

АДСОРБЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЭЛЕКТРОАКТИВИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ

*Институт физики Национальной академии наук Азербайджанской республики,
пр. Г. Джавида, 33, АЗ–1143, г. Баку, Республика Азербайджан,
magerram-hasanov@rambler.ru*

Исследованы процессы очистки воды от радиоактивных веществ с применением природных сорбентов, подвергнутых воздействию электрических разрядов. Показано, что использование электрического разряда факельного типа значительно повышает эффективность адсорбционной очистки воды от радиоактивных веществ.

Введение

Во многих странах радиоактивные отходы, переработанные до установленных санитарной инспекцией допустимых уровней активности, сбрасываются непосредственно в реку, используемую как источник питьевой воды. Однако иногда эти отходы сбрасываются в реку без предварительной обработки. То есть в организм потребителей неочищенной воды ежедневно поступают радиоактивные изотопы. Типичный представитель природных цеолитов – бентонит в последнее время стали применять в практике очистки радиоактивных сточных вод. Используемые в процессах очистки радиоактивных питьевых и сточных вод природные минералы обладают рядом преимуществ перед полимерными ионообменниками. Они дешевые, широко распространены в природе, устойчивы к ионизирующим источникам и имеют большую селективность к таким наиболее токсичным изотопам, как цезий-137 и стронций-90 [1–4]. В настоящее время природные сорбенты и их различные модифицированные и обогащенные формы широко применяются в процессах дезактивации питьевых и сточных вод и вытесняют синтетические ионообменники.

Адсорбционные процессы очистки воды очень развиты в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления ими в ходе проведения технологических операций. Одним из таких средств является воздействие на протекание адсорбционного процесса электрических разрядов. Эффективность последнего определяется не только возможностью управления, но и другими вмешательствами, которыми обладает электрический разряд: прямым воздействием на протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью [5–8].

Методика эксперимента

В представленной работе очистку воды осуществляли с помощью адсорбционного способа и одновременно воздействуя электрическими разрядами.

Адсорбентом служила монтмориллонитсодержащая бентонитовая глина. Большие ее запасы на территории Азербайджанской республики и возможность разработки этого материала открытым способом делают экономически целесообразным его использование во многих технологических процессах, в том числе при очистке природных и сточных вод.

Бентонитовая глина природного происхождения представляет собой новый и уникальный вид минерального сырья. Рациональное ее использование в народном хозяйстве может дать большой экономический эффект, внести весомый вклад в научно-технический прогресс.

Экономическими расчетами установлено, что разработка месторождений бентонитовой глины (с последующим выделением монофракций) обходится в 20 раз дешевле производства синтетических цеолитов, а добыча из мономинеральных залежей (подобно азербайджанским) – приблизительно в 100 раз. Последний фактор, а также удовлетворительные адсорбционные свойства этой глины стимулировали ее применение в технологических процессах по очистке сточных вод.

В экспериментах бентонит предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при температуре $T=200^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Принципиальная электрическая схема обработки материалов электрическим разрядом факельного типа представлена на рис. 1.

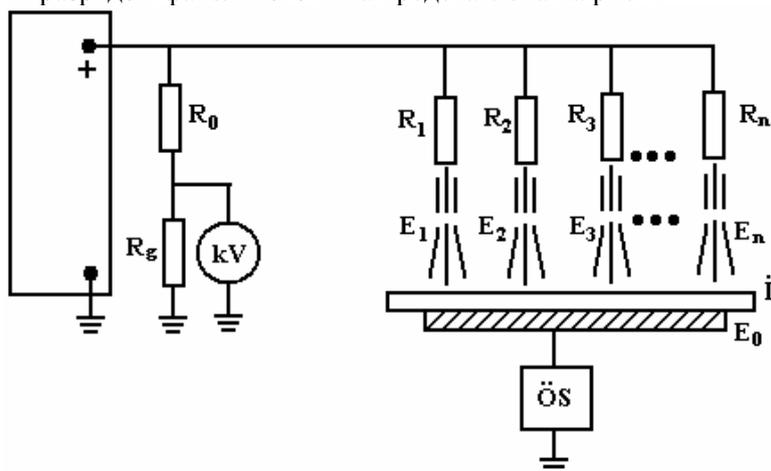


Рис.1. Принципиальная электрическая схема

Предварительная электроразрядная обработка адсорбентов проводилась в следующем режиме: величина приложенного напряжения 30 кВ, средний ток 120 мкА, время обработки $\tau=30$ минут.

На рис. 2 представлена технологическая схема установки для очистки вод.

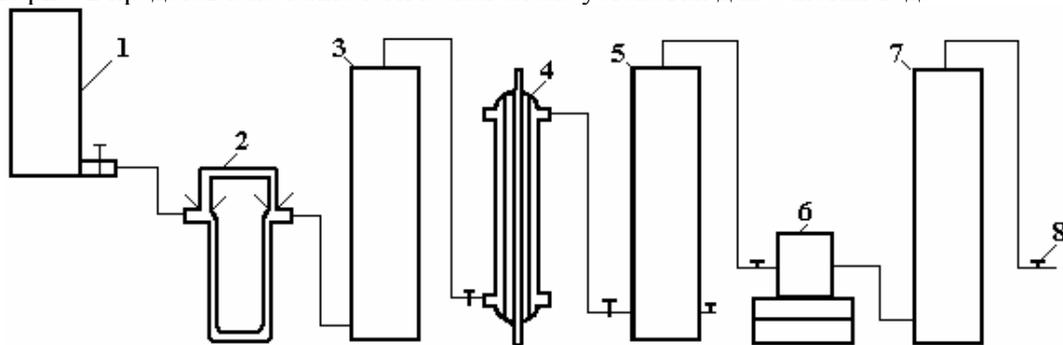


Рис.2. Технологическая установка для очистки воды:

1 – объем для воды, 2 – реометр, 3 – отстойник, 4 – озонатор, 5 – цеолитовая колонка, 6 – насос, 7 – отстойник, 8 – вентили

Результаты адсорбционной очистки воды природным бентонитом после его предварительной электрообработки приведены в табл. 1.

Образец № 1 представляет исходную воду, № 2 – очищенную с использованием бентонита, образец № 3 – очищенную воду с использованием бентонита, предварительно подвергнутого воздействию электрического разряда факельного вида.

Таблица 1. Результаты химического анализа проб воды

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, мг/л	№ 1	№ 2	№ 3
Hg	0,80	0,50	0,1
Cr	40,0	20	0,05
Co	0,65	0,4	0,1
Zn	125	70	2,2
Sr	900	500	50
Te	1,80	1	0,5
Ba	175	140	95,2
Ce	4,1	3,0	0,9
Fe	650	300	0,5
Mn	45	35,5	0,5

Из таблицы видно, что бентонит, подвергнутый предварительной электроразрядной обработке, позволяет получить устойчивый эффект, и количество примесей в очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной.

Результаты показывают, что воздействие электрического разряда на адсорбент значительно повышает его адсорбционную способность и тем самым способствует повышению эффективности очистки воды.

Таким образом, установлено, что воздействие электрических разрядов на адсорбент интенсифицирует процессы адсорбции радиоактивных примесей из воды твердыми адсорбентами – повышаются избирательность бентонита и его максимальная адсорбционная способность.

Результаты и их обсуждение

Для решения задачи интенсификации сорбционных процессов с помощью электрических разрядов необходимо изучение механизма изменений в природных адсорбентах, подвергшихся электрическим воздействиям.

Нами было выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных адсорбентов под влиянием электрического разряда является образование в них заряженного состояния. Это в свою очередь непосредственно связано со структурой адсорбента.

Для выявления механизма воздействия электрических разрядов на природные адсорбенты (бентонитовую глину) использовался метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [9, 10].

На рис. 3 представлена установка для электризации образцов. Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегирующий прибор, одновременно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

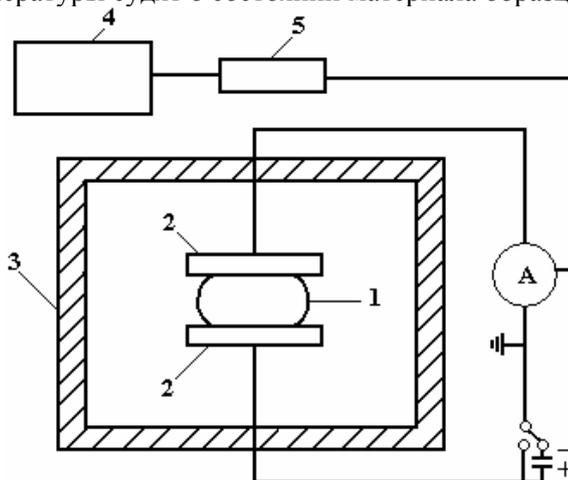


Рис. 3. Установка для электризации образца:

1 – образец, 2 – электроды, 3 – термостат, 4 – регулятор температуры, 5 – двухкоординатный самописец

Эксперимент осуществлялся путем нагрева образца (от комнатной температуры до 450 °С) с постоянной скоростью 2 °/мин. И одновременно проводилась запись кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством.

С целью выяснения структурных изменений образцы бентонитовой глины, обработанные электрическими воздействиями, были подвергнуты рентгенографическому анализу. На дифрактометре ДРОН-3 с никелевым фильтром $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

В качестве образца служила природная бентонитовая глина. Эта глина является полиминеральной высокодисперсной системой со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах: 48–56% SiO₂; 11–22% Al₂O₃; 3–7% Fe₂O₃; 1–4% CaO; 4–9 % MgO; 12–24% H₂O; примеси оксидов щелочных и других металлов.

Бентонитовая глина измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток цилиндрической или сферической формы. С учетом вяжущей способности глины геометрические формы изготавливаются без связующего. Установлено, что под влиянием высоких температур и дав-

лений порошок бентонитовой глины может прессоваться в таблетки, которые после прокалки обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Таблица 2. Результаты рентгенографического анализа монтмориллонитсодержащей (бентонитовой) глины

До зарядки		После зарядки	
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
~14	100	14,68	100
13,80	5	13,81	11
9,02	1	9,07	2
7,41	3	7,42	8
4,46	20	4,46	30
4,25	9	4,25	15
4,02	27	4,07	55
3,84	1	3,84	1
3,64	2	3,64	2
3,44	1	3,18	34
3,27	1	3,03	17
3,03	10	2,83	3
2,81	1	2,53	16
2,53	7	2,33	10

Известно, что диэлектрик никогда не бывает абсолютным изолятором, особенно при высоких температурах, когда появляются термически возбужденные носители. Поэтому перед каждым экспериментом адсорбент предварительно подвергался термовакuumной обработке (при $T=200^\circ\text{C}$) для устранения случайно возникших зарядов, которые могут значительно влиять на результаты экспериментов по ТСП.

Термовакuumная обработка каждый раз проводилась в строго идентичных условиях. Как показали многочисленные проверки, спектр ТСП для термически обработанной глины представляет собой прямую линию, совпадающую с нулевой. То есть при этих условиях поверхность бентонита является не заряженной, ток ТСП и суммарный заряд равны нулю. После этого образцы подвергались обработке электрическим разрядом факельного типа. Затем на поверхности таблетки бентонитовой глины с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды диаметром 5 мм, толщина напыленного слоя $\Delta = (4\div 5)$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Электрический газовый разряд факельного типа поддерживался при $U = 30$ кВ. На рис. 4 представлена типичная кривая тока ТСП в функции температуры для образцов бентонитовой глины, обработанным факельным разрядом при постоянном напряжении. Аналогичные кривые получены для образцов, поляризованных в электрическом поле, а также коронным и барьерным разрядами при постоянном напряжении. Воздействие на адсорбенты факельного разряда дает возможность выяснить факт образования в них заряда обоих знаков.

Перед началом каждого эксперимента образец закорачивался на время (5–10) с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСП.

Наличие двух высокотемпературных пиков (300°C , 430°C) свидетельствует о релаксации электрического заряда в образцах.

Площадь, заключенная под кривой тока ТСП в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце. Количество зарядов, соответствующих пикам, равно:

$$Q_1 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}, Q_2 = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}.$$

Из сравнения дифракционных картин (рис. 5, 6) и их расчетов (табл. 2) видно, что воздействие электрических разрядов существенно влияет на кристалличность бентонитовой глины, очищает адсорбент от нежелательных примесей. При этом облегчается процесс адсорбции молекул в меж-

слоевом пространстве в структуре монтмориллонита и тем самым повышаются адсорбционная способность и емкость адсорбента.

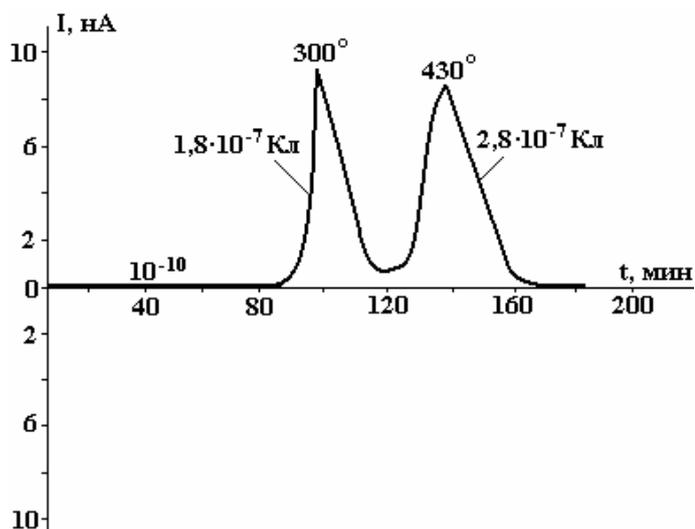


Рис. 4. Кривая термостимулированного тока

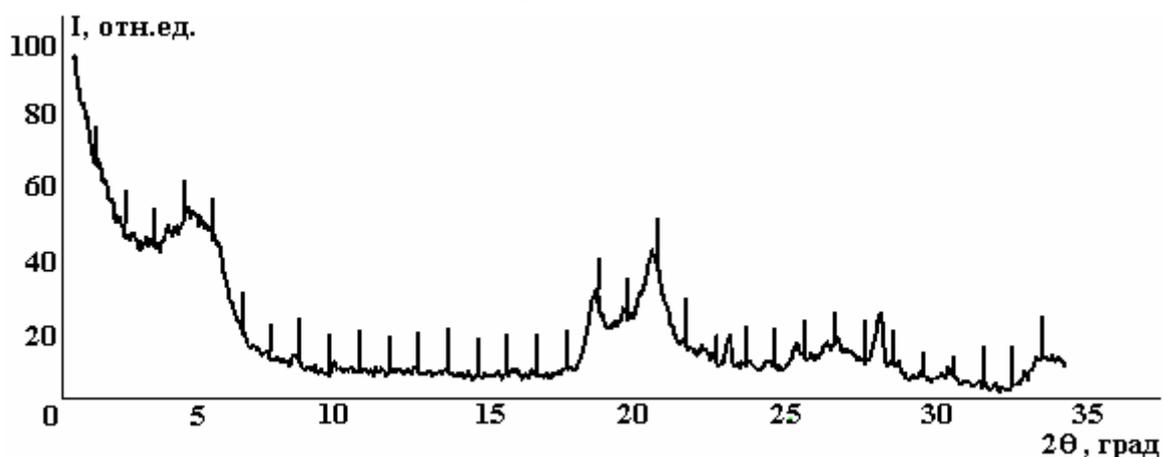


Рис.5. Дифрактограмма исходной бентонитовой глины

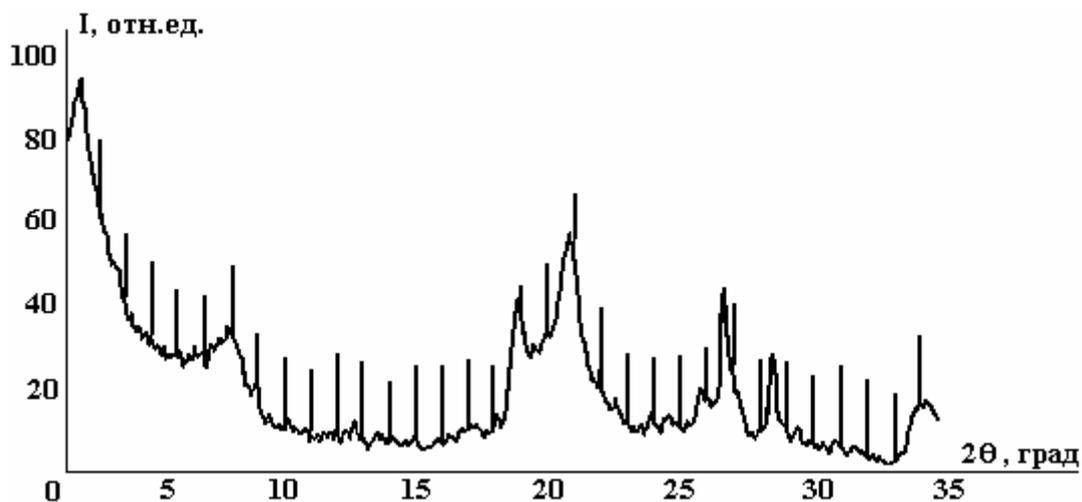


Рис. 6. Дифрактограмма электрообработанной бентонитовой глины

Заключение

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный адсорбент – бентонитовую глину приводит к появлению в

ней заряженного состояния и совершенствованию структуры минерала. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения бентонитовой глины в различных технологических процессах.

Приводится объяснение механизма улучшения адсорбционной способности бентонитовой глины по отношению к различным микроэлементам.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пушарев В.В., Егоров Ю.В., Хрусталеv В.Н.* Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотацией. М., 1969.
2. *Шведов В.П., Якушев М.Ф.* Использование электрофореза, электрокоагуляции и электрофлотации для очистки радиоактивных вод // *Радиохимия* 1970. Т.12. С. 871.
3. *Хоникевич А.А.* Очистка радиоактивно-загрязненных вод лабораторий и исследовательских ядерных реакторов. Изд. 3-е. М., 1974.
4. *Старик И.Е., Щебетковский В.И., Скульский И.А.* Адсорбция цезия, талия, серебра и стронция на фторопласте-4 и полиэтилене // *Радиохимия*. 1962. Т.4. С. 393.
5. *Гашимов А.М., Алиев В.А., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А.* Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод // *Физика и химия обработки материалов*. М., 2005. № 2. С. 86–87.
6. *Гашимов А.М., Гасанов М.А., Гурбанов К.Б.* Интенсификация сорбционной очистки нефтепродуктов с применением воздействий электрических разрядов // *Электронная обработка материалов*. 2001. № 4. С.44–46.
7. *Гасанов М.А.* Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом // *Проблемы энергетики*. 2004. № 3. С. 58-61.
8. *Гасанов М.А.* Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод полимерных предприятий // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 5. С. 109–113.
9. *Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А.* Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 4. С.84-86.
10. *Электреты* / Под.ред. Сеслера. М., 1983. С. 106–148.

Поступила 10.06.08

Summary

Processes of water clearing from radioactive substances with application of electrical discharge effect are investigated. It is shown that use of the electrical discharge of torch type considerably raises efficiency of adsorption clearing of water from radioactive substances. By method of thermostimulated relaxations it is revealed that accumulation of a surface and space charge takes place in the adsorbents. It is shown in the paper that the method of X-ray structural analysis is the tool allowing qualitatively to investigate the processes in the adsorbent structure.
