

(19) **KG** (11) **821** (13) **C1** (46) **30.10.2005**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНСТВО ПО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (51)⁷ **C02F 1/28**
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20030125.1

(22) 15.10.2003

(46) 30.10.2005, Бюл. №10

(76) Скрипкин Г.С., Абакиров А.Д., Зайцев А.С. (KG)

(56) Патент RU №2054716, кл. C02F 1/28, 1996

(54) **Способ очистки сточных вод от радионуклидов и аммония**

(57) Изобретение относится к химической промышленности, в частности, к очистке сточных вод. Задачей изобретения является разработка более экономного способа очистки промышленных сточных вод от радионуклидов ториевого ряда. Поставленная задача решается разработкой способа очистки сточных вод от радионуклидов и аммония, где путём пропускания сточных вод через дроблёные природные минералы, нагрев суспензий, аэрацию растворов, добавления расчётных количеств щелочных реагентов и обдувку аммиака, в качестве минерала, активирующего образование осадка радионуклидов, используют известняк, через слой которого пропускают раствор с линейной скоростью не более 0.0017 м/с, ускорение коагуляции осадка радионуклидов осуществляют нагревом суспензии до температуры 60-105°C получение аммиака, свободного от радионуклидов и тяжёлых металлов, добываются противоточной отдувкой его из горячей, но не кипящей жидкости. 2 табл., 2 пр.

Изобретение относится к химической промышленности, в частности, к очистке сточных вод.

Известны различные способы извлечения радионуклидов из водных растворов и наиболее перспективным из них является контактирование с сорбентами. В качестве сорбентов используют цеолиты, синтезированные неорганические и органические вещества, продукты переработки веществ растительного и животного происхождения. Особое место занимают сорбенты на основе природных минералов, как наиболее доступные и экономически целесообразные.

В патенте RU №1829718, кл G21F 9/04, 1996, сорбентами радионуклидов являются: нефелин, облученный гамма-излучением; вермикулит, естественный или вспученный гамма-излучением, патент RU №1814422, кл. G21F 9/12, 1996; магнетит, модифицированный полиалюмоэтилсиликонатом натрия, патент RU №2156224, кл. C02F 1/28; G21F 9/04, 2000; гематит, модифицированный полиалюмоэтилсиликонатом натрия, RU №2172297, кл. C02F 1/28, 101/20; B01J 20/32, 2001; природная диатомитовая земля, в смеси с двумя (и более) цеолитными минералами общей формулы $M_x Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot$

ZH_2O , обработанные кислотой, промытые, высушенные при 115°C и прокалённые при 250°C , патент RU №2025801, кл. C02F 1/28; A61K 33/00, 1994. Недостатком вышеуказанных способов снижения содержания радионуклидов в растворах является сложность технического цикла очистки, это и трудоемкость подготовки сорбента, и использование малодоступных модификаторов или аппаратов для радиационного облучения, и работа в агрессивных средах. Кроме того, по мере загрязнения радионуклидами сорбенты подлежат захоронению вместе с поглощенным веществом или подвергнуться регенерации, что, по сути, является новым техническим процессом и приводит к необходимости дополнительной очистки сбросных растворов от радионуклидов и реагентов используемых в процессе регенерации, сорбентов.

В качестве прототипа рассмотрен патент RU №2054716, кл. C02F 1/28, 1996, включающий добавление в воду силикатного сорбента, перемешивание, отстаивание и фильтрование декантата, где в качестве сорбента используют шлам-хвосты мокрого обогащения амфибол-асбеста. Этот способ наиболее близок к изобретению, т.к. для очистки воды используют природный силикатный сорбент. Недостатком данного способа является:

1. Необходимость захоронения сорбента после контакта его с водой, загрязненной радиоцезием.

2. Сложность приготовления сорбента. Амфибол-асбестовую руду подвергают мокрому обогащению и получают асбестовый концентрат и отходы шлам-хвосты, последние используют в качестве сорбента Cs-137, что возможно только после переработки добытой руды на обогатительной фабрике.

Задачей изобретения является разработка более экономного способа очистки промышленных сточных вод от радионуклидов ториевого ряда.

Поставленная задача решается разработкой способа очистки сточных вод от радионуклидов и аммония, где путём пропускания сточных вод через дроблёные природные минералы, нагрев суспензий, аэрацию растворов, добавления расчётных количеств щелочных реагентов и отдувку аммиака, в качестве минерала, активирующего образование осадка радионуклидов, используют известняк, через слой которого пропускают раствор с линейной скоростью не более 0.0017 м/с , ускорение коагуляции осадка радионуклидов осуществляют нагревом суспензии до температуры $60-105^\circ\text{C}$, получение аммиака, свободного от радионуклидов и тяжёлых металлов, добиваются противоточной отдувкой его из горячей, но не кипящей жидкости.

Сущность изобретения заключается в том, что для очистки промышленных сточных вод используется ранее неизвестное свойство природного карбоната (известняк и мрамор), заключающееся в том, что он, не являясь сорбентом радионуклидов ториевого ряда, активируют их способность к образованию малорастворимых соединений и способствуют, при определённых условиях, дополнительному выделению радионуклидов из раствора. Активация происходит более эффективно, если раствор пропустить через слой (не менее 1 м) измельчённого известняка со скоростью не более 0.0017 м/с (10 см/мин), что обеспечивает продолжительность контакта раствора с минералом более 300 с , затем раствор нагреть до температуры $60-105^\circ\text{C}$, не допуская кипения. Выдерживают при температуре $60-90^\circ\text{C}$ $15-20 \text{ мин}$, остужают до температуры менее 20°C и отделяют осадок радионуклидов (РАН) фильтрацией или отстаиванием. Аэрация и формирование осадка РАН происходят более эффективно, если нагретый воздух подается в противоток мелко диспергированному раствору. В процессе нагрева и аэрации раствора сточных вод в парогазовую фазу выделяется аммиак.

В нижеприведенных примерах использовали воду из накопителя промстоков Кыргызского химико-металлургического завода, пгт. Орловка, содержание примесей в ней определяли по методикам регламентированными ГОСТ и Республиканской СЭС, в частности, содержание сухого остатка в растворах определяли путём взвешивания остатка, полученного после упаривания раствора досуха, и последующей прокалки

остатка при 800-850°C. Содержание радионуклидов в порошкообразных сухих пробах определяли, измеряя интенсивность излучения вещества по сравнению с аттестованными образцами с известным содержанием естественного (а следовательно находящегося в равновесии с радионуклидами своего ряда) тория. Результаты представляются в %, эквивалентно равновесному торью, в дальнейшем по тексту (% ЭРТ).

Во всех примерах в качестве исходного материала использовались промышленные сточные воды (СВ) состава: содержание сухого остатка - 34.1 ± 1.3 г/л; содержание РАН в сухом остатке - $0.18 \pm 0.031\%$, содержание аммиака в растворе - 4.22 ± 0.15 г/л.

Пример 1. 500 мл СВ пропустили через колонку из стеклянной трубки диаметром 12 мм и длиной 1.2 м, заполненной известняком месторождения Джал-Арык, крупностью +0.7-1.5 мм, слой - 1.05 м, масса загруженного известняка - 151.32 г. Скорость протекания СВ через колонку 7 мл/мин, что обеспечивает активацию с линейной скоростью по колонке 8-9 см/мин. Затем СВ нагрели до 95°C и пропустили через вторую, термостатированную при 85°C, колонку, заполненную стеклянными бусами, в нижнюю часть которой поступает горячий (80-100°C) воздух и обеспечивает аэрацию, необходимую для коагуляции осадка РАН и частичную дегазацию СВ от аммиака. Паровоздушная смесь направлена в холодильник Либиха, получено 23 мл конденсата, охлаждённый газ пропустили через поглотитель, заполненный 1 М раствором азотной кислоты. СВ после аэрации охладили, выдержали сутки и отфильтровали. Осадок на фильтре после прокалики составил 0.551 г. Фильтрат СВ упарили, остаток высушили и прокалили, масса полученного вещества - 16.824 г.

Распределение РАН по продуктам переработки СВ в примере № 1:

Масса промытого и высушенного известняка - 151, 143 г. Интенсивность β -излучения превышает над фоновым и составляет 0.001% ЭРТ или масса РАН в загруженном активаторе составляет 0.0015 г, следовательно, известняк при контакте с радиоактивным раствором не сорбирует радионуклиды ториевого ряда.

Конденсат - объём 15 мл, содержание аммиака - 52 г/л, отсюда масса аммиака в полученном конденсате составит 0.78 г. Масса аммиак, поглощенного азотной кислотой, в поглотителе - 0.234 г.

Интенсивность β -излучения в продуктах, содержащих аммиак, не превышает фоновую.

Масса осадка после коагуляции РАН - 0.551 г. После разбавления осадка анализом установлено, что в нём содержится 0.0294 г РАН или 95.8% от общего количества РАН в растворе СВ.

Масса твёрдого осадка в фильтрате после цикла очистки СВ - 16.824 г, содержание РАН - 0.016% ЭРТ или по массе 0.0027 г. Содержание РАН в растворе после очистки снизилось 11-12 раз. Интенсивность β -излучения нитрата аммония, полученного из конденсата и поглотительной, и раствора не отличается от фоновой.

Суммарное количество РАН в продуктах переработки СВ составляет 0.0336 г и практически не отличается от количества РАН в исходной пробе СВ - 0.03.

Общее количество аммиака, выделенное в условиях примера №1, составляет 1.014 г или 48% от содержащегося в пробе. Низкое извлечение аммиака обусловлено недостатком щёлочи в растворе для обеспечения конверсии нитрата аммония в гидроксид аммония по реакции: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaNO}_3$ или $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{NH}_4\text{OH} + \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Распределение РАН в процессе дезактивации сточных вод с использованием известняка в качестве активатора образования осадка РАН (пример 1)

Таблица 1

Вещество	Q, л	C _T , г/л	M _T , г/л	C _A %, %	M _A , г
----------	------	----------------------	----------------------	---------------------	--------------------

СВ из накопителя	0.5	34.1	17.05	0.18	0.03069
СВ после дезактивации	0.67	25.11	16.824	0.016	0.0027
Концентрат РАН			0.551	5.33	0.0294
Известняк исходный			151.32	фон	–
Известняк после дезактивации			151.143	0.001	0.0015
Конденсат	0.015				фон

*Увеличение объёма СВ после дезактивации произошло за счёт промывных вод колонки с известняком,

где: Q - количество вещества, жидкие объёмы в литрах, твёрдые в граммах.

C_T - содержание сухого остатка в растворе в г/л;

M_T - масса сухого остатка в г, $M_T = Q \times C_T$;

C_A - содержание РАН в сухом остатке в % ЭРТ;

M_A - масса РАН в г, $M_A = (M_T \times C_A) / 100$.

Степень очистки сточных вод определили из расчёта: $M_{A1}/M_{A2} = 11.3$, где M_{A1} - количество РАН в исходном растворе, а M_{A2} - количество РАН в растворе после дезактивации.

В данном примере количество РАН в пробе после дезактивации по предложенному способу снизилось в 11.3 раза.

Пример 2.

Отличается от примера 1 тем, что в процессе дезактивации сточных вод отсутствует контакт с известняком. В дальнейшем обработка осуществлялась так же, как в примере 1. Осадок на фильтре (концентрат) после прокалки составил 0.022 г, содержание в нем РАН - 6.07% ЭРТ или в выделенном концентрате содержится 0.00133 г РАН. Фильтрат СВ упарили, остаток высушили и прокалили, масса сухого остатка составила 17.12 г, т.о. после дезактивации, в условиях опыта, в растворе стало 0.02996 г РАН.

Распределение РАН в процессе дезактивации сточных вод,
когда известняк не применялся (пример 2)

Таблица 2

Вещество	Q, л	C_T , г/л	M_T , г/л	C_A , %	M_A , г
СВ из накопителя	0.5	34.1	17.05	0.18	0.03069
СВ после дезактивации	0.483	34.83	17.12	0.175	0.02996
Концентрат РАН			0.022	6.07	0.00133
Известняк исходный			нет		
Конденсат	0.012			фон	фон

Степень очистки сточных вод в примере 2 определили из расчёта:

$M_{A1}/M_{A2} = 1.024$,

где M_{A1} - количество РАН в исходном растворе, а M_{A2} - количество РАН в растворе после дезактивации в условиях примера 2.

В данном примере количество РАН в растворе после дезактивации практически не изменилось. Это подтверждается ещё и тем, что в нерастворимом осадке (в примере 2) связано 0.00133 г РАН, что составляет только 4.3% от общего количества, а в примере 1 - более 95.7%.

Приведённые примеры наглядно иллюстрируют положительную роль контакта радионуклидов ториевого ряда с известняком.

Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от радионуклидов и аммония, включающий пропускание сточных вод через дроблёные природные минералы, нагрев суспензий, аэрацию растворов, добавления расчётных количеств щелочных реагентов и отдувку аммиака, отличающийся тем, что в качестве минерала, активирующего образование осадка радионуклидов, используют известняк, через слой которого пропускают раствор с линейной скоростью не более 0.0017 м/с, причем ускорение коагуляции осадка радионуклидов осуществляют нагревом суспензии до температуры 60-105°C, получение аммиака свободного от радионуклидов и тяжёлых металлов, добиваются противоточной отдувкой его из горячей, но не кипящей жидкости.

Составитель описания

Усубакунова З.К.

Ответственный за выпуск

Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03