НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ
РОСАТОМ

ТЕХНИЧЕСКАЯ СПРАВКА «СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ МАРКИ “ТЕРМОКСИД” ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ СРЕД»

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ 3
ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ 4
Термоксид-3А 4
Термоксид-3 5
Термоксид-35 6
Термоксид-3К 7
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ 7
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ: 8
СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3А 9
по катионам щелочных металлов 9
по катионам щелочноземельных металлов. 10
сорбции солей жесткости из исходной воды 12
сорбции Fe^{2+} из исходной воды 13
сорбции Cu^{2+} из исходной воды (конц. 4,0 мг/л) 14
сорбции Cu^{2+} из исходной воды (конц. 0,47 мг/л). 15
сорбции Mn^{2+} из исходной воды 16
сорбции Pb^{2+} из исходной воды 17
сорбции радионуклида ^{137}Cs из исходной воды 18
сорбции поливалентных металлов и радионуклидов из различных водных сред. 18
сорбции аммиака и солей жесткости из исходной воды 20
сорбции урана из технологических растворов 20
СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3 21
сорбции кремния из исходной воды на сорбенте Термоксид-3 21
сорбции кремния из исходной воды в зависимости от pH исходной воды. 22
удаление бора из водных сред. 22
удаление мышьяка из водных сред. 23
эффективность работы механической смеси сорбентов Термоксид-3А и Термоксид-3 23
СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3К 24
СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-35 25

К ОГЛАВЛЕНИЮ

ВВЕДЕНИЕ

Для решения задач по очистке технологических и сточных вод промышленных предприятий от радионуклидов, токсичных и тяжелых металлов и других загрязнений, в настоящее время применяются различные схемы водоподготовки и водоочистки, в которых используются мембранные, электрохимические, сорбционные и другие методы обработки воды.

Из сорбционных методов наибольший интерес представляют селективные сорбенты, способные избирательно удалять из воды токсичные вещества органической и неорганической природы. К селективным неорганическим сорбентам относятся в том числе сорбенты марки «Термоксид» («Термоксид-3» - гидроксид циркония, «Термоксид-3А» - фосфат циркония, «Термоксид-35» - композиционный материал на основе ферроцианида никеля, распределенный на носителе - гидроксиде циркония, «Термоксид-3К» - карбонатсодержащий гидрорксид циркония), обладающие исключительно низкой растворимостью, механической прочностью (не менее 5 МПа), химической (очистка регенерационных растворов ионообменных смол и др.), термической (рабочий диапазон температур от 5 до 100 ºС), радиационной (не менее 100 МГр) стойкостью и ярко выраженной селективностью к поливалентным металлам, радионуклидам и ряду других примесей. Селективность неорганических сорбентов марки «Термоксид» (далее – сорбенты), обусловлена хемосорбционным эффектом, усилением гидролиза катиона в фазе ионообменника, “цеолитным” и “ситовым” эффектами. Сорбенты имеют высокие гидродинамические характеристики, позволяющие использовать их в насыпных фильтрах.

Эффективность применения сорбентов подтверждена многолетним опытом их применения в атомной отрасли России и за рубежом.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ

- селективная очистка технологических и сточных вод промышленных предприятий, в т.ч. очистка конденсатов выпарных аппаратов, очистка регенерационных растворов ионообменных смол от токсичных ионов металлов и их следовых остатков; радионуклидов цезия, стронция, кобальта, сурьмы, серебра, бериллия и др.; многозарядных анионов кремния, мышьяка, молибдена, хрома, селена, фосфора, железа, марганца, алюминия, свинца, кадмия, урана, аминов, токсичных и тяжелых металлов, сероводорода, аммиака, активного хлора и других элементов.
- селективная очистка технологических вод объектов атомной отрасли от радионуклидов, а также переработка жидких радиоактивных отходов.
- ликвидация последствий аварийных ситуаций.

ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

Термоксид-3А - бифункциональный катинообменник средней силы. Проявляет повышенную селективность к Cs, Pb, Be, Ga, Tl, Th, U, лантаноидам и др. На величину емкости и селективность существенное влияние оказывают pH среды и природа поглощаемого катиона. В зависимости от области применения и условий эксплуатации выпускаются различные модификации сорбента. По кинетическим характеристикам сорбент не уступает среднесшитым органическим сульфокатионообменникам.

Применяется для очистки технологических и сточных вод промышленных предприятий от железа, марганца, алюминия, аммиака, аминов, тяжелых и токсичных металлов (Cd, Pb, Be, Cu и др), активного хлора, радионуклидов, для умягчения воды и стабилизации значения pH.

В таблице 1 приведены основные физико-химические свойства сорбента Термоксид-3А. По химическому составу представляет собой обводненный фосфат циркония, содержащий до 35 - 40 масс % воды. Атомное отношение X=P/Zr может изменятся в пределах от 1,2 до 2,0. По внешнему виду представляет собой стеклообразные гранулы сферической формы белого цвета, размером 0,4 - 1,0 мм, имеющие высокую механическую прочность.

Таблица 1

Физико-химические свойства сорбента Термоксид-3А

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Стеклообразные гранулы, близкие к сферической форме
2. Солевая форма	Водородная, натриевая
3. Химический состав, масс %:	
- содержание ZrO_2	26,0-31,0
- содержание P_2O_5	26,0-32,0
- содержание модификатора:	
- Na	3-4
- содержание воды	остальное
4. Влажность, масс %	35-40
5. Размер гранул, мм	0,4-1,0
6. Содержание рабочей фракции, масс.%	не менее 98
7. Насыпная плотность, кг/см^3	1,0-1,1
8. Механическая прочность, МПа	не менее 5
9. Статическая обменная емкость по щелочным металлам при pH=7,0, моль/кг	1,3-1,8

Термоксид-3 представляет собой неорганический полимерный материал с аморфной структурой, гидроксид циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$, обладающий повышенной селективностью к многозарядным анионам (кремния, мышьяка, молибдена, хрома, селена, фосфора и др.), а также к радионуклидам стронция в слабощелочной области pH 8,5 - 12. Физико-химическим свойства сорбента представлены в таблице 2. Применяется для очистки водных сред от многозарядных анионов (фосфатов, арсенатов, молибдатов, хроматов, и др), бора, фтора, кремния, мышьяка, активного хлора, органических примесей.

Таблица 2

Физико-химические свойства сорбента Термоксид-3

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Стеклообразные гранулы, близкие к сферической форме
2. Химический состав, масс %:	
- содержание ZrO_2	40-50
- содержание воды	остальное
3. Влажность, масс %	40-50
4. Размер гранул, мм	0,4-1,0
5. Содержание рабочей фракции, масс %	не менее 98
6. Насыпная плотность, кг/дм^3	1,0-1,1
7. Механическая прочность, МПа	не менее 5

Термоксид-35 представляет собой смешанный кристаллический гексацианоферрат (ферроцианид) никеля, распределенный на неорганическом носителе - гидроксиде циркония. Сорбент Термоксид-35 обладает повышенной селективностью к радионуклидам цезия. Основное назначение сорбента - селективная очистка технологических вод на АЭС и водных сред с различной степенью минерализации от радионуклидов цезия. Физико-химическим свойства сорбента представлены в таблице 3.

Сорбент Термоксид-35 применяется для очистки ЖРО и технологических вод от Cs в широком диапазоне солесодержания и pH от 4 - 11,5, а также для ликвидации последствий аварийных ситуаций.

Таблица 3

Физико-химические свойства сорбента Термоксид-35

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	гранулы светло или темно-зеленого цвета сферической формы
2. Химический состав, масс%: диоксид циркония вода смешанный гексацианоферрат никеля	 32,0-35,0 37,0-40,0 25,0-31,0
3. Размер гранул, мм	0,4-1,0
4. Содержание рабочей фракции, масс%	не менее 97
5. Насыпная плотность, кг/дм^3	1,1-1,2
6. Коэффициент распределения цезия из имитатного (солесодержание ~280 г/л) раствора ЖРО АЭС, см^3/г	более $1 \cdot 10^4$
7. Практическая обменная емкость по цезию из 0,1 моль/л раствора CsCl на фоне 1 моль/л NaCl, моль/кг	0,45-0,55

Термоксид-3К представляет собой неорганический полимерный материал с аморфной структурой, полученный с использованием «золь-гель» метода в виде гранул сферической формы. По химическому составу представляет собой карбонатсодержащий гидроксид циркония. Предназначен для очистки растворов и водных сред от катионов двухвалентных металлов в слабощелочной и щелочной области, преимущественно радионуклидов стронция в области pH = 8,5 - 11. Физико-химические свойства сорбента представлены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-химические свойства сорбента Термоксид-3К

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Стеклообразные гранулы, близкие к сферической форме
2. Химический состав, мас.%	
- содержание ZrO_2	38,0-43,0
- содержание CO_2	6,0-7,5
- содержание воды	остальное
3. Влажность, масс.%	40-50
4. Размер гранул, мм	0,4-1,0
5. Содержание рабочей фракции, масс.%	не менее 98
6. Насыпная плотность, кг/дм^3	0,95-1,05
7. Механическая прочность, МПа	не менее 5

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ

- Высокая химическая, термическая и радиационная стойкость;
- Сорбенты одинаково эффективно работают при t от +5 до +100 ^oC;
- Обладают радиационной стойкостью - не менее 100 МГр;
- Высокая селективность по отношению к радионуклидам, токсичным и тяжелым металлам и другим загрязнениям;
- Низкое гидродинамическое сопротивление насыпных слоев;
- Не растворимы в воде и водных растворах;
- Работают в динамическом режиме;
- Высокая механическая прочность гранул и устойчивость к истиранию;
- Сорбенты не токсичны, не пожароопасные, что обусловлено их химическим составом и структурой.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ:

Высота загрузки насыпного фильтра сорбентом – не менее 0,8 м и не более 2,0 м. Отношение диаметра фильтра к его высоте – 1/4.
Насыпная плотность для сорбентов составляет от 0,95 - 1,2 кг/дм^3
Линейная скорость фильтрации водных сред: Min – 4 - 6 м/ч; Max - 20 м/ч.
Время контакта сорбента с водной средой – не менее 10 мин.
Объемная скорость фильтрации 10 - 30 колоночных объемов в час (час-1).
Один колоночный объем равен объему загруженного сорбента (час-1),

$v = V_в / V_c$, где Vв - объем воды, пропущенный за 1 час (л/час);
Vс - объем сорбента (л).

Например, через 1 л сорбента следует пропускать воду со скоростью 20 - 30 л/час.

Сорбент «Термоксид-3А» после исчерпания емкости может быть отрегенерирован раствором соляной кислоты с последующим переводом в натриевую форму раствором щелочи или соды и отмывкой обессоленной водой.

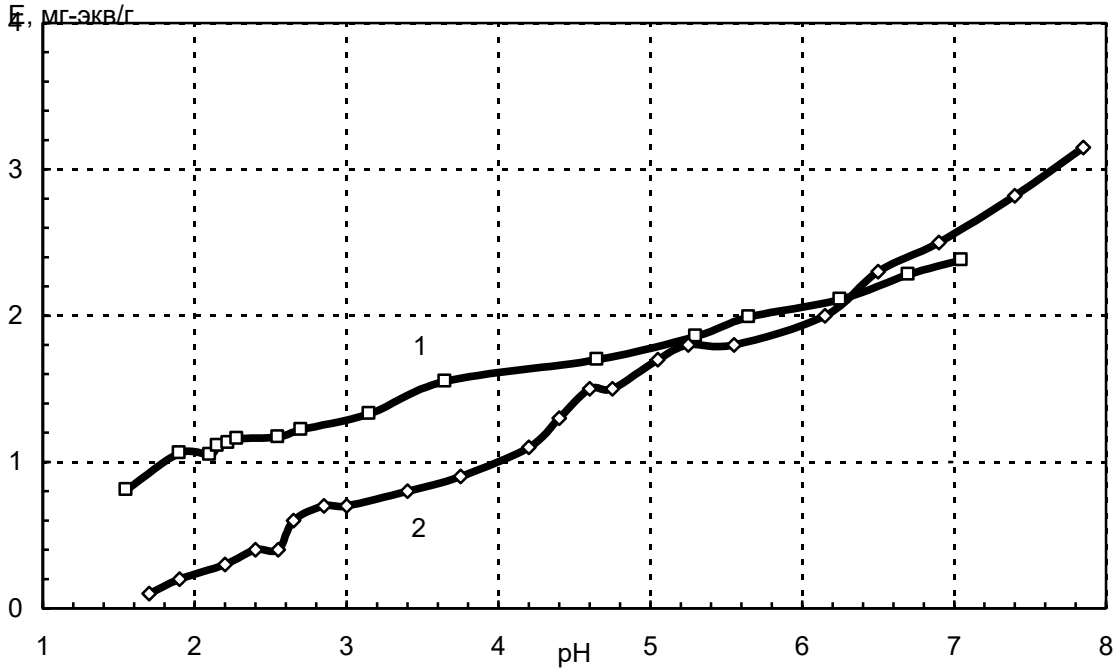
Методические рекомендации испытаний сорбентов марки «Термоксид» в производственной лаборатории:
1. В колонку объемом 25 см³ и диаметром 12 - 15 мм, помещают 10 - 15 см³ сорбента
2. Проводят прямоточную промывку 150 - 200 см дистиллированной водой
3. Проводят испытания на водных растворах
4. Скорость фильтрации - самотеком (средняя скорость - 0,4 л/ч)

При хранении и эксплуатации необходимо предотвращать высыхание сорбентов, которое оказывает отрицательное влияние на прочностные свойства и сорбционно-кинетические характеристики. Хранится сорбент при температуре от +5 до + 40 ºС в герметично закрытой таре (с целью недопущения высыхания). Гарантийный срок хранения составляет 36 месяцев.
Сорбенты поставляется в пластиковой таре ёмкостью от 1 до 51 литра.
На все сорбенты получены Паспорта безопасности химической продукции в соответствии с ГОСТ 30333-2007 и Экспертные заключения Роспотребнадзора.

СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3А

На рис. 1 приведены кривые титрования Термоксид-3А (X=2,0) по катионам щелочных металлов. Емкость катионообменника зависит от природы катиона и увеличивается с повышением pH, достигая в нейтральных средах величины 2,5 - 3,0 мг экв/г.

Кривые титрования Термоксид-3А по катионам щелочных металлов



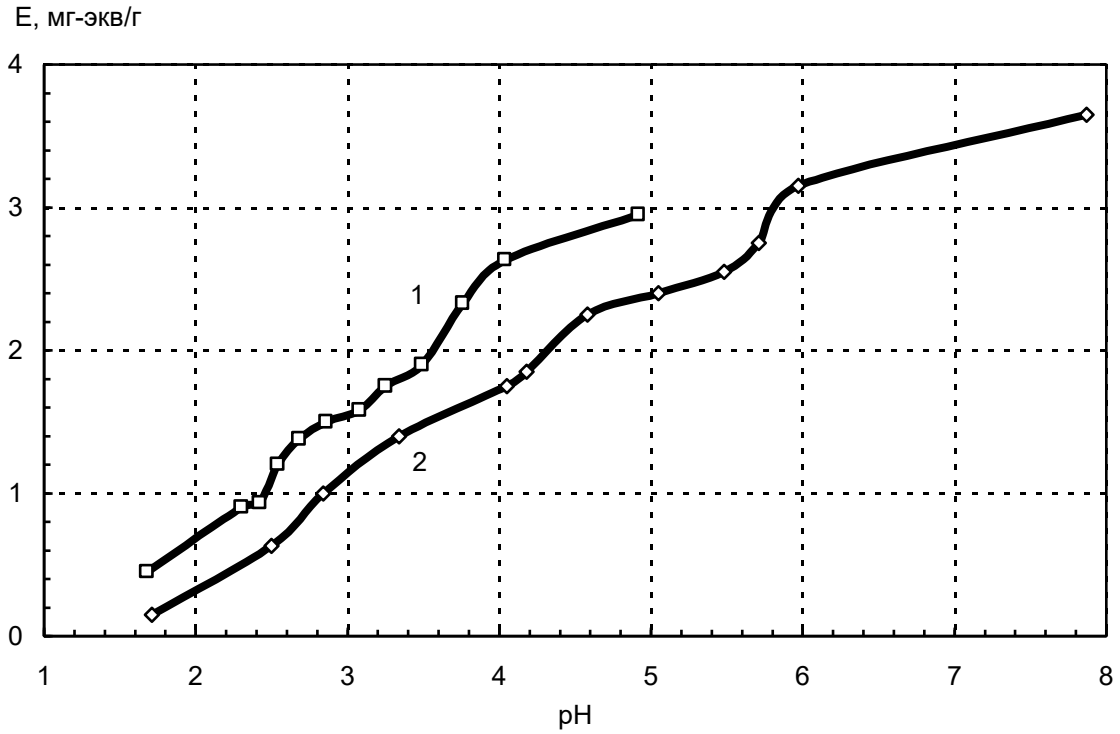
1 - Cs^+, 2 - Na^+. E - емкость, мг-экв/г

Рис. 1.

К ОГЛАВЛЕНИЮ

На рис. 2 приведены кривые титрования сорбента Термоксид-3А (Х=2,0) по катионам щелочноземельных металлов. Емкость сорбента увеличивается с повышением pH, достигая в нейтральных средах значений 3,0 - 3,5 мг-экв/г.
Процесс поглощения поливалентных катионов на фосфате циркония в дополнение к чисто ионному обмену носит более сложный характер и сопровождается хемосорбционным взаимодействием с образованием на поверхности катионообменника труднорастворимого соединения из поглощенного катиона и фосфатных групп матрицы.

Кривые титрования Термоксид-3А по катионам щелочноземельных металлов



1 - Mg^{2+}, 2 - Ca^{2+}. E - емкость, мг-экв/г
Рис. 2.

К ОГЛАВЛЕНИЮ

Для характеристики сорбционно-селективных свойств сорбента Термоксид-3А (X=2,0) были сняты выходные кривые сорбции поливалентных катионов Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и радионуклида ^{137}Cs из воды. Исходная вода для исследования имела следующий химический состав по основным примесям, представленным в таблице 5.

Таблица 5

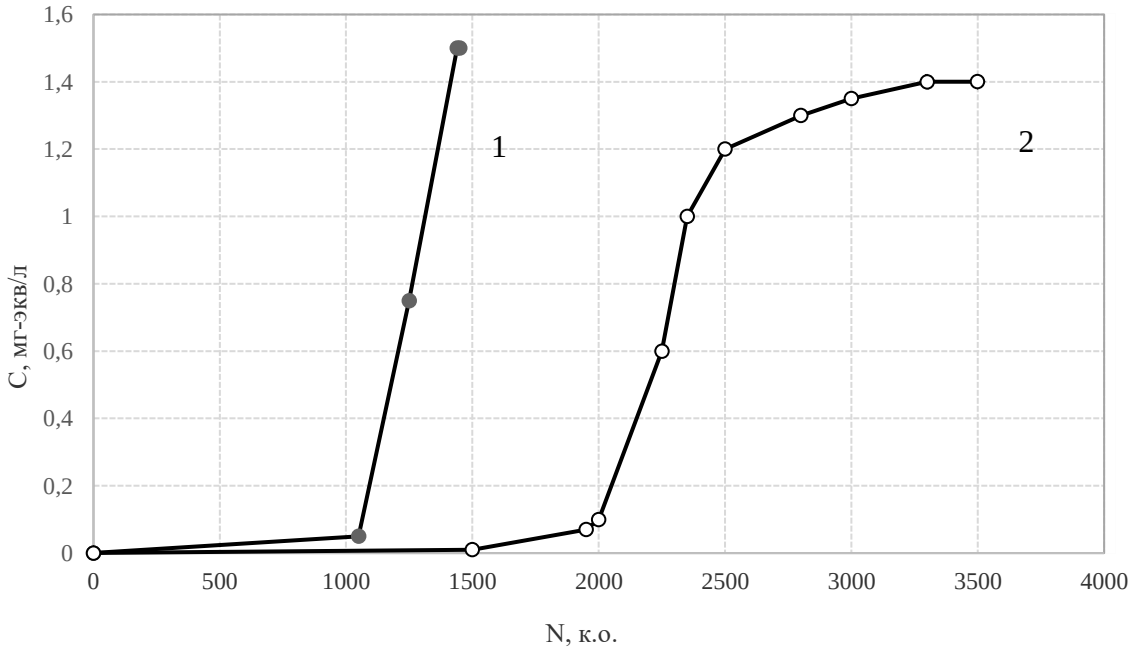
Химический состав исходной воды

№	Показатель	Значение показателя
1.	pH	6,7-7,0
2.	Щелочность, мг-экв/л	1,35-1,5
3.	Перманганатная окисляемость, мг O_2/л	0,95-1,1
4.	Сухой остаток, мг/л	114-125
5.	Концентрация примесей, мг/л:	
5.1.	Ca^{2+}	18-24
5.2.	Mg^{2+}	7-11
5.3.	Na^{+}	15-20
5.4.	K^{+}	42-50
5.5.	Fe	0,15-0,20
5.6.	Cu	0,005-0,006
5.7.	SO_4^{2-}	15-20
5.8.	Cl^{-}	1,5-2,5

В исходную воду вводили поливалентные катионы в виде соли хлорида металла (для свинца- азотнокислую соль) до определенной концентрации и затем фильтровали ее через насыпной слой сорбента с объемной скоростью 20 - 30 колоночных объемов в час в направлении сверху - вниз. Периодически в исходном растворе и фильтрате определяли содержание металлов по стандартным методикам. В случае необходимости в исходную воду вводили соли жесткости и другие примеси.

На рис. 2.1 приведена выходная кривая сорбции солей жесткости из исходной воды на данном ионообменном материале в Na-форме (кривая 2) при объемной скорости фильтрации 30 ч-1. Исходная вода имела следующий химический состав:
pH 6,7 - 7,2; Щелочность 1,20 - 1,38 мэкв/дм^3
Перманганатная окисляемость 0,96 - 1,10 мг/дм^3
Сухой остаток 110 - 116 мг/дм^3; Прокаленный остаток 70 - 75 мг/дм^3
Общая жесткость 1,50 - 1,52 мэкв/дм^3; Калий 40 - 45 мг/дм^3; Натрий 15 - 20 мг/дм^3;
Железо 0.11 - 0,13 мг/дм^3; Сульфат-ионы 15,0 - 15,6 мг/дм^3; Хлорид-ионы 1,3 - 1,6 мг/дм^3

Выходные кривые сорбции солей жесткости из исходной воды на сорбент Термоксид-3А
С, мг-экв/дм^3

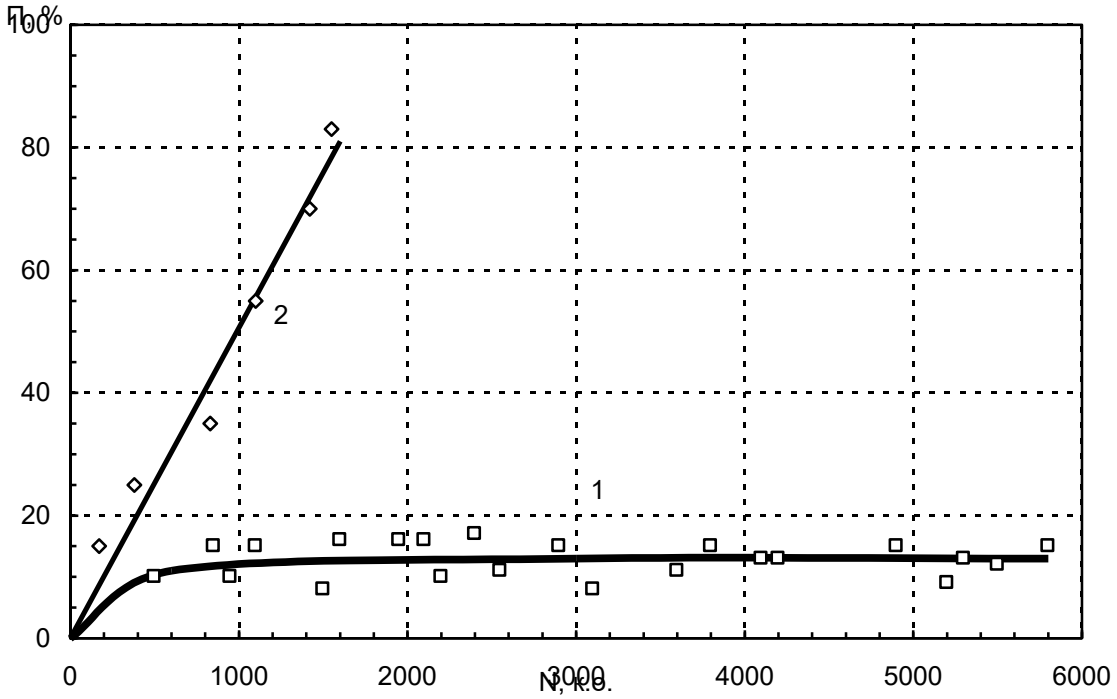


Катионообменник: 1 - КУ-2-8чс; 2 - Термоксид-3А.
С - концентрация солей жесткости в фильтрате;
N - количество пропущенных колоночных объемов.
Рис. 2.1

Обменная емкость катионообменника Термоксид-3А до проскока (значение коэффициента очистки более 100) составляет величину 2,4 - 2,5 мэкв/см^3, а полная динамическая обменная емкость в данных условиях- 3,5 - 3,6 мэкв/см^3. Для сравнения на этом же рисунке приведена выходная кривая сорбции солей жесткости на органическом катионообменнике КУ-2-8чс в Na-форме (кривая 1) в таких же условиях, полная динамическая обменная емкость которого составила 1,8 - 1,9 мэкв/см^3.

На рис. 3 приведена выходная кривая сорбции Fe^{2+} из исходной воды. Стабилизацию двухвалентного состояния железа добивались введением в водный раствор гидроксиламина в количестве 150 мг/л. Исходная концентрация железа в воде составляла 2,6 мг/л, что почти в 10 раз превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) для питьевой воды. На оси ординат показан проскок $П=C_ф/C_o \cdot 100\%$, где $C_ф$- концентрация металла в фильтрате, C_o - его концентрация в исходной воде. На оси абсцисс показано количество пропущенных колоночных объемов N=W/V, где W- объем пропущенной воды, V- объем сорбента.

Выходные кривые сорбции Fe^{2+} из исходной воды на Термоксид-3А (1) и КУ-2 (2)



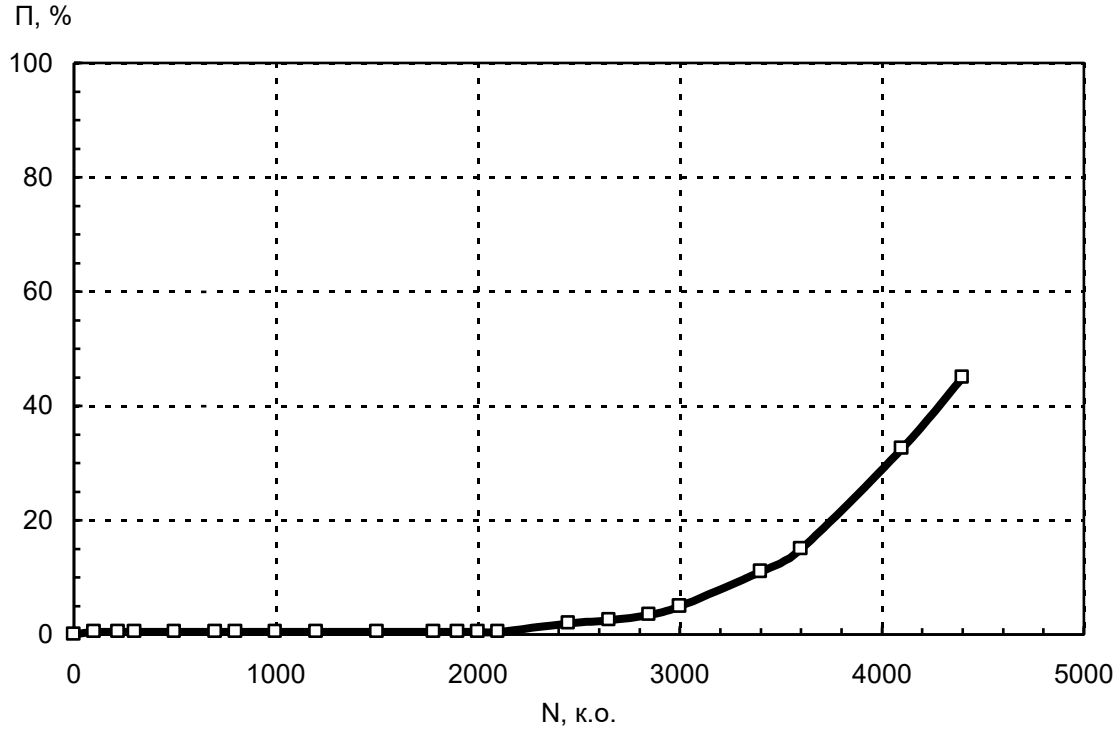
Концентрация в воде: Fe^{2+} - 2,6 мг/л;
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - 2,7 мг-экв/л;
Гидроксиламин - 150 мг/л.
Скорость фильтрации - 30 $ч^{-1}$.

Рис. 3.

Как видно из рисунка, на протяжении всего времени эксперимента при пропускании 6000 колоночных объемов наблюдалась эффективная очистка воды от железа, средний коэффициент очистки составил величину около 10 и ресурс загрузки далеко не исчерпан. Визуально видно образование гидроокиси железа в верхнем слое сорбента, т.е. наблюдается случай усиления гидролиза с образованием фазы сорбата в слое ионообменника.

На рис. 3 для сравнения приведена выходная кривая сорбции Fe^{2+} на сильнокислотном катионите КУ-2 в аналогичных условиях. Для этого катионообменника наблюдается быстрый проскок и выход на насыщение. Из приведенных на рисунке сравнительных данных преимущество селективного сорбента выглядит достаточно убедительно.

Выходная кривая сорбции Cu^{2+} из исходной воды на Термоксид-3А

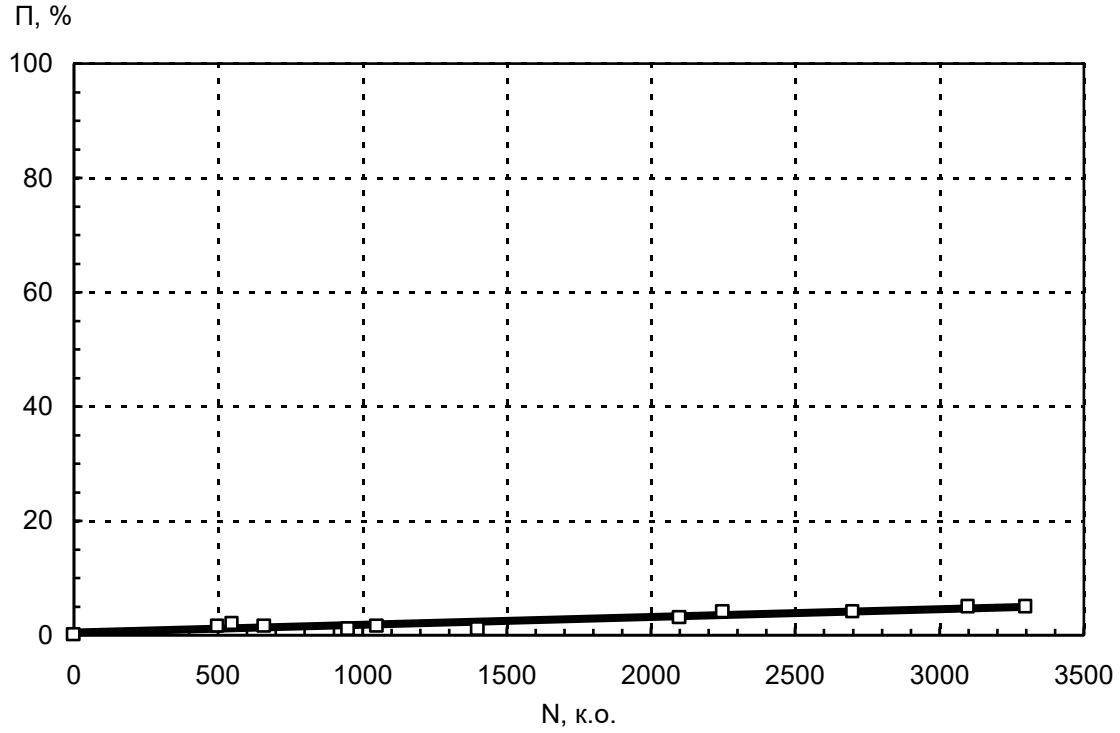


Концентрация в воде: Cu^{2+} - 4 мг/л;
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - 1,7 мг-экв/л.
Скорость фильтрации - 20 $ч^{-1}$.
Рис. 4.

На рис. 4 приведена выходная кривая сорбции Cu^{2+} из исходной воды. Концентрация меди в исходной воде составляла 4 мг/л, что в 4 раза больше ее ПДК для питьевой воды. Несмотря на это, а также присутствие конкурирующих катионов (солей жесткости, натрия, калия), концентрация меди в фильтрате до 2000 колоночных объемов была ниже чувствительности применяемого метода анализа 0,01 мг/л, т.е. коэффициент очистки составил величину более 400. Даже после пропускания 3300 колоночных объемов эффективность очистки составила величину не менее 90%. Динамическая обменная емкость Термоксид-3А по меди составила величину 16 мг/г. При содержании меди в исходной воде, равному ПДК для питьевой воды или 1 мг/л, ресурс работы сорбента составит 16000 колоночных объемов или 16000 литров на 1 литр сорбента.

На рис. 5 показана выходная кривая сорбции меди при концентрации ее в воде 0,47 мг/л, т.е. ниже ПДК для питьевой воды. Содержание солей жесткости при проведении эксперимента увеличивали до 5 мг-экв/л, а также добавляли ион аммония в количестве 7,8 мг/л. Несмотря на высокую концентрацию конкурирующих макрокатионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{2+}, NH_4^+) наблюдается эффективная очистка исходной воды от меди селективным ионообменником. Даже после прохождения 3300 колоночных объемов эффективность очистки составила величину не ниже 95%.

Выходная кривая сорбции Cu^{2+} из исходной воды на Термоксид-3А



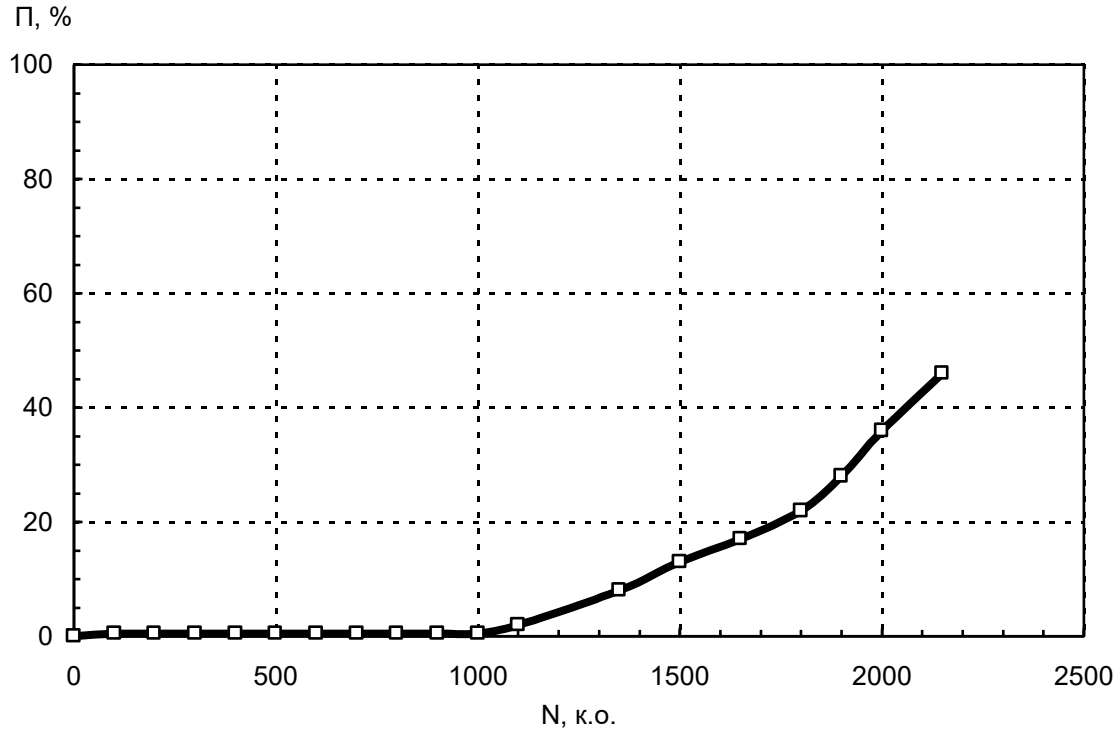
Концентрация в воде: Cu^{2+} - 0,47 мг/л;
Ca^{2+} - 3,3 мг-экв/л;
Mg^{2+} - 1,7 мг-экв/л;
NH_4^+ - 7,8 мг/л.
Скорость фильтрации - 20 $ч^{-1}$.

Рис. 5.

К ОГЛАВЛЕНИЮ

На рис. 6 приведена выходная кривая сорбции марганца из исходной воды сорбентом Термоксид-3А. Исходная концентрация марганца в воде составляла 11 мг/л, что превышало в 110 раз его ПДК для питьевой воды (0,1 мг/л). Наблюдалась эффективная очистка исходной воды от Mn^{2+}. Содержание марганца в фильтрате при пропускании первых 1000 колоночных объемов было ниже чувствительности химического метода анализа 0,01 мг/л. Коэффициент очистки составил величину более 1000. Динамическая емкость Термоксид-3А по марганцу оказалась равной 11 мг/г. При содержании марганца в воде 1 мг/л (превышение ПДК в 10 раз для питьевой воды) ресурс работы сорбента составит 11000 колоночных объемов

Выходная кривая сорбции Mn^{2+} из исходной воды на Термоксид-3А

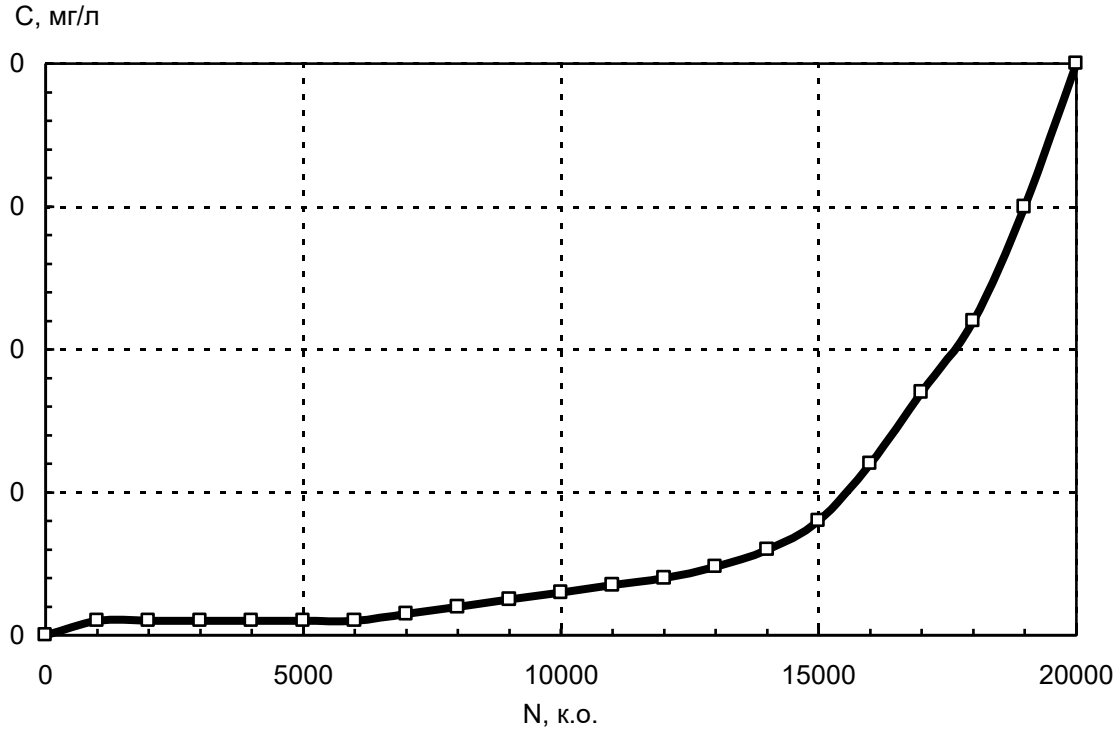


Концентрация в воде: Mn^{2+} - 11 мг/л;
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - 1,7 мг-экв/л.
Скорость фильтрации - 20 $ч^{-1}$.
Рис. 6.

Из представителей тяжелых металлов наиболее подробно на Термоксид-3А исследовано поведение свинца. Коэффициент распределения катионов Pb^{2+} из нейтральных растворов на данном сорбенте при его концентрации 20 мг/л составляет величину более 10^4, что указывает на очень высокую селективность катионообменника к данному виду примесей. Катионы натрия практически не оказывают конкурирующего влияния на поглощение свинца до их содержания 1 моль/л.

Выходная кривая сорбции Pb^{2+} из исходной воды при его концентрации 10 мг/л, что в 330 раз превышает его ПДК для питьевой воды (0,03 мг/л), приведена на рис. 7. До 6000 колоночных объемов коэффициент очистки по свинцу составил величину более 1000. Проскок свинца, равный ПДК для питьевой воды, достигался после пропускания через колонку 15000 колоночных объемов воды.

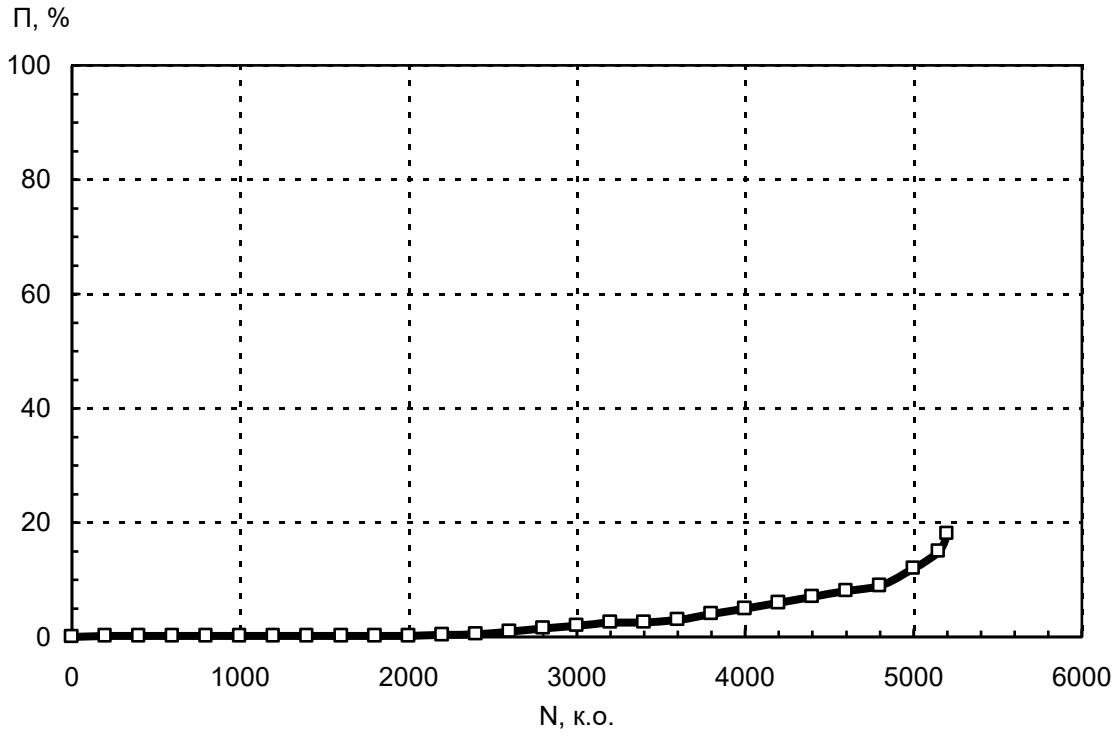
Выходная кривая сорбции Pb^{2+} из исходной воды на Термоксид-3А



Концентрация Pb^{2+} в исходном растворе - 10 мг/л;
С - концентрация Pb^{2+} в фильтрате.
Скорость фильтрации - 50 $ч^{-1}$.
Рис. 7.

Для некоторых регионов России, актуальной является проблема очистки водных сред от следовых количеств радионуклидов. На рис. 8 приведена выходная кривая сорбции на Термоксид-3А наиболее распространенного в водных средах радионуклида ^{137}Cs при объемной скорости фильтрации 30 $ч^{-1}$. Наблюдается эффективная очистка воды от радионуклида ^{137}Cs. Активность радионуклида ^{137}Cs при пропускании до 2000 колоночных объемов исходной воды была ниже чувствительности применяемого радиоспектроскопического метода анализа (1×10^3 Бк/л). Коэффициент очистки в этот период составил величину более 500. С дальнейшим увеличением количества пропущенных колоночных объемов имел место проскок, но даже после прохождения 5000 колоночных объемов эффективность очистки составляла не менее 90 %.

Выходная кривая сорбции радионуклида ^{137}Cs из исходной воды на Термоксид-3А

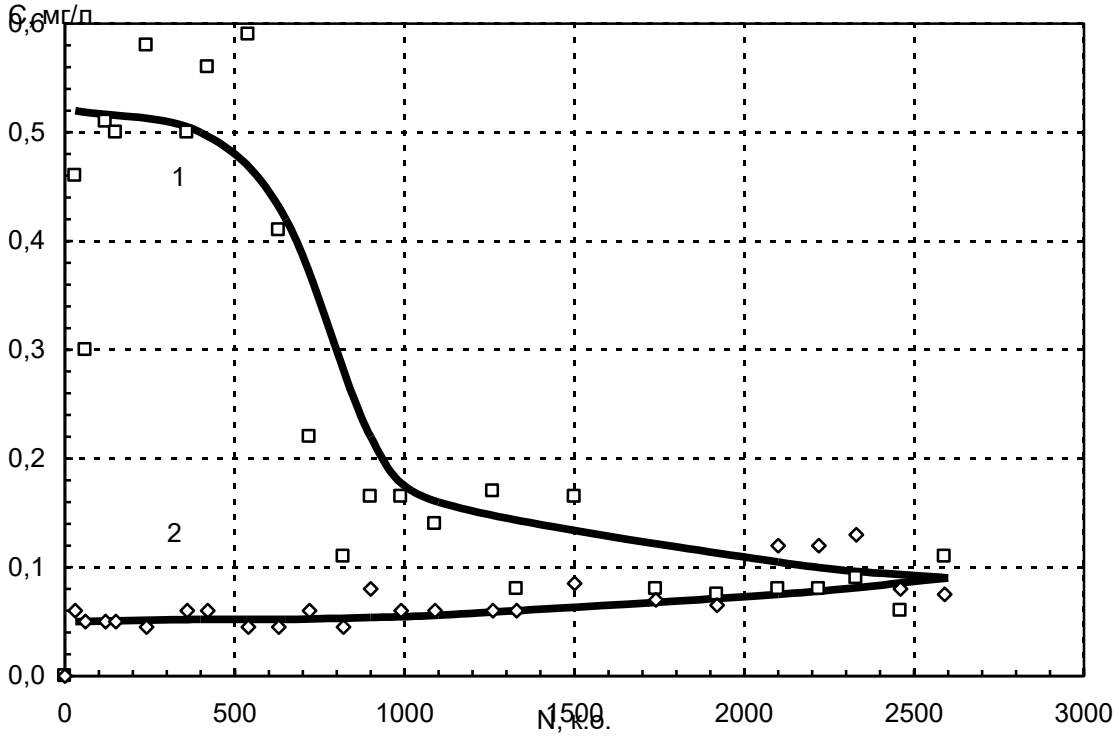


Концентрация в воде: активность ^{137}**Cs** - $4{,}8\times10^5$ Бк/л;
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ - 1,7 мг-экв/л.
Скорость фильтрации - 30 $ч^{-1}$.
Рис. 8.

Из изложенного следует, что Термоксид-3А можно рассматривать как “коллективный” сорбент по отношению к поливалентным металлам и радионуклидам из различных водных сред.
Помимо этого, Термоксид-3А выполняет функции стабилизации значения pH, умягчения воды, очистки воды от сероводорода, активного хлора и других примесей.

На рис. 9 приведена выходная кривая удаления активного хлора из исходной воды сорбентом Термоксид-3А. Исходное содержание активного хлора составляло 3,03 мг/л, в фильтрате- менее 0,1 мг/л, то есть наблюдалось практически полное удаление активного хлора. Эффективность работы во времени стабильная. Ресурс может быть большим, т.к. процесс носит каталитический характер. Для сравнения в аналогичных условиях испытывался активированный уголь марки АР-В. Для угля имеет место инкубационный начальный период, когда эффективность процесса разложения активного хлора существенно ниже, чем на Термоксид-3А. Однако после прохождения 2500 колоночных объемов эффективность разложения выравнивается.

Выходные кривые удаления активного хлора из исходной воды на активированном угле АР-В (1) и Термоксид-3А (2)

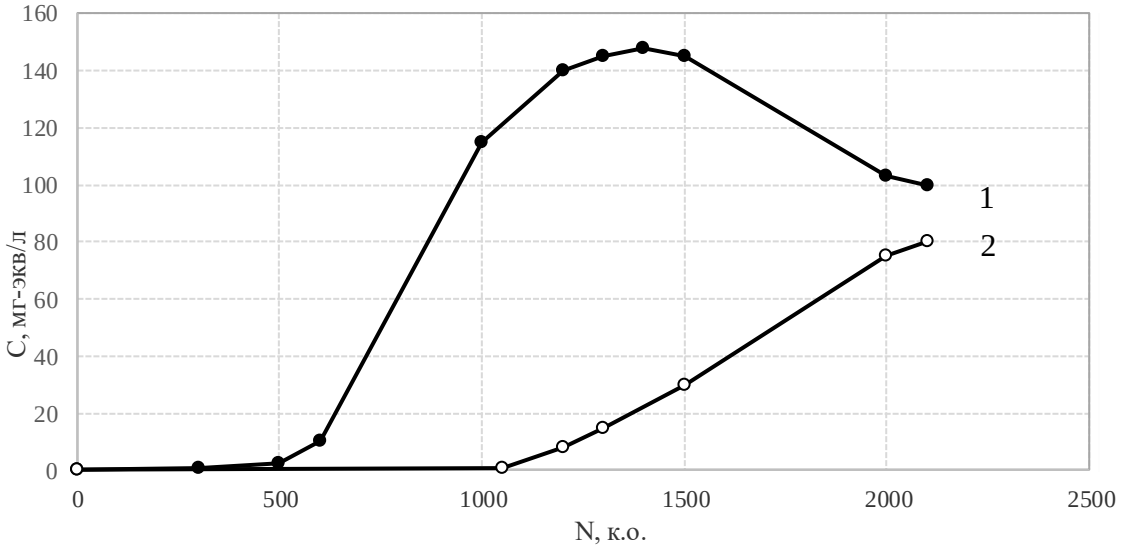


Концентрация активного хлора в исходной воде - 3,03 мг /л;
С - концентрация активного хлора в фильтрате.
Скорость фильтрации - 10 $ч^{-1}$.
Рис. 9.

К ОГЛАВЛЕНИЮ

На рис. 10 приведены выходные кривые сорбции по аммиаку и солям жесткости из исходной воды сорбентом Термоксид-3А.

Выходные кривые сорбции NH+4 аммиака из исходной воды на Термоксид-3А



Выходные кривые сорбции 1- NH и 2 - жесткости из исходной воды на Термоксид-3А
Концентрация в воде: NH^{+}_{4} - 11 мг/л;
Ca^{2+} + Mg^{2+} - 1,7 мг-экв/л.
Рис. 10.

Сорбция урана из технологических растворов на сорбенте Термоксид-3А

Сорбцию урана из технологических растворов экстракционного аффинажа урана - экстракционных рафинатов и аммиачных маточных растворов сорбентом, исследовали в диапазоне pH = 1,5 - 3,5, поскольку при значении pH < 1,5 превалирует процесс десорбции, а pH > 3,5 уран гидролизуется и выпадает в осадок.
Исследование процесса сорбции проводилось динамическим методом в соответствии с рекомендациями ГОСТ 20255.2-99. Расход раствора через колонку составлял ~ 70 колоночных объемов в час (ч-1), соотношение объемов очищаемой воды и сорбента в эксперименте - 500 ÷ 700 ÷ 1. Десорбцию урана проводили 1N раствором HNO3.
На основе полученных данных рассчитывали динамическую обменную емкость (ДОЕ) сорбента по урану и степень десорбции. Степень использования адсорбционной емкости слоя определяли из соотношения общей высоты слоя сорбента и высоты работающего слоя.
Динамическая обменная емкость сорбента Т-3А по урану из рафината составила 2,7 мг/г, степень десорбции - 92,2 %, степень использования

адсорбционной емкости слоя достигает 84 %.
Важным показателем адсорбционного процесса является возможность использования отработанного сорбента. Исследование динамических показателей сорбции урана на Т-3А при t = 25 ºС из аммиачного маточного раствора при pH = 3,5 и исходной CU = 15 мг/л в течение 5-х циклов показало, что эффективность работы системы очистки не ухудшилась.

СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3

Выходная кривая сорбции кремния из исходной воды на сорбенте Термоксид-3

pH=7,5; кремний -19 мг/л; щелочность - 3,9 мг-экв/л.

На рис. 11 приведена входная кривая сорбции кремния. Объемная скорость фильтрации 20 колоночных объемов в час ($ч^{-1}$). Емкость по кремнию составила приблизительно 22 мг Si/$см^3$ сорбента.

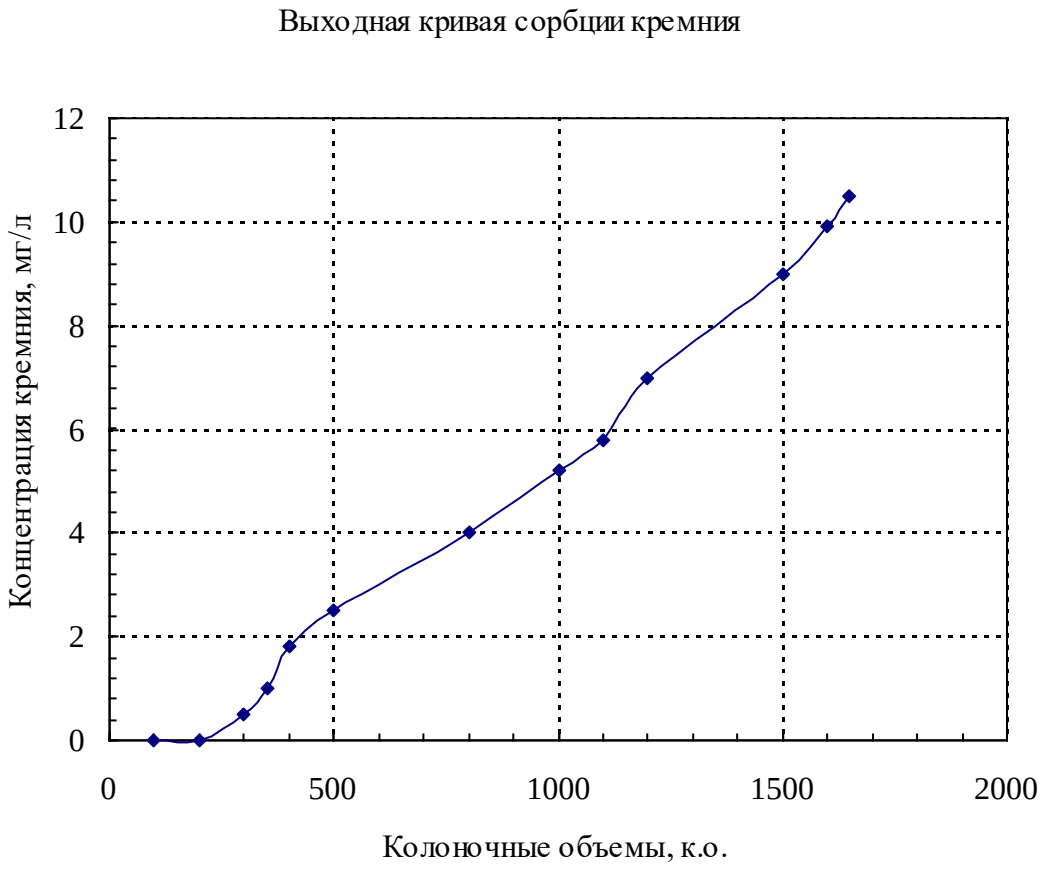


Рис. 11.

Выходная кривая сорбции кремния из исходной воды на сорбенте Термоксид-3, в зависимости от pH исходной воды.

pH = 7,5; кремний - 19 мг/л; щелочность - 3,9 мг-экв/л.

На рис. 12 приведена выходная кривая сорбции кремния. Объемная скорость фильтрации 20 колоночных объемов в час ($ч^{-1}$). В результате эксперимента исходную воду титровали раствором соляной кислоты до pH = 6,5 и pH = 6,0.

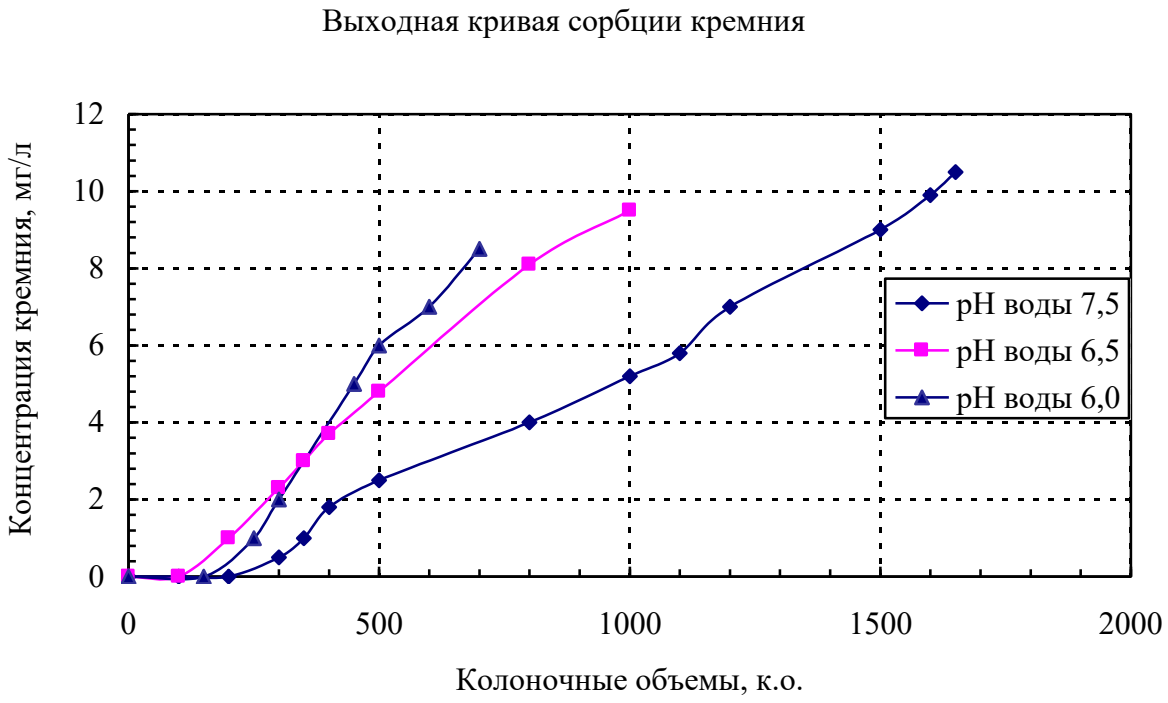


Рис. 12.

Емкость по кремнию увеличивается с увеличением значения pH исходной воды. Так же на сорбцию кремния оказывает влияние значение pH сорбента. Его необходимо поддерживать в пределах 7,0 - 8,0.

Ресурс зависит от: значения pH исходной воды, от химического состава воды. Наибольшей емкости по кремнию можно достигнуть при pH исходной воды более 7,4.
Ресурс работы сорбента составляет не менее 40 000 колоночных объемов (к.о.).

Термоксид-3 применяется для удаления бора из водных сред.

Его емкость составляет более 60 мг $B_2O_3/см^3$. Экспериментально доказано, что солесодержание до 90 $г/см^3$ не оказывает заметного влияния на поглощение бора сорбентом.

Термоксид-3 применяется для удаления мышьяка из водных сред.

Проведены испытания в динамическом режиме. Исходную воду с добавлением мышьяка As (V) (0,2 мг/дм^3) при pH = 7,5 пропускали порциями по 5000 см^3 (500 к.о.) со скоростью 6 - 10 к.о./ч. В растворе после сорбции определяли pH и концентрацию мышьяка. После прохождения раствора в количестве 11300 к.о. проскок не был достигнут, концентрация мышьяка в равновесном растворе оставалась на уровне ПДК 0,001 мг/дм^3.

Эффективность работы механической смеси сорбентов Термоксид-3А и Термоксид-3 по доочистке питьевой воды

Наименование показателя	Единица измерения	СанПин 2.1.4.1074-01	Значение в исходной воде	Значение в очищенной воде
1. Запах	баллы	<2,0	0	0
2. Цветность	градусы	<20,0	35,0	бесцветная
3. Мутность	мг/дм^3	<1,5	1,7	отсутствует
4. pH	единицы	6,0-9,0	7,2	6,5-7,2
5. Свободный	мг/дм^3	0,3-0,5	0,034	<0,005
6. Окисляемость	мг 0_2/дм^3	<5,0	4,64	2,0
7. Аммиак	мг/дм^3	<2,0	0,29	0,2
8. Общая	мг-экв/дм^3	<7,0	2,1	1,0
9. Сухой остаток	мг/дм^3	<1000,0	140,0	100,0
10. Железо	мг/дм^3	<0,3	0,43	0,1
11. Медь	мг/дм^3	<1,0	0,019	<0,01
12. Цинк	мг/дм^3	<5,0	0,11	<0,005
13. Молибден	мг/дм^3	<0,25	<0,25	<0,25
14. Ртуть	мг/дм^3	<0,0005	<0,0005	<0,0005
15. Мышьяк	мг/дм^3	<0,05	<0,05	<0,05
16. Свинец	мг/дм^3	<0,03	<0,03	<0,03
17. Алюминий	мг/дм^3	<0,5	0,099	0,01
18. Бор	мг/дм^3	<0,5	0,023	<0,01
19. Бериллий	мг/дм^3	<0,0002	$0,35 \times 10^{-4}$	$<0,35 \times 10^{-4}$
20. Марганец	мг/дм^3	<0,1	0,65	<0,05

Сорбенты «Термоксид-3» и «Термоксид-3А» успешно используются как в виде механической смеси в соотношении 1÷1, так и в отдельности для доочистки питьевой воды (до норм СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода»), природных и технологических водных сред в зависимости от состава исходной воды. После исчерпания емкости механическая смесь не подлежит регенерации. После взрыхляющей отмывки может восстанавливать ионообменные свойства.

СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-3К

Термоксид-3К успешно применяется для очистки водных сред от таких загрязнителей как Mn, Pb, Cd, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, As, также снижает жесткость воды.
Результаты исследований по очистке водных сред от примесей представлены в таблице 6.

Таблица 6

	Исходная концентрация, мг/дм^3	Концентрация после очистки, мг/дм^3	Количество степеней очистки
Марганец	от 1,01 до 10,1	от 0,0029 до 0,187	от 54 до 348
Свинец	от 0,3 до 3	<0,001	от 300 до 3000
Кадмий	от 0,01 до 0,099	<0,0005	от 20 до 200
Кобальт	от 1,02 до 10,2	от 0,001 до 0,0335	от 305 до 1020
Никель	от 1,01 до 10,1	<0,001	от 1010 до 10100
Медь	от 5,05 до 50,5	<0,001	от 5050 до 50500
Мышьяк	от 0,505 до 5,05	от 0,0027 до 0,0168	от 189 до 301
Цинк	от 50,35 до 503,5	от 0,0196 до 3,39	от 149 до 2571
Барий	от 1,01 до 10,06	0,001	от 1010 до 10100
Хром (VI)	от 0,505 до 5,05	от 0,452 до 4	-
Железо	от 2,98 до 29,8	от 2,38 до 5,88	до 5
Жесткость, мг-экв/дм^3	от 0,505 до 5,05	от 0,452 до 4	от 500 до 1400
Цветность, ^{o}цветности	от 2,98 до 29,8	от 2,38 до 5,88	-

Проведены исследования по определению коэффициента распределения ^{90}Sr стронция из раствора ЖРО, содержащего, г/л: H_3BO_3-100, $NaNO_3$-100, Na_2CO_3-10, NaCl-10, NaOH (тв.) ≈ 100 до pH=11,5 с удельной активностью по 90Sr стронцию 1,5*10^5 Бк/л.
По результатам исследований коэффициент распределения 90Sr стронция составил 1,1±0,2*10^4 мг/л.

СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ СОРБЕНТА ТЕРМОКСИД-35

Сорбент Термоксид-35 обладает исключительно высокой селективностью к радионуклидам цезия из засоленных растворов. Даже при заполнении емкости до 0,1 ммоль/г коэффициент распределения цезия в нейтральной области pH составляет величину более 10^4 $см^3/г$.

С увеличением pH коэффициент распределения возрастает и при pH=10 достигает величины $7 \cdot 10^5$ $см^3/г$ из раствора 2 моль/л NaCl. Практическая обменная емкость по цезию из 0,1 моль/л раствора CsCl на фоне 1 моль/л NaCl составляет 0,45 - 0,55 моль/кг.

По кинетическим характеристикам Термоксид-35 можно отнести к сорбентам с высокой скоростью обмена цезия. Сорбция цезия на сорбенте носит необратимый характер.