

Охрана окружающей среды

УДК 532.63

Обезвоживание осадков ферроцианидов железа

Радовенчик Я.В., Котлярова В.С.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Исследованы особенности процессов отстаивания и фильтрования осадков ферроцианидов железа при их отделении от жидкой фазы. Определены основные параметры фильтрования и отстаивания, влияние рН и концентрации твердой фазы на процесс. Рассмотрена возможность и преимущества использования капиллярного фильтрования для разделения фаз.

Ключевые слова: ферроцианиды, отстаивание, фильтрование, капиллярное фильтрование, обезвоживание.

Досліджено особливості процесів відстоювання та фільтрування осадків фероціанідів заліза при їх відділенні від рідкої фази. Встановлено основні параметри фільтрування та відстоювання, вплив рН та концентрації твердої фази на процес. Розглянуто можливість та переваги використання капілярного фільтрування для розділення фаз.

Ключові слова: фероціаніди, відстоювання, фільтрування, капілярне фільтрування, зневоднення.

За счет атомной энергетики сегодня покрывается около 13–14 % энергетических потребностей человечества. В Украине 4 АЭС с 15 реакторами обеспечивают около 50 % всей электроэнергии [1]. Производство атомной энергии всегда сопровождается загрязнением окружающей среды радиоактивными изотопами, что требует выполнения большого перечня соответствующих мер для минимизации негативного влияния на живые объекты. Для Украины указанные проблемы являются очень серьезными и актуальными, поскольку в результате аварии на ЧАЭС в окружающую среду было выброшено большое количество изотопов Cs-137 и Sr-90. Теперь для приведения уровня ее загрязнения до приемлемых для проживания значений необходимо удаление и захоронение загрязненных веществ и материалов. Значительная часть выброшенных изотопов аккумулярована в поверхностных водах на территории Украины и соседних государств. Множество радиоактив-

ных отходов образуется при работе АЭС также в виде загрязненной жидкой фазы. Поэтому удаление изотопов Cs-137 и Sr-90 представляет собой отдельную масштабную часть комплексной проблемы дезактивации окружающей среды и предупреждения ее загрязнения.

Известно много веществ, которые можно использовать в процессах удаления радиоизотопов из водной среды, и их разработка активно продолжается [1]. При этом в большинстве случаев не учитывается тот факт, что изъятые радиоизотопы подлежат обязательному длительному хранению или захоронению. Поэтому максимальная эффективность процесса дезактивации обеспечивается при минимальном количестве осадков, которые с целью надежной фиксации предварительно смешивают со стеклом, битумом, цементом и т.п. Сегодня подавляющее большинство технологий предполагает использование различных сорбентов, поверхность которых модифицирована веществами, способны-

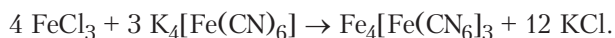
ми эффективно поглощать радиоизотопы из водной среды и надежно их фиксировать на своей поверхности.

Наиболее известными веществами, способными эффективно поглощать изотопы Cs-137 и Sr-90 из водной среды и надежно фиксировать их в объеме осадка, считаются ферроцианиды металлов: $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и т.п. [2]. Подавляющее большинство тяжелых и цветных металлов также может быть удалено из водной среды за счет формирования малорастворимых соединений соответствующих ферроцианидов. Основной проблемой использования такого метода является чрезвычайно высокая дисперсность частиц осадков, формирующихся при применении ферроцианидов.

После использования в процессах дезактивации или поглощения ионов металлов осадки трудно отделить от водной среды. Это стимулирует разработку технологических процессов, предусматривающих нанесение соответствующих соединений на поверхность сорбентов с целью обеспечения эффективного разделения твердой и жидкой фаз. Такое решение проблемы сопровождается увеличением на несколько порядков объема осадков, подлежащих обязательному захоронению, что приводит к автоматическому увеличению стоимости итак недешевых процессов захоронения радиоактивных и токсичных отходов.

Цель настоящей работы — изучение на примере осадков ферроцианидов железа процессов отделения их от жидкой фазы отстаиванием и фильтрованием, разработка на основе полученных результатов новых эффективных технологий обезвреживания твердых частиц.

Осадки ферроцианидов железа получали в результате смешивания растворов реактивов квалификации ЧДА в соответствии с уравнением:



Для изучения процессов отстаивания 100 см^3 полученной суспензии заливали в мерный цилиндр и снимали кривые седиментации. При необходимости суспензию разбавляли водой, и растворами NaOH или HCl корректировали pH. Для изучения процессов фильтрования использовали обычную лабораторную воронку, в которой размещали кружок фильтровальной бумаги типа «синяя лента» диаметром 11 см. При фильтровании осадков зеркало суспензии в воронке постоянно поддерживалось на максимальном уровне. Дополнительно изучали процесс так называемого капиллярного фильт-

рования, которое до сих пор еще не привлекло внимания ученых. Суть его заключается в том, что в суспензию погружали жгут из хлопка диаметром 1,5 см, который выводили за пределы сосуда. При соответствующих условиях [3] под действием сил поверхностного натяжения жидкая фаза отводилась за пределы сосуда, а твердая локализовалась на его дне.

В щелочной среде ферроцианиды металлов разрушаются, поэтому нами были предварительно изучены границы стабильного существования их осадков. Для этого образец суспензии с концентрацией твердой фазы 200 мг/дм^3 подвергали корректировке pH добавлением необходимого количества растворов NaOH и HCl. После этого определяли оптическую плотность суспензии. Полученные результаты приведены на рис.1.

Как видно из рисунка, оптическая плотность при изменении pH также существенно меняется. Максимальная оптическая плотность характерна для исследуемых суспензий в нейтральной среде, что может свидетельствовать о стехиометричности синтезированных осадков. Так, суспензия, полученная согласно приведенному уравнению, с исходной концентрацией твердой фазы 1000 мг/дм^3 имеет pH 5,78. В кислой среде изменение оптической плотности осадка происходит значительно медленнее, чем в щелочной. Уже при pH 9 зафиксировать твердую фазу в растворе фильтрованием через плотные образцы фильтровальной бумаги не удается. В кислой среде даже при $\text{pH} < 2$ твердая фаза в некотором количестве все же существует, хотя и слишком высокодисперсная. Поэтому значение pH ограничили диапазоном от 3,0 до 7,5, где твердая фаза наиболее стабильна.

Изучение процессов отстаивания суспензии показало, что осветление жидкой фазы эффективно проходит лишь при ее концентрации более $700\text{--}800 \text{ мг/дм}^3$. Но даже при концен-

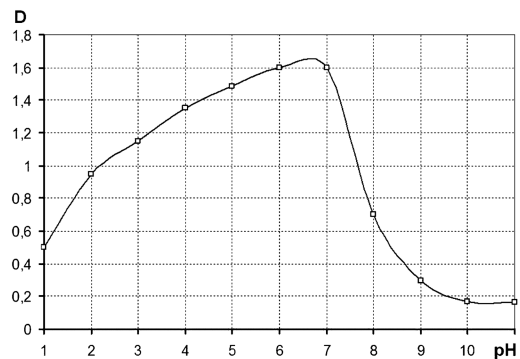


Рис.1. Изменение оптической плотности суспензии ферроцианида железа при изменении pH.

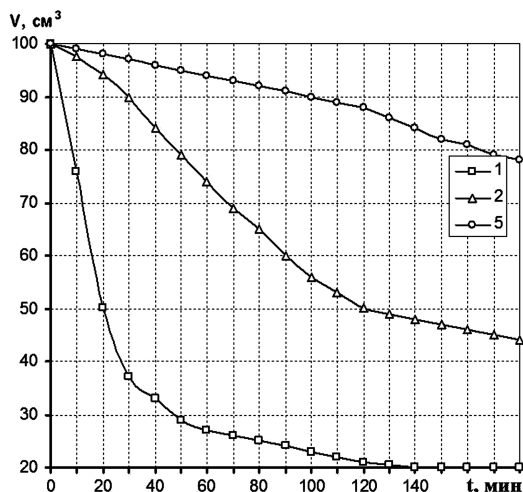


Рис. 2. Кривые седиментации частиц ферроцианида железа при различном содержании их в суспензии, г/дм³.

трации 1000 мг/дм³ в осветленной воде и на стенках сосуда фиксируются доли ферроцианида железа, которые необходимо удалять дополнительным фильтрованием.

При больших концентрациях твердой фазы отстаивание происходит более эффективно (рис. 2), видимый объем осадка при этом довольно значителен, причем уменьшить его не удается даже при отстаивании более 5 ч. Как видно из рисунка, при содержании твердой фазы 1 г/дм³ видимый объем осадка после 3 ч отстаивания составляет около 20 % первоначального объема суспензии. При увеличении содержания твердой фазы до 5 г/дм³ этот параметр возрастает почти до 80 %.

Также большие проблемы возникают при низком содержании частиц ферроцианида железа. Например, при концентрации твердой фазы 500 мг/дм³ после 3 ч отстаивания на дне формируется слой осадка, видимый объем которого составляет более 11 % первоначального объема суспензии. Объем жидкой фазы над осадком полностью не осветляется и содержит 6–28 мг/дм³ (в зависимости от глубины отбора пробы) взвешенных веществ, которые можно полностью отделить только фильтрованием. При начальном содержании твердой фазы 250 мг/дм³ через 3 ч после начала отстаивания на дне формируется слой осадка, объем которого составляет около 6 % общего объема суспензии. Над осадком в виде взвеси остается около 110 мг/дм³ твердой фазы. А уже при начальном содержании твердой фазы 125 мг/дм³ после 3 ч отстаивания на дне локализуются отдельные частицы, их содержание в отстоянной воде составляет около 115 мг/дм³.

Изменение pH в пределах 3,0–7,5 может существенно влиять на условия осветления.

Так, при начальной концентрации частиц ферроцианида железа 250 мг/дм³ при pH 3,0 в течение 3 ч осветление раствора происходит очень медленно, объем осветленной воды составляет 3–5 % первоначального объема суспензии. При pH 7,5 осветление происходит довольно интенсивно. В течение первых 10–15 мин в суспензии наблюдается существенное укрупнение частиц и их интенсивное оседание на дно. По нашему мнению, это связано с образованием в объеме суспензии совместных с ионами натрия соединений, гидроксид которого использовали для корректировки pH. Образование таких соединений способствует коагуляции частиц и их укрупнению и седиментации. Однако 3–7 мг/дм³ чрезвычайно мелких частиц остаются в осветленном растворе даже после отстаивания в течение 3 ч и могут быть успешно отделены только фильтрованием. Поэтому отстаивание как стадия технологического процесса не может существенно повлиять на общую эффективность и не может быть основным процессом разделения твердой и жидкой фаз. При концентрациях более 1000 мг/дм³ процесс отстаивания можно использовать как стадию предварительного концентрирования твердой фазы.

При изучении фильтрации изменяли начальную концентрацию частиц ферроцианида железа в исследуемых растворах и использовали фильтровальную бумагу типа «синяя лента». Эксперимент заключался в измерении времени, за которое накапливается определенное количество фильтрата.

Как видно из рис. 3, даже для того, чтобы отфильтровать 12,5 мг осадка ферроцианида железа из 100 мл суспензии, необходимо почти 10 мин. По мере накопления осадка на фильтре

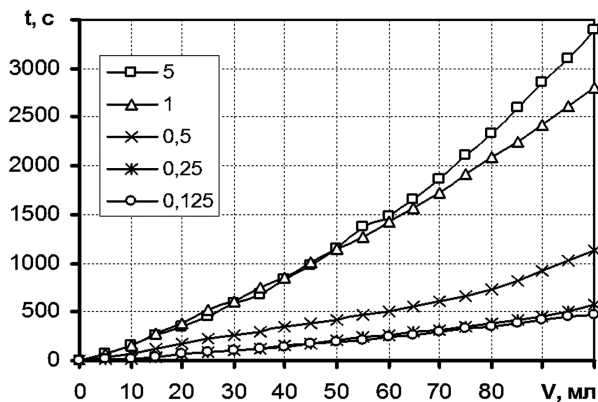


Рис. 3. Кривые фильтрации суспензии частиц ферроцианида железа на фильтровальной бумаге «синяя лента» при различных начальных концентрациях твердой фазы (г/дм³).

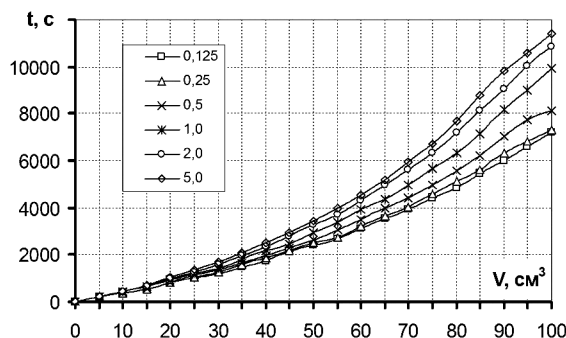


Рис. 4. Кривые отделения частиц ферроцианидов железа на капиллярном фильтре при разных начальных концентрациях твердой фазы (г/дм³).

этот период существенно возрастает, особенно при начальной концентрации более 1 г/дм³. Так, для отделения 500 мг частиц ферроцианида железа от 100 мл суспензии необходимо затратить 57 мин. Очевидно, что даже при незначительных начальных концентрациях твердой фазы ее накопление на поверхности фильтровальной бумаги приводит к существенному снижению интенсивности фильтрования. Исходя из площади фильтра, можно рассчитать среднюю интенсивность фильтрования. Так, при начальном содержании твердой фазы 125 мг/дм³, средняя интенсивность фильтрования составляет 0,08 м/ч, а при концентрации твердой фазы 5 г/дм³ она снижается до 0,01 м/ч. Такая низкая производительность процесса фильтрования осадков ферроцианида железа препятствует внедрению эффективных технологий удаления указанных соединений из маточного раствора и тормозит широкое внедрение процессов на их основе.

При изучении отделения частиц ферроцианида железа от жидкой фазы с помощью капиллярных фильтров фиксировали время, в течение которого очищался соответствующий объем суспензии и разделялся на твердую и жидкую фазы. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Как видно из графиков, концентрация твердой фазы при капиллярном фильтровании значительно меньше влияет на время разделения, чем в случае использования фильтровальной бумаги.

Как видно из рис. 3, общее время процесса разделения фаз для минимальной и максимальной концентраций ферроцианидов железа возрастает от 500 до 3500 с (в 7 раз), а при использовании капиллярного фильтра этот параметр возрастает от 7000 до 11400 с (63 %). Очевидно, это связано с разницей в направлениях движения твердых частиц и жидкой фазы. Если при использовании бумажных фильтров направления движения воды и твердых частиц

совпадают, то при капиллярном фильтровании они имеют противоположную направленность. Это тормозит проникновение частиц твердой фазы через мелкие поры (кольматацию) и снижает скорость движения жидкой фазы. Скорость фильтрования, определенная с учетом площади поперечного сечения капиллярного фильтра, на начальном этапе составляет около 1,2 м/ч, снижаясь в конце процесса до 0,25–0,40 м/ч. Даже в этом случае скорость фильтрования более чем на порядок превышает аналогичную при использовании фильтровальной бумаги. При изменении соответствующих параметров капиллярного фильтра скорость фильтрования может быть существенно увеличена [4]. Положительным можно считать и тот факт, что для удаления радионуклидов и ионов тяжелых металлов концентрация частиц ферроцианидов редко превышает 100 мг/дм³, а при таком содержании твердой фазы ее концентрация практически не влияет на интенсивность фильтрации.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили эффективность нового метода обработки высокодисперсных суспензий с целью разделения фаз. Установлено, что по сравнению с традиционным фильтрованием скорость движения жидкости при использовании капиллярных материалов на порядок выше, а интенсивность процессов кольматации значительно снижается в результате противоположного направления движения жидкости и твердой фазы. Разработка оборудования на основе описанного процесса капиллярного фильтрования позволит существенно увеличить общую эффективность процессов разделения твердой и жидкой фаз.

Список литературы

1. Андронов О.Б., Стрихарь О.Л. Очистка жидких радиоактивных отходов. Обзор методов и технологий. — Чернобыль, 2001. — 52 с. — (Препр. / НАН Украины, Межотрасл. науч.-техн. центр «Україна»; 01–2).
2. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Кузнецов Ю.Я., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
3. Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. Очищення води з використанням матеріалів із капілярними властивостями // Вісн. НТУУ «КПІ». Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2009. — № 2. — С. 37–39.
4. Радовенчик Я.В., Котлярова В.С. Вивчення умов перетікання рідини в капілярних матеріалах // Восточно-Европ. журн. передов. технологій. — 2010. — № 48. — С. 23–25.

Поступила в редакцию 04.04.11

Dehydration of Iron Ferrocyanides Solid Deposits

Radovenchyk Ya.V., Kotlyarova V.S.

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The features of iron ferro-cyanides solid deposits sedimentation and filtration during the separation from liquid phase are investigated. The main parameters of filtration and sedimentation, the influence of pH and solid phase concentration are determined. The possibility and advantages of capillary filtration application for phases separation are considered.

Key words: ferro-cyanides, sedimentation, filtration, capillary filtration, dehydration.

Received April 4, 2011

УДК 628.1.034.2

Очистка шахтных вод от урана коагуляцией

Омельчук Ю.А.¹, Рудковская Е.В.¹, Гомеля Н.Д.²

¹ *Севастопольский национальный университет
ядерной энергии и промышленности*

² *Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Приведены результаты исследований по очистке шахтных вод от урана методом коагуляции. Изучены процессы очистки урансодержащих шахтных вод в зависимости от типа и дозы коагулянта, типа и дозы флокулянтов, pH среды. Определены оптимальные условия полной очистки воды от примесей урана. Установлено, что коагулянты в значительной мере увеличивают эффективность очистки воды от урана флокулянтами. Определены условия реагентной очистки воды от сульфатов с одновременным выделением урана из воды.

Ключевые слова: коагуляция, флокулянты, урансодержащие шахтные воды.

Приведено результати досліджень з очищення шахтних вод від урану методом коагуляції. Вивчено процеси очищення уранвмістних шахтних вод у залежності від типу та дози коагулянту, типу та дози флокулянтів, pH середовища. Визначено оптимальні умови повного очищення води від домішок урану. Встановлено, що коагулянти значною мірою збільшують ефективність очищення води від урану флокулянтами. Визначено умови реагентного очищення води від сульфатів з одночасним виділенням урану з води.

Ключові слова: коагуляція, флокулянти, уранвмістні шахтні води.

Очистка шахтных вод является сложной и актуальной проблемой, особенно в промышленных регионах, где вследствие антропогенного влияния грунтовые и поверхностные воды характеризуются повышенной минерализацией. Это привело к тому, что большая часть населения этих регионов использует некачественную воду в системах питьевого водоснабжения [1, 2].

Еще более остро стоит проблема очистки шахтных вод, загрязненных ураном. Сброс таких вод без надлежащей очистки не допускается.

Шахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды, образующиеся на горнообогатительных комбинатах, часто содер-

жат примеси урана, превышающие предельно допустимые концентрации. Существующие методы, основанные на подщелачивании сточных вод и осаждении урана в виде осадка с последующим подкислением очищенной воды, приводят к существенному вторичному загрязнению воды минеральными соединениями, кроме того, эти методы недостаточно эффективны. Методы, основанные на использовании мембран (ультрананофильтрация, обратный осмос), дорогостоящие. При их использовании образуются большие объемы концентратов, которые сложно перерабатывать. Поэтому разработка методов очистки воды от примесей урана, основанных на