

Винахід відноситься до охорони навколишнього середовища, зокрема, до способів очищення стічних вод для усунення токсичного впливу важких і радіоактивних металів.

Широко відомі способи очищення стічних вод, що ґрунтуються на пропусканні забрудненого розчину через сорбент (динамічна сорбція) [1-4] чи на внесенні в розчин сорбційного матеріалу в різних модифікаціях [5-8], з подальшим відокремленням твердої і рідкої фаз (статична сорбція).

Недоліком динамічної сорбції є складна технологія її здійснення, високі витрати, пов'язані з вартістю сорбенту і його регенерацією, а також трудомісткість процесу. Сорбенти, використовувані в динамічній сорбції, повинні мати твердий каркас, не сильно набухати, не злипатися, не ущільнюватися і не допускати забивання пор сорбенту під дією динамічного навантаження рідини, щоб не утрудняти фільтрацію очищуваного розчину. При використанні як сорбентів продуктів органічної природи, наприклад торфу, у процесі експлуатації відбувається значне зниження їхніх фільтраційних властивостей. Для усунення цього явища запропоновано гранулювання торфу, що призводить до подорожчання способу очищення при незначному підвищенні ефективності.

За технічною суттю і досягнутим результатом найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб статичної сорбції, який включає внесення сорбенту в очищуваний розчин, перемішування і настоювання, у якому для здеешевлення процесу як сорбент може бути використаний торф або продукти його модифікації [9].

Недоліком такого відомого способу є його низька ефективність, трудомісткість, внаслідок необхідності наступного відділення рідкої і твердої фаз шляхом центрифугування чи фільтрації. Особливі труднощі викликає доочищення сильно розведених розчинів до гранично припустимих концентрацій (ГПК), зокрема, рідких радіоактивних відходів (РРВ).

Задачею винаходу є розробка екологічно безпечного, забезпечуючого високу ефективність і швидкодію способу очищення рідких радіоактивних відходів і стічних вод, забруднених важкими металами, шляхом створення процесу спрямованого руху забруднюючих розчин катіонів металів до катода під дією слабких електричних полів з наступною сорбцією їх на обмінних позиціях природного органічного сорбенту.

Поставлена задача вирішена тим, що в спосіб очищення рідких радіоактивних відходів і стічних вод шляхом введення сорбенту в очищуваний розчин відповідно до винаходу природний органічний сорбент поміщають у іонопроникний патрон з коаксіально розташованим електродом (катодом) і зовнішнім протиелектродом (анодом), патрон поміщають в очищуваний розчин, між електродами прикладають потенціал, під дією якого відбувається спрямований рух катіонів з очищуваного розчину в сорбент з наступним їх утриманням у матриці сорбенту.

Як природний органічний сорбент використовують торф, лігнін або продукти їх модифікації. Сорбент після насичення радіонуклідами піддають обзоленню для зменшення кінцевого об'єму твердих радіоактивних відходів.

Як протиелектрод (анод) використовують зовнішній електрод чи електропровідний корпус резервуара.

На електроди подають постійну напругу й емпіричним шляхом встановлюють величину потенціалу, що запобігає можливому відновленню на катоді іонів деяких хімічних елементів.

В основу способу покладений фізико-хімічний принцип спрямованої дифузії катіонів металів в сорбент під дією слабких електричних полів. Як і у випадку динамічної сорбції, у даному процесі іони, проходячи через шар сорбенту, поглинаються, однак при цьому виключаються усадка, ущільнення сорбенту внаслідок гідродинамічного навантаження потоку рідини і кальматація пор, характерні при фільтрації розчинів, що дозволяє використовувати як сорбційний матеріал природні іонообмінники, що не мають твердого каркаса, зокрема, торф чи продукти його модифікації.

Пропонований спосіб здійснюють таким чином.

Виготовляють циліндричний патрон чи каскад патронів з іонопроникного матеріалу, патрон наповняють сорбентом. Потім усередині патрона коаксіально розташовують електрод, що виконує роль катода. Іншим, розташованим поза патроном протиелектродом, що є анодом, може служити металевий корпус резервуара. Підготовлену електродну пару вводять в очищуваний розчин і від джерела постійного струму прикладають потенціал. Відбувається процес спрямованого руху забруднюючих розчин катіонів металів до катода і наступна сорбція їх на обмінних позиціях сорбенту.

З метою інтенсифікації процесу очищення додатково передбачають можливість перемішування розчину.

Подачею на електродну пару невисоких, визначених емпіричним шляхом, потенціалів виключають можливий процес відновлення катіонів хімічних елементів (наприклад, міді) на катоді. Катіони, проходячи через шар сорбенту, фіксуються в його обмінних позиціях, очищаючи тим самим розчин.

Для оцінки ефективності заявленого способу очищення і порівняння його з відомим способом (прототипом) були проведені наведені нижче випробування.

Приклад 1. Іонообмінні колонки заповнювали 40г осокового торфу (ступінь розкладання 25%) з вологістю 90% і пропускали 500мл 0,1%-ного розчину сульфату міді зі швидкістю 100 мл/год з наступним аналізом порцій вихідного розчину на вміст іонів міді (динамічна сорбція) (варіант дослідів 1).

Наважку з 40г осокового торфу заливали 500мл 0,1%-ного розчину сульфату міді (статична сорбція) (варіант дослідів 2).

У склянку з 500мл 0,1%-ного розчину сульфату міді опускали патрон з фільтрувального паперу, заповнений такими сорбентами: торф (варіант дослідів 3), торф, оброблений пероксидом водню (варіант дослідів 4), торф, оброблений сірчаною кислотою (варіант дослідів 5). У патрон коаксіально поміщали вугільний електрод (катод) і поза патроном розташовували зовнішній електрод (анод); подавали постійну напругу не менш 5 В і періодично відбирали проби на вміст іонів міді в розчині.

Результати випробувань представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

№ п/п	Варіанти дослідів	Величина сорбції, мг-екв/г а. с. торфу	Відношення Со/Сп (коефіцієнт ефективності очищення)
1	Прототип (динамічна сорбція на осоковому торфі)	0,34	1,0
2	Контроль (статична сорбція)	0,24	0,7
3	Сорбція в електричному полі, сорбент - осоковий торф	0,78	2,3
4	Сорбція в електричному полі, сорбент - осоковий торф, оброблений пероксидом водню	1,14	3,6
5	Сорбція в електричному полі, сорбент - осоковий торф, оброблений сірчаною кислотою	1,03	3,0

Прим.: Со - величина сорбції іонів міді у варіанті дослідів

Сп - величина сорбції іонів міді в прототипі

мг-екв/г а. с. торфу - міліграм-еквівалент на грам абсолютно сухого торфу.

З наведеної таблиці видно, що використання способу очищення забруднених стічних вод у слабких електричних полях значно підвищує ефективність процесу за рахунок повноти заповнення сорбційних позицій сорбенту. Так, використання зазначеного способу в 2,3-3,5 рази збільшує ступінь насичення використовуваного як сорбент торфу чи продуктів його хімічної модифікації (варіанти дослідів 4 і 5) у порівнянні з прототипом. Більш високий ступінь насичення сорбенту доцільний при наступному концентруванні сорбованих катіонів. Крім того, зазначений спосіб дозволяє мінімізувати такі негативні фактори, як усадка, ущільнення сорбенту, що приводять до різкого зменшення швидкості фільтрування очищуваних стічних вод.

Приклад 2. У стакан наливали 1000мл розчину хлориду тривалентного хрому з концентрацією 5мг/л - приклад доочищення хромовмісних стічних вод. У розчин вводили патрон з фільтрувального паперу, наповнений торфом і з розташованим усередині графітовим стрижнем (катодом). Біля стінки стакана розташовували протиелектрод (анод). До системи під'єднували джерело постійного струму напругою близько 5В. Через певні проміжки часу відбирали проби на аналіз вмісту іонів хрому в розчині.

Результати наведені в таблиці 2.

Таблиця 2		
Очищення хромовмісного розчину сорбцією в слабких електричних полях (сорбент - осоковий торф, напруга - 5 В)		
№п/п	Час очищення, год	Концентрація катіонів хрому, мг/л
1	0	5
2	2	3,2
3	4	2,0
4	6	1,1
5	8	0,2

Примітка: ГПК тривалентного хрому у водах санітарно-побутового призначення становить 0,5 мг/л. [10].

З таблиці 2 видно, що зазначеним способом можна доочищати розчини, що містять іони тривалентного хрому, до ГПК.

Приклад 3. У стакани наливали по 1000 мл розчину радіоактивного цезію з різним солемістом, одержуваним шляхом розчинення певних кількостей нітратів і боратів натрію у ваговому співвідношенні 4:3 з метою наближення складу модельних розчинів до складу реальних РРВ. В отриманий розчин вводили іонопроникний патрон із селективним сорбентом і розташованим усередині катодом. Сорбенти розрізнялися між собою матрицями. Дослід проводили аналогічно описаному в прикладі 2.

Результати експерименту наведені в таблиці 3, з якої видно, що пропонуваним способом ефективно очищаються радіоактивні розчини із солемістом, що досягає 20 г/л.

Таблиця 3

Очищення модельних рідких радіоактивних відходів заявленим способом

Сорбент	Час, год	Концентрація цезію, 10^6 Бк/кг	Ступінь очищення, %
Солеміст - дистилат (~ 0 г/л)			
Сорбент-1, $\gamma=20$	0	320	-
	1	250	22
	2	80	75

	3	51	84
	4	25	92,2
	5	16	95
	6	7	98
	7	4	99
Солевміст-10 г/л			
Сорбент-1, $\gamma=40$	0	38	-
	1	0,6	98,5
	3	0,085	99,8
Солевміст - 20 г/л			
Сорбент-2, $\gamma=40$	0	38	-
	1	15	61
	2	0,8	98
	4	0,017	99,9

Примітки:

Сорбент-1 - продукти модифікації торфу, Сорбент-2 - модифікований гідролізний лігнін; γ - комплексний показник вольт-амперного навантаження на електроди.

Важливою перевагою способу, що заявляється, є також можливість очищення розчину до будь-якої необхідної концентрації, виключаючи важливий момент "просакування розчину", характерного при використанні динамічної сорбції.

Спосіб забезпечує можливість контролю процесу очищення в часі, заміни сорбенту в міру його насичення, виключення найбільш трудомістких процесів центрифугування і фільтрації, необхідних при використанні статичної сорбції. Особливий інтерес спосіб може представляти при доочищенні дуже розведених розчинів з відносно невисоким перевищенням ГПК різними екологонебезпечними катіонами, зокрема, радіоактивними ізотопами, тому що використання для цього випадку динамічної сорбції пов'язано з великими витратами.

Джерела інформації:

1. А.С. СССР №346231, Способ очистки воды, МПК C02B1/14.
2. А.С. СССР №247867, Способ очистки, МПК C02B1/56.
3. Патент РФ №2088985, Способ сорбционной очистки от радионуклидов, МПК G21F9/12, опубл. 27.08.1997.
4. Патент РФ №2113025, Способ очистки от радионуклидов цезия водных радиоактивных технологических сред атомных производств, МПК G21F9/12, опубл. 10.06.1998.
5. А.С. СССР №1705878, Способ обработки радиоактивных сточных вод прачечных ядерно-технических установок, 1992.
6. Патент РФ №2120144, Способ очистки жидких радиоактивных отходов, МПК G21F9/16, опубл. 10.10.1998.
7. Патент РФ №2059307, Способ очистки и дезактивации, МПК G21F9/12, опубл. 27.04.1996.
8. Патент РФ №2154526, Композиционный плавающий сорбент для очистки водных сред от радионуклидов цезия и способ сорбционного извлечения радионуклидов цезия из водных сред, МПК G21F9/12, опубл. 20.08.2000.
9. Белькевич П.И., Чистова Л.Р., Соколова Т.В., Рогач Л.М. Сорбция ионов меди, никеля, цинка, хрома и железа из сульфатных растворов на гранулированном торфе. - Весті АН БССР, Сер. хім. наук -1986, № 5, с. 35-39.
10. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. - М.: Металлургия, 1980.