajad

Adsorbendi (tseoliit) proovid olid võetud Viimsi Vesi AS veepuhastusjaamast 6.oktoobril 2015. a., millega teostati Tallinna Tehnikaülikooli keemiatehnika instituudi laboris algnäitajate analüüsid ja katsed.

##### 3.1.1 Saastunud ja saastumata tseoliidi parameetrid

Tabelis 3.1 on toodud adsorbendi iseloomustavad parameetrid (raua, mangaani ja raadiumi sisaldus ning pH). Aja jooksul on tseoliit tugevalt saastunud raadiumiga, mille keskmiseks sisalduseks saadi 18 455 Bq/kg.

**Tabel 3.1** Saastumata ja saastunud tseoliidi parameetrid

Parameeter, ühik	Saastumata proov	Saastunud proov
Fe, g/kg	0	< MDL <sup>a</sup>
Mn, g/kg	0	< MDL <sup>a</sup>
<sup>228</sup> Ra, Bq/kg	0	18 455 ± 592
pH	7,7	8,0

<sup>a</sup>MDL– alla meetodi määramispiiri

Keskkonnaministri määruse (nr 43, mis on kehtestatud kiirgusseaduse §62 lõike 3 alusel) „Kiirgustegevuses tekkinud radioaktiivsete ainete või radioaktiivsete ainetega saastunud esemete vabastamistasemed ning nende vabastamise, ringlusse võtmise ja taaskasutamise tingimused“ alusel on tahke aine loodusliku radionukliidi toorium-232 rea aktiivsuskontsentratsiooni piiriks 1 kBq/kg (*Riigi Teataja, 2016*). Käesolevas töös ületab adsorbent radioaktiivsust vähemalt 18 kordselt etteantud piiri ning enne utiliseerimist tuleks materjali töödelda.

Adsorbendi puhastamiseks ja omaduste taastamiseks katsetati erinevaid töötlusmeetodeid (uhtumine ja keemiline regenereerimine) ja nende kombineerimist. Töö käigus anti võrdlev hinnang üksikute töötlemismeetoditele (uhtumine, keemiline regenereerimine) ja kombineeritud meetoditele (uhtumine koos keemilise regenereerimisega) leidmaks optimaalset töötlusstrateegiat.

### 3.1.2 Filtraatide parameetrid

Materjalide uhtumiseks ja keemilise regenereerimislahuste valmistamiseks kasutati Viimsi Vesi AS veepuhastusjaamast võetud II astme filtraati. Pärast keemilist regenereerimist kontrolliti tseoliidi funktsionaalsuse säilimist Viimsi Vesi AS puhastusjaamast võetud I astme filtraadiga. Tabelis 3.2 on toodud I (vt peatükki 2.4.2.1) ja II astme filtraati (vt peatükki 2.4) iseloomustavad füüsikalise-keemilised parameetrid.

Tabel 3.2 I ja II astme filtraadi parameetrid

Parameeter, ühik	I astme filtraat	II astme filtraat
pH	7,70 ± 0,03	7,90 ± 0,20
Elektrijuhtivus, µS/cm	730 ± 2	850 ± 57
Mn, mg/l	0,02 ± 0,01	0,00 ± 0,00
Fe, mg/l	0,05 ± 0,01	0,00 ± 0,00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l	0,60 ± 0,01	0,00 ± 0,00
Üld karedus, mg/l	139 ± 1	103 ± 1
Ca <sup>2+</sup> , mg/l	71 ± 3	73 ± 1
<sup>228</sup> Ra, Bq/kg	0,34 ± 0,03	0,00 ± 0,00

Võrreldes I ja II astme filtraadi näitajaid määrusega (kehtestatud veeseaduse §13 lõike 2 alusel) „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid“ kehtestatud piirsaldustega joogivees, siis I astme filtraat ületab (0,1 mg/l võrra) ammooniumi sisalduse piirnormi (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> piirsaldus 0,5 mg/l) ning samuti on raadium-228 aktiivsuse kontsentratsioon on kõrge.

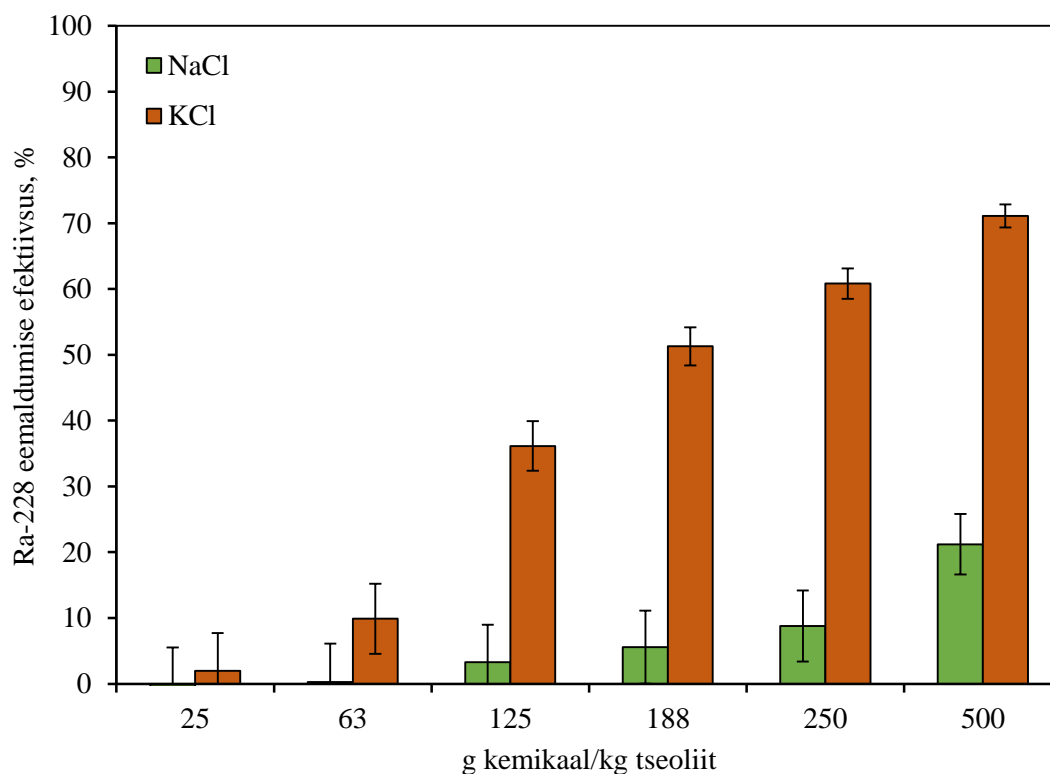
II astme filtraadi näitajad jäävad etteantud piirnormidesse ning see näitab tseoliidi toimimist protsessis puhastades esimese astme filtraati.

### 3.2 Adsorbendi töötlemine loksutil

Esmaste tulemuste saamiseks teostati loksutikatset, mille alusel hinnati erinevate töötlemisviiside (üheastmeline ja mitmeastmeline töötlus) efektiivsusi saasteainete eemaldumisel. Lisaks meetodi valikule võeti loksutikatsete tulemused aluseks sobivate kemikaali dooside valimiseks kolonnikatsete jaoks. Adsorbenti töödeldi nii

regeneerimislahuse ühekordse lisamisega kui ka astmelise töötusega, hindamaks keemilise puhastumise efektiivsusi saasteainete eemaldumiseks.

Loksutikatsetes uuriti tseoliidi regeneerimise võimalusi erinevate KCl-i ja NaCl-i doosidega. Kemikaalide valiku aluseks võeti teaduskirjanduse andmed (*Rahmani, jt., 2009; Li jt., 2010; Margeta jt., 2013*). Puhastusefektiivsust hinnati radionukliidide ( $^{228}\text{Ra}$ ) aktiivsuse kontsentratsiooni muutuse järgi. Jooniselt 25 on näha, et doosi suurendamisega kasvab radionukliidi eemaldumisefektiivsus. Kõige kõrgemat efektiivsust (71%) saavutati doosiga 500 g KCl/kg tseoliidi kohta. Väiksemate doosidega (25 g KCl/kg tseoliidi kohta, 63 g NaCl/kg tseoliit) töödeldes ei vähenenud adsorbendis  $^{228}\text{Ra}$  sisaldus. NaCl-i doosi tõstmisel eemaldumise efektiivsus suurenes, kuid mitte nii ulatuslikult võrreldes KCl-ga. Kõige suurema NaCl-i doosiga (500 g NaCl/kg tseoliit) saavutati efektiivsuseks 21%.

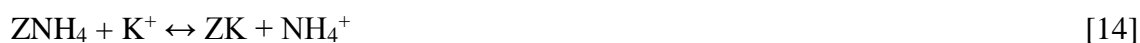


**Joonis 25.** Ra-228 eemaldumiseefektiivsuste sõltuvused kemikaali doosidest vahemikes 25-500 g kemikaal/kg tseoliit

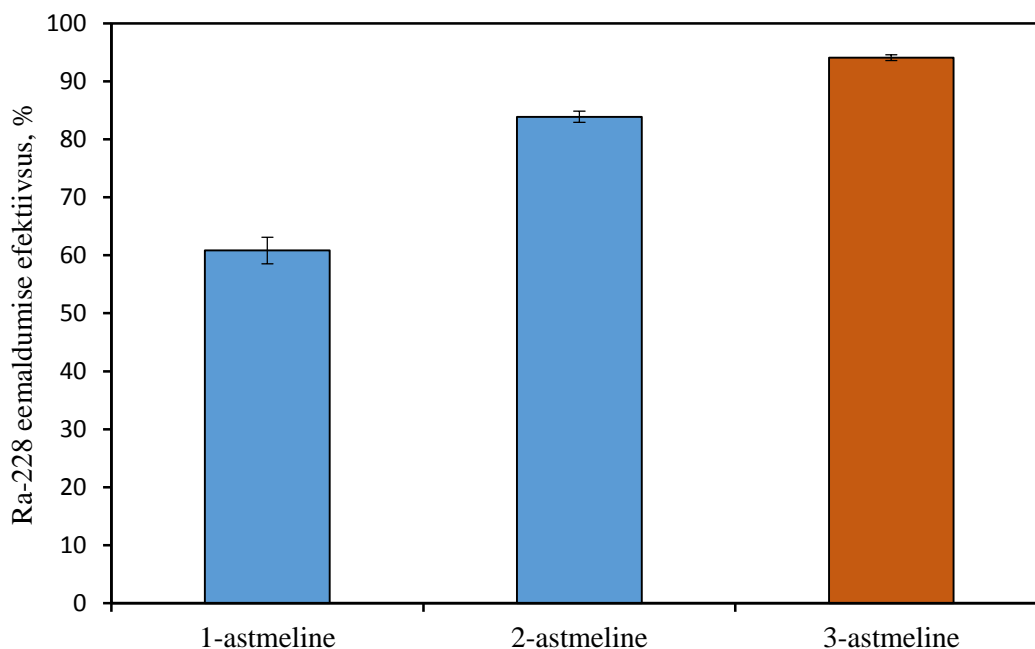
Margeta jt. (2013) on oma uuringus välja toonud erinevate metallide desorptsioonefektiivsused ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) NaCl-i ja KCl-ga, mille

tulemused varieeruvad 20-99% (Tabel 1.11). Tseoliidi regenereerimine ammooniumist NaCl-ga sõltub pH-st (pH 9 juures saavutati eemaldumiseefektiivsus 68%, pH 11 juures 95%) (*Rahmani jt., 2009*). Kaaliumkloriidiga on saavutatud kuni 98% ammooniumi eemaldumiseefektiivsus ilma, et tseoliit kaotaks oma ionivahetusvõime (*Rahmani jt., 2004*).

Kaaliumkloriidi kõrge efektiivsus on seotud tseoliidi selektiivsusega. Tseoliidi katioonid on rohkem vastuvõtlikumad kaaliumi ionidele võrreldes naatriumi ionidega. Tseoliidi ionivahetust vahetatavate katioonidega ( $Ra^{2+}$  või  $NH_4^+$ ) KCl-i regenereerimislahusega illustreerivad järgmised reaktsioonivõrrandid 13 ja 14.



Kaaliumkloriidiga jätkati mitmeastmelise töötamise katset, mille tulemused on näidatud joonisel 26. Igas astmes lisati 250 g KCl/kg tseoliit. Kaheastmelisel töötamisel lisati kõigepealt regenereerimislahust doosiga 250 g KCl/kg tseoliit ja jäeti loksutule 24 tunniks. Seejärel eemaldati peal olev vedelik ning korrati protseduuri veel üks kord. Kokku kulus kaheastmelisel töötamisel 500 g KCl/kg tseoliidi kohta ning saavutati 84% raadiumi-228 eemaldumiseefektiivsus. Kolmeastmelisel töötamisel oli KCl-i ülddoos 750 g/kg tseoliit (Joonis 26), millega saavutati kõrgeim raadiumi eemaldumiseefektiivsus (94%).



**Joonis 26.** Astmeline töötlus kaaliumkloriidiga (igas astmes lisati 250 g KCl/kg tseoliit)

Vastavalt tulemustele osutus mitmeastmeline töötlemine kõige efektiivsemaks. Vajalik oleks leida optimaalne doos, millel oleks minimaalne töötlushaeg ja piisavalt kõrge eemaldumiseefektiivsus.

### 3.3 Tseoliidi töötlemine kolonnis

Kolonnikatses katsetati erinevaid meetodeid tseoliidi regenereerimiseks: uhtumine (jaamas kasutatavaga sarnane, Joonis 14), uhtumine vesi-õhu seguga (Joonis 15), uhtumine suurema veekuluga (Joonis 16) ning kombineeritud uhtumine keemilise regenereerimise ja uhtumisega (Joonised 19-23).

Kombineeritud töötlusel kemikaali dooside aluseks kolonnikatsetes võeti loksutikatses leitud kõige efektiivsem doos.

#### 3.3.1 Tseoliidi uhtumine

Tseoliiti läbinud uhtevesi koguti kahte plastikanumasse ja seejärel analüüsiti. Joonisel 17 on näha, milline näeb välja uhtevesi tseoliidi uhtumisel suurema veekuluga (Joonis 16). Esimeses keeduklaasis (Joonisel 17, TSK-7 U1-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min)) on



ühtlustatud uhtevesi, mis läbis tseoliiti perioodil 1 ja teises keeduklaasis (Joonisel 17, TSK-7 U2-uhtevesi teisel perioodil (5-9 min)) on ühtlustatud uhtevesi, mis läbis tseoliiti perioodil 2. Kõigide katsete puhul uhtumise alguses oli uhtevesi hägune ning sisaldas muda (8,5-10 g/kg tseoliit), kuid uhtumise poole peal (3-4 min) muutus uhtevesi selgeks ega sisaldanud enam muda.

Tabelis 3.3 on esitatud kolme erineva uhtumismeetodiga töödeldud tseoliidi uhtevete füüsikalised ja keemilised parameetrid.

**Tabel 3.3** Tseoliidi uhtvee parameetrid (I-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min), II-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min))

	pH		Elektrijuhtivus μS/cm		C (Mn) mg/l		C (Fe) mg/l		C (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) mg/l		A (Ra-228) Bq/kg	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Uhtumine (jaamaga sarnane) Joonisel 14	7,8	8,1	817	803	0,03	0,01	0,00	0,10	0,06	0,07	7,9	0,50
Uhtumine vesi-õhk seguga Joonisel 15	8,0	8,1	817	805	0,01	0,01	0,00	0,01	0,05	0,08	74,9	3,45
Uhtumine suurema veekuluga Joonisel 16	7,9	7,9	830	798	0,01	0,02	0,04	0,05	0,11	0,08	9,15	0,55

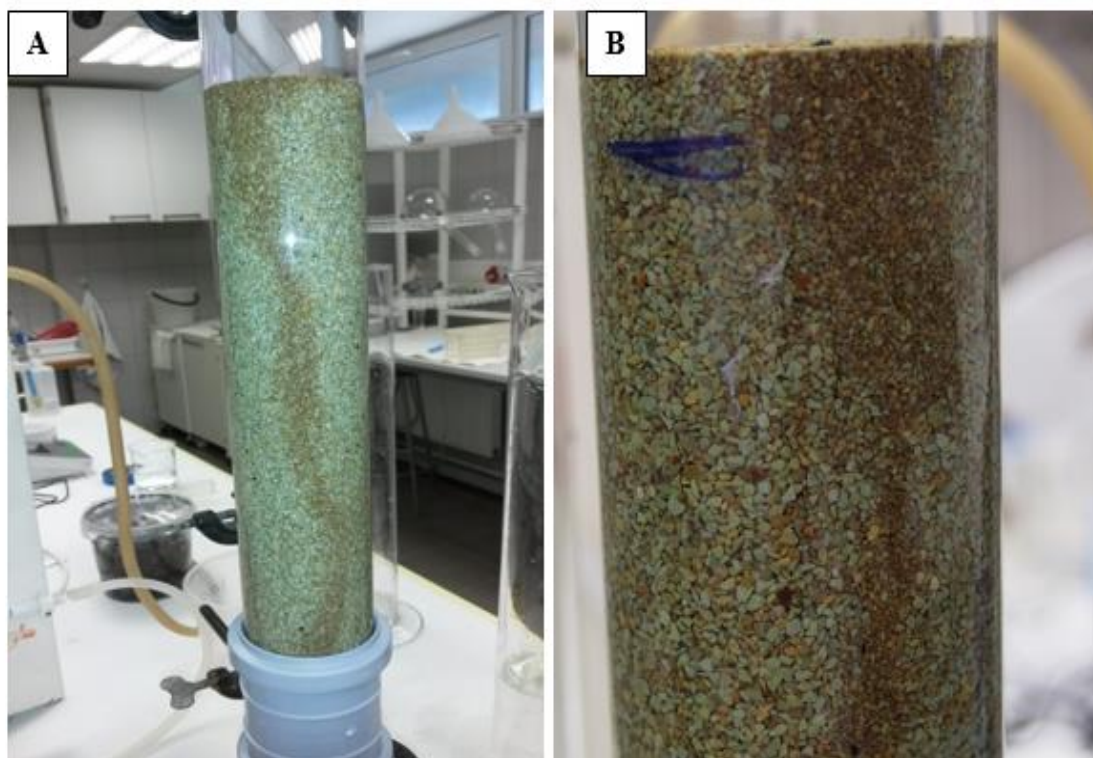
Tabelis 3.3 on välja toodud adsorbenti läbinud uhtevesi, mis jagati kaheks: I perioodil (0-4 min) ja II perioodil (5-8 min). Esimesel perioodil on mangaani, raua, ammooniumi sisaldused väiksemad võrreldes teise perioodi uhtveega. Tabelist on näha, et mõlema perioodi uhtveed sisaldavad mangaani, rauda, ammooniumi ja raadiumi-228, mis näitavad filtri puhastumist antud meetodil.

Tabelis 3.4 on esitatud kolme erineva uhtumisega adsorbendi raadium-228 eemaldumiseefektiivsus. Märgatavaid muutusi ei esinenud, raadiumi eemaldusefektiivsus oli keskmiselt 5%, mis näitab meetodi mitesobivust. Küll aga meetod võib sobida elektrijuhtivuse langetamiseks, mangaani, raua ja ammooniumi kontsentratsiooni vähendamiseks adsorbendis.

**Tabel 3.4** Tseoliidi Ra-228 eemaldumiseefektiivsused erinevatel uhtumisrežiimidel

Katseskeem	Kirjeldus	<sup>228</sup> Ra eemaldumine, %
Joonis 14	Uhtumine (jaamas kasutatavaga sarnane)	~ 5
Joonis 15	Uhtumine õhuga	~ 5
Joonis 16	Uhtumine suurema veekuluga	~ 5

Kõigi katsete uhtumise alguses oli uhtevesi hägune ning sisaldas muda. Uhtumise keskel (3-4 min) muutus uhtevesi selgeks, ega sisaldanud enam muda (Joonis 17). Joonisel 27 on näha, et uhtudes sarnaselt Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama uhtumise režiimiga (A) või uhtudes suurema voolukiirusega (B) säilib tseoliiti saaste pruun triip, millest võib järeldada, et uhteeve voolukiirused/kulud ei olnud piisavad, et kanda kogu muda alumistest kihtidest välja.



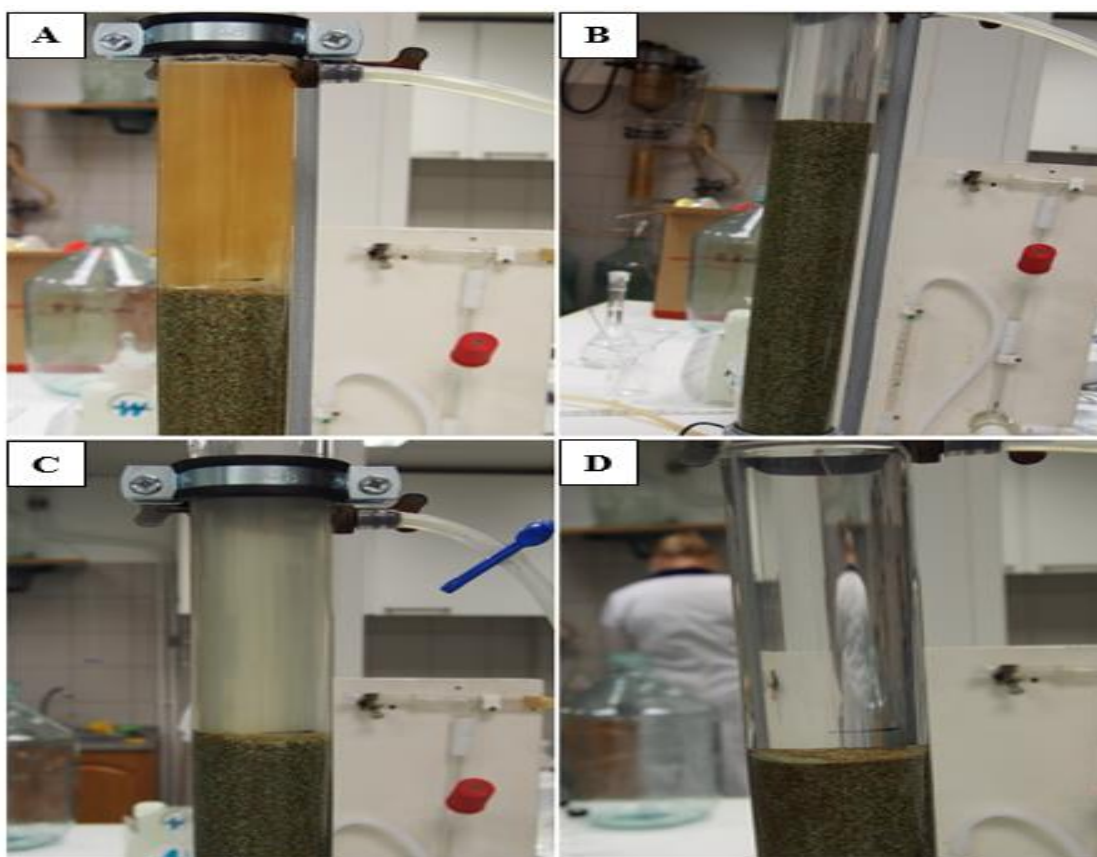
**Joonis 27.** Adsorbent pärast uhtumist. A-adsorbent pärast uhtumist veepuhastusjaama sarnase režiimiga, B-adsorbent pärast suurema veekuluga uhtumist (katse lõpus)

Uhtumise režiimi muutmine ei avalda suurt mõju ning on soovitatav jätkata puhastusjaama uhtumiserežiimi, kuna kõigis uhteeve proovides olid lahustunud mangaani, raua ja ammooniumi kontsentratsioonid madalamad kui 0,2 mg/l, pH ja elektrijuhtivus jäid vastavalt vahemikku 7,8-8,9 ja 798-830  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ning raadiumi-228

aktiivsus vahemikku 0,5-74,9 Bq/kg (Tabel 3.3). Visuaalsel vaatlemisel avaldab uhtumise režiimi muutmine mõju tseoliidi üldisele puhastumisele, kus ülemises kihis olev muda viidakse materjalist välja. Lisaks hõõrduvad omavahel tseoliidi osakesed, mis puhastavad teineteise pinda ning saasteained eemalduvad.

### 3.3.2 Tseoliidi keemiline regenererimine kolonnis

Kombineeritud töötlusel uhuti adsorbenti alguses sarnaselt Viimsi Vesi AS veepuhastusjaama vesi-uhtumise režiimiga (Joonis 14), edasi teostati keemiline regenererimine ning lõpus uhuti veelkord tseoliiti (veepuhastusjaamale sarnane režiim), et välja viia regenererimislahus koos saasteainetega. Tseoliidi keemiliseks regenererimiseks kasutati loksutikatses katsetatud kaaliumkloriidi doose. Adsorbendile teostatud 5 erinevat regenererimise katset kirjeldavad joonised 19-23. Kolonnikatset illustreerib joonis 28.



**Joonis 28.** Kombineeritud töötlemine: uhtumine + regenererimine 193,75 g KCl/kg tseoliit + uhtumine. A-uhteveesi esimesel perioodil (0-4 min) enne KCl-i regenererimist, B-uhteveesi teisel perioodil (5-8 min) enne KCl-i regenererimist, C-uhteveesi esimesel perioodil (0-4 min) pärast KCl-i regenererimist, D-uhteveesi teisel perioodil (5-8 min) pärast KCl-i regenererimist

Jooniselt 28 on näha, et uhtumise käigus enne keemilist regenererimist eemaldub uhteveega I perioodil (0-4 min, Joonis 28, A) muda. Teisel perioodil (5-8 min) muda enam uhteveega koos ei eemaldu (Joonis 28, B). Sarnast käitumist täheldati ka pärast KCl-ga regenererimist-lisaks KCl-i lahuse väljaviimisele uhteveega viiakse välja kolonnist I perioodil ka muda (Joonis 28, C), kuid II perioodil uhteveega muda ei eemaldu (Joonis 28, D), vaid viiakse välja ainult KCl-i jäägid.

Tabelis 3.5 on esitatud pärast regenererimist toimunud uhtumise uhtevee parameetrid (elektrijuhtivus, Mn, Fe,  $NH_4^+$  kontsentratsioonid ja  $^{228}\text{Ra}$  aktiivsuse kontsentratsioon).

**Tabel 3.5** Tseoliidi uhtevee parameetrid pärast keemilist tötlust (I-uhtevesi esimesel perioodil (0-4 min), II-uhtevesi teisel perioodil (5-8 min))

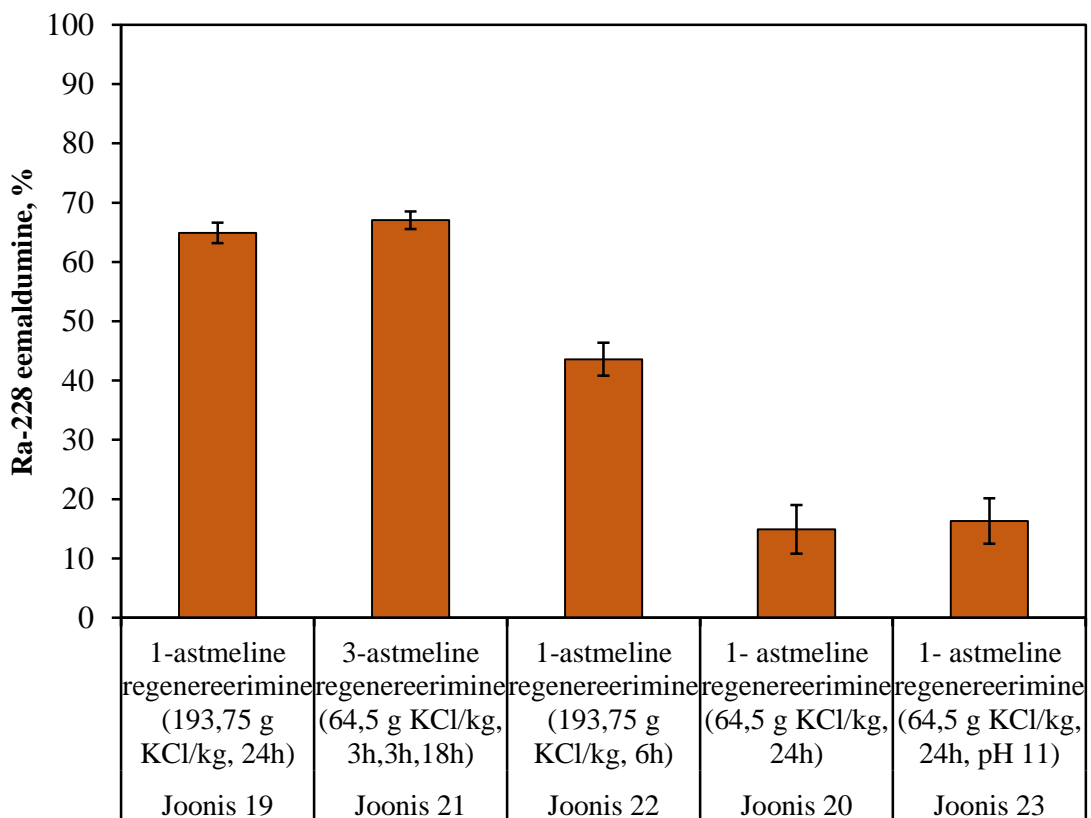
	pH		Elektrijuhtivus μS/cm		C (Mn) mg/l		C (Fe) mg/l		C ( $NH_4^+$ ) mg/l		A (Ra-228) Bq/kg	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Uhtumine + regenererimine + uhtumine (193,75 g KCl/kg, 24h) Joonis 19	7,7	8,1	50 500	1534	0,16	0,01	0,03	0,03	10	0,67	2070,70	2,61
Uhtumine + regenererimine + uhtumine (64,5 g KCl/kg, 24h) Joonis 20	7,8	8,3	17 430	1126	0,11	0,01	0,00	0,01	1,00	0,08	-	-
Uhtumine + 3-astmeline regenererimine + uhtumine (64,5 g KCl/kg, 3h, 3h, 18h) Joonis 21	7,8	8,2	41 400	1254	0,07	0,01	0,00	0,01	3,00	0,00	1404,20	1,37
Uhtumine + regenererimine + uhtumine (193,75 g KCl/kg, 6h) Joonis 22	7,6	8,1	53 700	1705	0,12	0,01	0,02	0,02	1,10	0,00	1586,20	3,10
Uhtumine + regenererimine + uhtumine (64,5g KCl/kg, 24h, pH 11) Joonis 23	7,9		8240		0,12		0,00		0,73		-	-

Esimese perioodi uhtevee kõrge elektrijuhtivus on tingitud saasteainete (k.a soolade) suurest kontsentratsioonist uhtevees. Samuti on näha esimese perioodi uhtevee kõrgemat mangaani, raua, ammoniumi ja raadiumi-228 sisaldust. Teise perioodi uhtevee parameetrid pärast keemilist tötlust on madalamad võrreldes esimese perioodi uhteveega, mis näitab protsessi tötlusefektiivsust.

Jooniselt 29 on näha, et kaaliumkloriidi doosi kolmekordne suurendamine 64,5 (Joonis 20) kuni 193,75 (Joonis 19) g KCl/kg tseoliidi kohta võimaldas suurendada raadiumi-228 eemaldumist adsorbendist 15% kuni 65%. KCl-i doos 193,75 g/kg tseoliit (310 g KCl/l

H<sub>2</sub>O) on ühekordne maksimaalne doos, mida on võimalik viia adsorbenti, tingituna KCl-i lahustuvusest (312 g KCl/kg H<sub>2</sub>O) vees 10 °C juures (jaama halli temperatuur).

Lisaks katsetati sarnaselt loksutikatsele kaaliumkloriidi lisamist adsorbenti nii ühe- kui ka mitmeastmeliselt. Kaaliumkloriidi üheastmelisel lisamisel juhiti kolonni ühekorruga KCl-i doos ning jäeti 24 tunniks kolonni reageerima (Joonis 19). Tseoliidi kolmeastmelisel lisamisel jagati doos (193,75 g KCl/kg tseoliit) kolmeks ning ühe doosi kaupa juhiti lahus kolonni iga kolme tunni järel. Pärast viimast KCl-i doosi lisamist jäeti 18 tunniks reageerima (kokku kuluv aeg 24 h, Joonis 21). Tseoliidi ühe- ja kolmeastmelisel töötlemisel saavutati eemaldumiseefektiivsused vastavalt 65% ja 67%. KCl-i astmeline lisamine selle doosiga ei suurendanud töötlemiseefektiivsust märgatavalt.



**Joonis 29.** Ra-228 eemaldumine (%) tseoliidist erinevatel KCl-i doosidel ja töötlemisviisidel

Katsete käigus kontrolliti ka regenerereerimislahuse pH mõju adsorbendi puhastumiseefektiivsusele. Keemilist töötlust katsetati kahe erineva pH väärtuse juures, kus esimesel juhul KCl-i (doos 64,5 g KCl/kg) lahuse pH-d ei reguleeritud (pH 8, Joonis 20) ning teisel juhul reguleeriti pH 11 juurde NaOH-ga (Joonis 23). Reguleerimata pH

juures vähenes raadiumi-228 aktiivsuse kontsentratsioon tseoliidis 15% võrra ning reguleeritud pH juures 16% võrra. Järelikult pH reguleerimine antud olukorras raadiumi eemaldumiseefektiivsust ei mõjutanud. Lisaks tähendaks pH reguleerimine lisa rahakulutust vajaliku reagentide (nt NaOH) soetamisega.

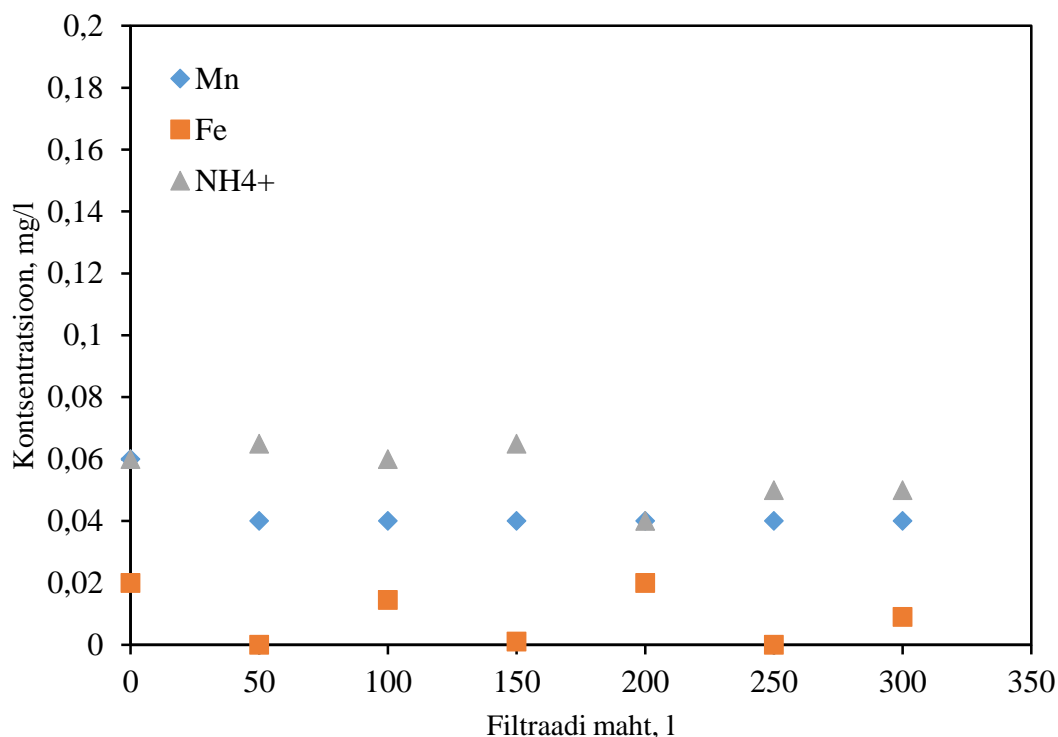
Radionukliidi (raadiumi-228) eemaldumine suureneb keemilise regenererimisaja pikendamisega. Töötlemisaja pikendamine 6 tunnilt 24 tunnini suurendas raadiumi-228 eemaldumist 44%-lt 65%-ni. Lisaks vaadates majanduslikust aspektist, siis aja pikendamine vähendaks kemikaalide jaoks tehtavaid kulutusi. Kui saavutatakse suurem töötlemiseefektiivsus, siis on võimalik adsorbenti regenererida pikemate ajaliste intervallide järgi sõltuvalt materjali saastumisest.

Pärast keemilist regenererimist uhteeve elektrijuhtivus suurenes märgatavalt kuni 53,7 mS/cm sõltuvalt töötlemistingimustest, kuid uhtumise lõpuks vähenes alla 1700  $\mu$ S/cm (Tabel 3.5), mis on tingitud soolade kontsentratsioonist vees. Lisaks muutus uhteeve pH sõltuvalt KCl-i kontsentratsioonist uhteeves. Pärast tseoliidi keemilist regenererimist oli uhteeves vähesel määral lahustunud mangaani (0,01-0,16 mg/l) ja rauda (0,00-0,03 mg/l). Ammooniumi ionide kontsentratsioon uhteeves varieerus 1-10 mg/l vastavalt regenererimistöötlusviisile (ühe- või mitmeastmeline) ja kemikaali doosile, mille desorbeeruvus tuleneb selle konkurentsivõimest (tseoliidis ühesugune selektiivsus) raadiumiga.

### **3.3.2.1 Regenereritud tseoliidi funktsionaalsuse kontroll**

Pärast adsorbendi regenererimist kolonnis teostati funktsionaalsuse katse, kus kontrolliti materjali omaduste säilimist raadiumi eemaldamiseks joogiveest.

Joonisel 30 on välja toodud filtraadis mangaani, raua ja ammooniumi kontsentratsioonid.



**Joonis 30.** Mangaani, raua ja ammooniumi kontsentratsioonid filtraadis.

Raua ja mangaani sisaldus vees jäi alla 0,05 mg/l ning ammoonium alla 0,1 mg/l. Vastavalt „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid“ määrusega (Riigi Teataja, 2015) on lubatud raua sisaldus vees 0,2 mg/l, mangaani 0,05 mg/l ja ammooniumi 0,5 mg/l.

Tabelis 3.6 on esitatud adsorbendi tseoliidis sisalduva saasteaine raadiumi-228 kontsentratsioonid algproovis (32 275 Bq/kg), regenereeritud proovis ning pärast funktsionaalsuse katset. Regenereerimisega saavutati saasteaine eemaldumiseefektiivsus 88%, kus adsorbentmaterjali raadiumi kontsentratsiooniks saadi 3734 Bq/kg. Proovis raadiumi kontsentratsioon kasvas (4110 Bq/kg) pärast funktsionaalsuse katset, mis näitab adsorbendi omaduse säilimist.

**Tabel 3.6** Saastatud, KCl-ga regenereeritud ja pärast funktsionaalsuse kontrolli adsorbendi parameetrid

Proov	Ra-228	
	Aktiivsuse kontsentratsioon, Bq/kg	Eemaldumine, %
Saastatud algproov	32 275±1370	-
Kombineeritud töötlus <sup>a</sup>	3734±212	88,43±0,82
Proov pärast funktsionaalsuse katset	4110±168	-

<sup>a</sup>Uhtumine-KCl-ga regenereerimine-uhtumine

Tabelis 3.7 on välja toodud regenereeritud adsorbendist läbinud filtraadi parameetrid, kus on näha, et joogivee parameetrid (raua, mangaani, ammooniumi, raadiumi sisaldused, elektrijuhtivus, pH) jäävad etteantud („*Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid*“, Riigi Teataja, 2015) piiridesse ning materjal täidab jätkuvalt oma ülesannet.

**Tabel 3.7** KCl-ga regenereeritud adsorbendist läbinud vee parameetrid

Parameeter, ühik	Filtraat	Piirsisaldus <sup>a</sup>
Raud, mg/l	0,01	0,2
Mangaan, mg/l	0,04	0,05
Ammoonium, mg/l	0,05	0,5
Raadium-228, Bq/l	<MDL <sup>b</sup>	(0,1 mSv/aastas) <sup>c</sup>
Elektrijuhtivus (20 °C), µS/cm	760	2500
pH	7,9	6,5-9,5

<sup>a</sup>RTL 2001/100/1369, 2015

<sup>b</sup>MDL-alla meetodi määramispiiri

<sup>c</sup>aastane indikatiivdoos; päevane joogivee tarbimine <sup>228</sup>Ra aktiivsuskontsentratsiooni \*(Sisaldusega 0,20 Bq/l põhjustab indikatiivdoosi 0,1 mSv/aastas.)

### 3.4 Tseoliidi töötlemine pilootseadmel

Pilootseade on tootmisprotsessi imiteeriv väikesemahuline süsteem. Pilootseadet kasutatakse erinevate tehnoloogiatega seotud hüpoteeside kinnitamiseks või ümber



lukkamiseks. Kolonnikatsete tulemused võeti aluseks veepuhastusjaama pilootseadme töötlusviiside valimiseks.

Tabelis 3.8 on toodud töötlemata ja töödeldud tseoliidi raua ja mangaani kontsentratsioonid ning raadium-228 aktiivsuskontsentratsioon. Saasteaine sisaldus vähenes peale keemilist töötlust 28 280-lt 18 760 Bq/kg-ni ehk eemaldumiseefektiivsuseks saadi 34%. Raua ja mangaani tulemused on alla meetodi määramispiiri adsorbendis, kuid filtraadis visuaalsel hindamisel (Joonised 12, 17, 29) sisaldab tseoliidi kiht muda ja tulemuste põhjal (Tabelid 3.2; 3.3; 3.5; 3.7; 3.9) rauda ja mangaani.

**Tabel 3.8** Raua ja mangaani kontsentratsioonid (g/kg) ning <sup>228</sup>Ra aktiivsuse kontsentratsioon (Bq/kg) töötlemata ja töödeldud tseoliidis

Parameeter, ühik	Töötlemata adsorbent	Töödeldud adsorbent
Raud, g/kg	< MDL <sup>a</sup>	< MDL <sup>a</sup>
Mangaan, g/kg	< MDL <sup>a</sup>	< MDL <sup>a</sup>
Raadium-228, Bq/kg	28 280 ± 1160	18 760 ± 760

<sup>a</sup>MDL-alla meetodi määramispiiri

Pilootseadmel teostati ka funktsionaalsuse katse ehk pumbati läbi regenereeritud materjali I astme filtraati ning tulemused jäid määrusega („*Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid*“, Riigi Teataja, 2015) kehtestatud piiridesse (Tabel 3.9).

**Tabel 3.9** KCl-ga regenereeritud adsorbendist läbinud vee parameetrid

Parameeter, ühik	Filtraat	Piirsisaldus <sup>a</sup>
Raud, mg/l	0,10	0,2
Mangaan, mg/l	0,02	0,05
Ammoonium, mg/l	0,42	0,5
Raadium-228, Bq/l	<MDL <sup>b</sup>	(0,1 mSv/aastas) <sup>c</sup>
Elektrijuhtivus (20 °C), µS/cm	760	2500
pH	7,9	6,5-9,5

<sup>a</sup>RTL 2001/100/1369, 2015

<sup>b</sup>MDL-alla meetodi määramispiiri

<sup>c</sup>aastane indikatiivdoos; päevane joogivee tarbimine <sup>228</sup>Ra aktiivsuskontsentratsiooni sisaldusega 0,20 Bq/l põhjustab indikatiivdoosi 0,1 mSv/aastas

Tulemustest võib järeldada, et kombineeritud töötlemisega (uhtumine-keemiline regenereerimine-uhtumine) puhastatakse tseoliiti raadiumist säilitades materjali omadused. See võimaldab pikendada kasutatava materjali (tseoliidi) eluiga enne täielikku väljavahetamist.

## Kokkuvõte

Adsorptsiooniprotsessi puuduseks on materjali küllastumine saasteainetega, mis on keskkonnale ohtlik ja vajab puhastamist. Käesolevas töös kasutatav adsorbent tseoliit on aja jooksul tugevalt saastunud raadiumiga, mille keskmiseks sisalduseks saadi 18 455 Bq/kg. Adsorbendi regenereerimiseks on oluline leida optimaalne doos, töötlemismeetod ja aeg.

Kõikide katsete puhul kasutati tseoliidi uhtumiseks ja regenereerimislahuste (NaCl-i ja KCl-i) valmistamiseks Viimsi Vesi AS puhastusjaamast võetud teise astme filtraati, mis on läbinud tseoliidi filterkolonni. Adsorbendi funktsionaalsuse kontrollimiseks pärast regenereerimist kasutati esimese astme filtraati. Adsorbendi (tseoliidi) regenereerimine teostati kolmel erineval (uhtumine; keemiline regenereerimine ja nende kombinatsioon) viisil: loksutil (esmaste tulemuste saamiseks), kolonnis ja pilootseadmel.

- Loksutikatses katsetati (ühe- ja mitmeastmeliselt) NaCl-i ja KCl-i doose vahemikes 25-500 g KCl või NaCl/kg tseoliit. Kemikaali doosi tõstmine suurendas tseoliidi puhastamise efektiivsust NaCl-ga kuni 21% ja KCl-ga 71%. NaCl-ga töödeldes saavutati madalamad eemaldumiseefektiivsused võrreldes KCl-ga. Mitmeastmelist töötlust (hiljem ka kolonnikatse ja pilootseadmel) jätkati KCl-ga. Katsetati kolmeastmelist töötlust, kus ühes astmes lisati 250 g KCl/kg tseoliit ning saavutati eemaldumiseefektiivsuseks 94%.
- Kolonnikatses katsetati (ühe- ja mitmeastmeliselt) uhtumist ja keemilist regenereerimist KCl-ga. Uhtumine võimaldab välja viia tseoliidis olevat muda. Uhtumise kombineerimine keemilise regenereerimisega osutus efektiivsemaks töötlusaja pikendamine (6 tunnilt 24 tunnini, vastavad raadiumi eemaldumise efektiivsused olid 44% ja 65%) ja doosi suurendamine (64,5-st kuni 193,75 g KCl/kg tseoliit, vastavad raadiumi eemaldumise efektiivsused olid 15% ja 65%). Tseoliidi ühe- ja kolmeastmelisel töötlemisel (193,75 g KCl/kg tseoliit) saavutati eemaldumiseefektiivsused vastavalt 65% ja 67%. pH muutmine ei suurendanud töötlemiseefektiivsust märgatavalt.
- Tseoliit on saastatud ka ammooniumiga, mis on sarnases konkurentsisis sorptsiooni protsessis raadiumiga ning regenereerimine toimub doosi suhtes topeltkoormusega.

- Kolonnikatses leitud kõige efektiivsema kogudoosiga (750 g KCl/kg tseoliit) jätkati pilootseadmega katset ning saavutati Ra-228 eemaldumiseefektiivsuseks 34%.
- Pärast kombineeritud töötlemist (uhtumine-keemiline regenereerimine KCl-ga- uhtumine) teostati nii kolonnikatses kui ka pilootseadmel tseoliidi funktsionaalsuse kontrollimine, mis näitas adsorbendi omaduste säilimist.

Kuna antud materjal on tugevalt saastunud, siis on soovitatav kasutada tseoliidi regenereerimiseks maksimaalset KCl-i doosi arvestades selle lahustuvust (193,75 g KCl/kg tseoliit) ning töödelda vähemalt 24 tundi. Enne ja pärast regenereerimist tuleks materjalile viia läbi uhtumine. Pärast saastekoormuse märkimisväärset alanemist, tuleks tseoliiti regenereerida kaks korda aastas väiksema KCl-i doosiga. Regulaarne adsorbendi regenereerimine on oluline materjali eluea pikendamiseks, taaskasutamiseks, kasutamiseks keskkonnas ning majanduslikult atraktiivsemaks muutmiseks.

## Abstract

Groundwater has been considered to be the most important source of drinking water. The residents of Viimsi parish get their drinking water from Cambrian-Vendian aquifers, where the main problem of water quality is high concentrations of iron, manganese, ammonia and radionuclide e.g. radium-228 content. The concentrations of these compounds as well as radiological parameter in potable water exceed the limits and indicative dose of radium isotopes (0.1 mSv/year), set by the European Commission (EU directive 2001/98/83). Viimsi Vesi AS water treatment plant, built in 2012, utilizes technology based on aeration and two-steps filtration to remove contaminants. The adsorbents used become radioactive waste and their disposal is therefore difficult. In the present study the combined application of water-backwashing, sodium or potassium chloride chemical regeneration was applied for the purification of zeolite contaminated with radium. The zeolite was water-backwashed using the treatment plant effluent (II level filtrate) at the lab-scale using, column-scale set-up and pilot-scale set-up installed at the treatment plant.

The regeneration of the zeolite was tested at the shaker (with the single and multi-step addition of the chemical) with NaCl and KCl. Doses ranged from 25 to 500 g of NaCl or KCl per kg of zeolite. Increasing the dose increased the radium removal efficiency of the adsorbent. The multi-stage treatment was performed with KCl at the column and pilot-scale. The three-step regeneration at the shaker resulted in  $^{228}\text{Ra}$  removal efficiency of 94%, where the dose 250 g KCl/kg of zeolite was added in each step. Column experiments showed that the extending the treatment time was effective for the zeolite regeneration. A 6-h treatment of zeolite with the regenerating chemical dose of 64,5 g KCl/kg zeolite resulted in 44% and a 24-h treatment of zeolite with the dose 193,75 g KCl/kg zeolite

resulted in 65% of  $^{228}\text{Ra}$  removal from the filter material framework. Changing the pH of the regeneration chemical of KCl from 8 to 11 did not increase the contaminant ( $^{228}\text{Ra}$ ) removal efficiency. Water-backwashing did not influence  $^{228}\text{Ra}$  removal, but it is required to be applied for washing out the regenerating chemical (KCl) and the sludge from the zeolite filter bed. In the pilot-scale experiments water-backwashing/KCl-regeneration (a 14-step addition of total dose of 750 g KCl/kg of zeolite)/water-backwashing of a zeolite filter bed allowed removing 34% of  $^{228}\text{Ra}$ .

The concentration of ammonium ion in the backwash water varied from 1 mg/L to 10.7 mg/L depending on the regenerating chemical addition mode (single or step-wise) and dosage. For example, the concentrations of ammonium ion in washwater were 10.7 and 1.1 mg  $\text{NH}_4^+$ /L at added all at once KCl doses of 193,75 g and 64,5 g per kg of zeolite, respectively.

Functionality control test of the adsorbent treated using the combination of water-backwashing, chemical regeneration and water-backwashing was performed at the column and pilot-scale, which showed that the zeolite preserves its properties and continues to remove radium from the drinking water.

Since this material is highly contaminated, it is recommended to use maximum dose of KCl for zeolite regeneration in the light of its solubility (193,75 g KCl/kg of zeolite) and the treatment time of at least 24 h. Before and after the regeneration it is important to water-backwash the material. After the substantial reduction of pollution load, it is suggested to regenerate the zeolite twice a year with lesser dose (e.g. 64,5 g KCl/kg zeolite) of KCl. Regular regeneration of the adsorbent material is important to extend its life-period and to make the drinking water treatment technology based on zeolite filtration environmentally friendly.

## Kasutatud kirjandus

- „1-(2-pyridylazo)-2-naphthol PAN method“. (2014). *Hach Company/Hach Lange Gmbg, Edition 9*, 01/2014.
- Akdeniz, Y. (1999). „Cation exchange in zeolites, structure modification by using a microwave“. *Izmir, Türki: Izmir Institute of Technology*, September, 1999.
- Annamäki, M., Turtiainen, T., Jungclas, H., & Rausse, Ch. (2000). „Disposal of radioactive waste arising from water treatment: Recommendations for the EC“. *Helsinki, Soome: Final Report of the WP 8 in the TENAWA project, STUK-A 175, Chapter 8, FI0100002*.
- Antonio, S. (2012). „Gammmaspectrometrical measurement of radium content in water – Validation of analysis procedure“. *Tartu, Eesti: University of Tartu, Faculty of Science and Technology, Institute of Physics*.
- Baeza, A., Salas, A., & Legarda, F. (2008). „Determining factors in the elimination of uranium and radium from groundwaters during a standard potabilization process“. *Science of The Total Environment*, 406(1–2), November 15, 2008, 24–34.
- Carus Water (2016). „Municipal drinking water treatment for radium removal“. [WWW] <http://www.caruscorporation.com> (11.03.2017)
- Chałupnik, S., Wojciech, F., Małgorzata, W., & Grzegorz, G. (2013). „Application of zeolites for radium removal from mine water“. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20(11), 2013, 7900–7906.
- Clifford, D., & Zhang, Z. (1994). „Modifying ion exchange for combined removal of uranium and radium“. *American Water Works Association*, 86:4(4), Aprill, 1999, 214–227.
- Cothern, C. R. (1990). „Radon, radium, and uranium in drinking water.“ *CRC Press*, Juuli 2, 1990, 304.
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., & Filipan, T. (1997). „Metal ion exchange by natural and modified zeolites“. *Water Research*, 31(6), Juuni, 1997, 1379–1382.
- Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S., & Carvalho, W. A. (2005). „Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite“. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2), Jaanuar 15, 2005, 424–431.
- Darby, S., Hill, D., Auvinen, A., Barros-Dios, J. M., Baysson, H., Bochicchio, F., Deo, H., jt. (2005). „Radon in homes and risk of lung cancer: collaborative analysis of individual data from 13 European case-control studies“. *British Medical Journal*, 330(7485), Jaanuar 29, 2005, 223.

- Eesti Standardikeskus (2017). „EVS 840:2009“ [WWW] <https://www.evs.ee/> (13.05.2017)
- Englert, A. H., & Rubio, J. (2005). „Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite“. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1–2), Jaanuar 6, 2005, 21–29.
- Esmeray, E., & Aydin, M. E. (2008). „Comparison of natural radioactivity removal methods for drinking water supplies: A review\*“. *Journal of International Environmental Application & Science*, 3(3), Aprill 14, 2008, 142–146.
- „EVERS Wassertechnik & Anthrazitveredelung“. (2003). Zeolith N. Evers. [WWW] <http://www.evers.de/> (18.03.2017).
- Fan, W., Liberati, B., Novak, M., Cooper, M., Kruse, N., Young, D., & Tremblay, J. (2016). „Radium-226 removal from simulated produced water using natural zeolite and ion-exchange resin“. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, November 9, 2016, 12502–12505.
- Forte<sup>A</sup>, M., Rusconi, R., Trotti, F., Caldognetto, E., Airoidi, R., Realini, F., Risica, S., & Bagnato, L.(2010). „Estimation of concentrations of radionuclides in Estonian ground waters and related health risks“. *European Commission, Estonian Transition Facility, Twinning Light Contract*, EE06-IB-TWP-ESC-03, Veebruar, 2010.
- Forte<sup>B</sup>, M., Bagnato, L., Caldognetto, E., Risica, S., Trotti, F., & Rusconi, R. (2010). „Radium isotopes in Estonian groundwater: Measurements, analytical correlations, population dose and a proposal for a monitoring strategy“. *Journal of Radiological Protection*, 30(4), Detsember 8, 2010, 761–780.
- Fosso-Kankeu, E., Floribert, A., Bafubandi, M., Modipe, J. T., & Maroga, E. S. (2013). „Regeneration and reuse of clinoptilolite for recovery of copper and cobalt from aqueous solutions“. *Johannesburg, Lõuna-Aafrika: International Conference on Mining, Mineral Processing and Metallurgical Engineering*, Aprill 15-16, 2013.
- Gedik, K., & Imamoglu, I. (2008). „Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration“. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1–2), Juuni 30, 2008, 385–392.
- Goi, A., Nilb, N., Viisimaa, M., Suursoo, S., Kiisk, M., & Putk, K. (2016). „Regeneration of manganese dioxide based and zeolite filter materials contaminated by naturally occurring radioactivity in drinking water treatment technology“. *Journal of Water Process Engineering*. Esitatud.
- Gordes Zeolite (2014). „Zeolite (Clinoptilolite)“ [WWW] <http://www.gordeszeolite.com/> (26.03.2017).



- Gorimbo, J., Kwindu, M., Nyokong, M., & Jewell, L. L. (2012). „Investigation of the regeneration of natural zeolite that has been used to absorb heavy metals using acids, bases and salts.“ *University of the Witwatersrand, School of Chemical and Metallurgical Engineering*.
- Gorimbo, J. (2011). „Effect of the homoionic form of clinoptilolite on Ni<sup>2+</sup> adsorption isotherms: A thermodynamic study“. *Johannesburg: University of the Witwatersrand, Faculty of Engineering and the Built Environment*.
- Goto, K., Taguchi, S., Fukue, Y., & Ohta, K. (1977). „Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant“. *Talanta*, 24(12), Desember, 1977, 752–753.
- Havener, M. (2007). „Radium removal technologies for potable groundwater systems“. [WWW] <http://www.waterworld.com/> (11.03.2017)
- Heron, G., Christensen, T. H., & Tjell, J. C. (1994). „Oxidation capacity of aquifer sediments“. *Environmental Science & Technology*, 28(1), 153–158.
- International Atomic Energy Agency. (2002). „Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers“. *Vienna: Technical Reports series 408*.
- Jantsikene, A., Kiisk, M., Suursoo, S., Koch, R., & Lumiste, L. (2014). „Groundwater treatment as a source of indoor radon“. *Applied Radiation and Isotopes*, 93, November, 2014, 70–75.
- Kansal, S., Mehra, R., & Singh, N. P. (2011). „Uranium concentration in ground water samples belonging to some areas of Western Haryana, India using fission track registration technique“. *Journal of Public Health and Epidemiology*, 3(8), August, 2011, 352–357.
- Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K. J., & Loizidou, M. (2011). „Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems“. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3), Mai 30, 2011, 773–786.
- Kurtio, P., Komulainen, H., Leino, A., Salonen, L., Auvinen, A., & Saha, H. (2005). „Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water“. *Environmental Health Perspectives*, 113(1), Januar, 2005, 68–72.
- Lahav, O., & Green, M. (1998). „Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration“. *Water Research*, 32(7), Juuli, 1998, 2019–2028.
- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P. E., Guerrero-Coronado, R. M., Mendoza-Barron, J., & Berber-Mendoza, M. S. (2008). „Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite“. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(1), November 20, 2008, 35–41.

- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, N., & Sugiura, N. (2010). „Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method“. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), Veebruar, 2010, 161–166.
- Liu C., & Lo, K. V. (2001). „Ammonia removal from compost leachate using zeolite. III. Regeneration of zeolite columns“. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(10), Juuni 4, 2001, 1825–1843.
- Lumiste, L., Munter, R., Sutt, J., Kivimäe, T., & Eensalu, T. (2012). „Radioactivity of Estonian groundwater and technology for its removal“. *Conference: Water Pollution*, 164, Juuli, 2012, 211–221.
- „Management of NORM residues“. (2013). *Vienna: IAEA-TECDOC-1712*.
- Manahan, S. E. (2000). „Environmental science, technology, and chemistry“. *CRC Press LLC*.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., & Farkaš, A. (2013). „Natural zeolites in water treatment - How effective is their use“. *Water Treatment*, 5, Jaanuar, 2013, 81–112.
- Merck, E. (1974). „The testing of water.“ *MERCK, Darmstadt*.
- Mokrik, R., Karro, E., Savitskaja, L., & Drevaliene, G. (2009). „The origin of barium in the Cambrium-Vendian aquifer system, North Estonia“. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58(3), Märts 19, 2009, 193–208.
- Moon, D. S, Burnett, W. C., Nour, S., Horwitz, P., & Bond, A. (2003). „Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO<sub>2</sub> resin“. *Applied Radiation and Isotopes*, 59(4), Oktoober, 2003, 255–262.
- Mott, H. V., Singh, S., & Kondapally, V. R. (1993). „Factors affecting radium removal using mixed iron-manganese oxides“. *American Water Works Association*, 85(10), Oktoober, 1993, 114–121.
- Munter, R. (2013). „Technology for the removal of radionuclides from natural water and waste management: State of the art“. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 62(2), Mai 7, 2013, 122-132.
- Odell, L. H. (2010). „Treatment technologies for groundwater.“ *American Water Works Association*, 171-173.
- Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2005). „An introduction to nuclear waste immobilisation.“ *Elsevier*, 47-49.
- Pirrus, E., Nestor, H., Soesoo, A., & Linna, A. (2006). „Vend ja Kambrium Eestis ning Lõuna-Soomes.“ *Tallinn, Eesti: MTÜ GEOGuide Baltoscandia*.

- Pöldvere, A., Perens, R., Ariva, K., All, T., & Rohtla, R. (2007). „Baaskaardi Tartu (5441) lehe seletuskiri“. *Tartu, Eesti: OÜ Eesti Geoloogiakeskus*.
- Rahmani, A. R., Mahvi, A. H., Mesdaghinia, A. R., & Nasser, S. (2004). „Investigation of ammonia removal from polluted waters by clinoptilolite zeolite“. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2), Juuni, 2004, 125–133.
- Rahmani, A. R., Samadi, M. T., & Ehsani, H. R. (2009). „Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions“. *Iraan: Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 6(3), 167–172.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jovanovic, M., Logar, N. Z., Mazaj, M., & Kaucic, V. (2010). „Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite“. *Applied Surface Science*, 257(5), Detsember 15, 2010, 1524–1532.
- Reardon, J., Foreman, J. A., & Searcy, R. L. (1966). „New reactants for the colorimetric determination of ammonia“. *Clinica Chimica Acta*, 14(3), September, 1966, 403–405.
- Riigi Teataja (2016). „Kiirgustegevuses tekkinud radioaktiivsete ainete või radioaktiivsete ainetega saastunud esemete vabastamisest ning nende vabastamise, ringluse võtmise ja taaskasutamise tingimused“. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/> (09.04.2017).
- Riigi Teataja (2017). „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid.“ [WWW] <https://www.riigiteataja.ee> (30.04.2017).
- Robson, M. G., & Toscano, W. A. (2007). „Risk assessment for environmental health.“ *John Wiley & Sons*, 245.
- „Salicylate method“. (2015). *Hach Company/Hach Lange Gmbh, Edition 10*.
- Shabana, E. I., & Al-Jaseem, Q. K. (1995). „Removal of radium from filter sands of a conventional ground water treatment station“. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 189(1), Jaanuar, 1995, 35–43.
- Shijiazhuang Ningshu Trading Co., Ltd. (2017). „Natural green zeolite for agriculture, aquaculture, water treatment.“ [WWW] <http://www.ningshucn.com/> (26.03.2017).
- „Soil and waste pH“. (2004). *United States Environmental Protection Agency*. [WWW] <https://www.epa.gov/> (18.03.2017)

- Suursoo<sup>A</sup>, S., Kiisk, M., Al-Malahmeh, A., Jantsikene, A., Putk, K., & Lumiste, L. (2014). „<sup>226</sup>Ra measurement by LSC as a tool to assess the efficiency of a water treatment technology for removing radionuclides from groundwater“. *Applied Radiation and Isotopes*, 93, 57-63.
- Suursoo<sup>B</sup>, S., Kiisk, M., Semakalu, A., & Isakar, K. (2014). „Radon leakage as a source of additional uncertainty in simultaneous determination of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra by gamma spectrometry—Validation of analysis procedure“. *Applied Radiation and Isotopes*, 87, Mai, 2014, 447–451.
- Swistock<sup>A</sup>, B. (2017). „Water softening (water quality)“. *Water Quality (Penn State Extension)*. [WWW] <http://extension.psu.edu/> (01.04.2017).
- Swistock<sup>B</sup>, B. (2017). „Reducing radon in drinking water (water quality)“. *Water Quality (Penn State Extension)*. [WWW] <http://extension.psu.edu> (10.03.2017).
- Wang, Y.-F., Lin, F., & Pang, W.-Q. (2007). „Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite“. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), April 2, 2007, 160–164.
- Wisser, S. (2003). „Balancing natural radionuclides in drinking water supply“. Mainz: *Johannes Gutenberg-Universität*.
- Wright, P. A., & Lozinska, M. (2011). „Structural chemistry and properties of zeolites“. *Valencia, Hispaania: 5th International FEZA Conference*, Juuli 3-7, 2011.