

Применение электродиализа с ионообменными мембранами для обессоливания и очистки малоактивных сбросных вод

Ф. В. РАУЗЕН, С. С. ДУДНИК, Э. И. ГУТИН

УДК 621.039.714:621.359.7

Приводятся результаты, полученные при исследовании возможности использования электродиализа для обработки низкоактивных сбросных вод. Показано, что электродиализ может быть применен для очистки до ПДК растворов, содержащих менее 100 мг/л солей, и для обессоливания более концентрированных растворов.

Если в сбросных водах содержится более 5 г/л солей, то рекомендуется процесс обессоливания с одновременным получением кислоты и щелочи, которые нужно использовать в производстве.

Метод электродиализа с ионообменными мембранами, успешно применяемый в настоящее время для получения питьевой воды [1, 2], может быть использован для обработки сбросных вод с низким уровнем радиоактивности. В зависимости от засоленности растворов использование метода электродиализа в технологических схемах обработки малоактивных сбросных вод может быть различным.

Очистка малосолевых сбросных вод до ПДК*

Различные сбросные воды очищались в электродиализаторе, в котором между мембранами камер обессоливания помещалась смесь ионитов (отношение объема катионита к объему

анионита составляло 1—3). На электроды, между которыми в чередующемся порядке располагались катионообменные и анионообменные мембраны, подавалось определенное напряжение от источника постоянного тока. Через камеры обессоливания пропускался поток очищаемого раствора, который анализировался на входе и выходе аппарата. Через соседние камеры (камеры концентрирования) пропускался раствор того же состава или отличающийся от него концентрацией солей. В табл. 1 приведены результаты очистки сбросных вод и модельных смесей, составленных из этих сбросных вод. Во всех случаях в исходном растворе содержалось меньше 1 г/л солей.

Из табл. 1 видно, что при такой обработке достигались высокие коэффициенты очистки. Вода имела низкую удельную электропроводность и по составу была близка к дистиллированной воде. Содержание радиоактивных изотопов в очищенной воде соответствовало ПДК. Такая же очистка достигается при фильтровании растворов через колонны, заполненные этими же ионитами [4]. Преимущество метода очистки растворов с помощью ионитов, помещенных в электродиализатор и находящихся

Очистка растворов в электродиализаторе (в камеры обессоливания помещены катионит КУ-2-Н⁺ и анионит ЭДЭ10П-ОН⁻)

Таблица 1

Характеристика раствора	Концентрация солей в исходном растворе, г/л	β-активность раствора, кюри/л		Удельная электропроводность очищенного раствора, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Коэффициенты	
		исходного	очищенного		обессоливания	очистки
Сбросные воды, поступающие на опытно-промышленную станцию	0,7	3,2·10 ⁻⁷	Менее 1·10 ⁻⁹	5·10 ⁻⁶	150	Более 100
Сбросные воды с внесенным Cs ¹³⁷	0,7	3,4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹⁰	5,4·10 ⁻⁶	150	1,7·10 ⁴
Модельный раствор, содержащий 0,4 г/л токсичных веществ и осколки деления	0,7	3,3·10 ⁻⁷	Менее 1·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻⁶	150	Более 3·10 ⁴
Вода из первичного контура экспериментального реактора	0,004	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁶	~2	2·10 ³
Водопроводная вода с добавлением контурной	0,2	1,4·10 ⁻⁶	2,7·10 ⁻¹⁰	2,4·10 ⁻⁵	100	5·10 ³

* ПДК — предельно допустимая концентрация радиоактивных изотопов в воде открытых водоемов и источников водоснабжения, установленная санитарными правилами [3].

в электрическом поле, перед обычным ионным обменом заключается в том, что отпадает необходимость в периодической регенерации ионитов.

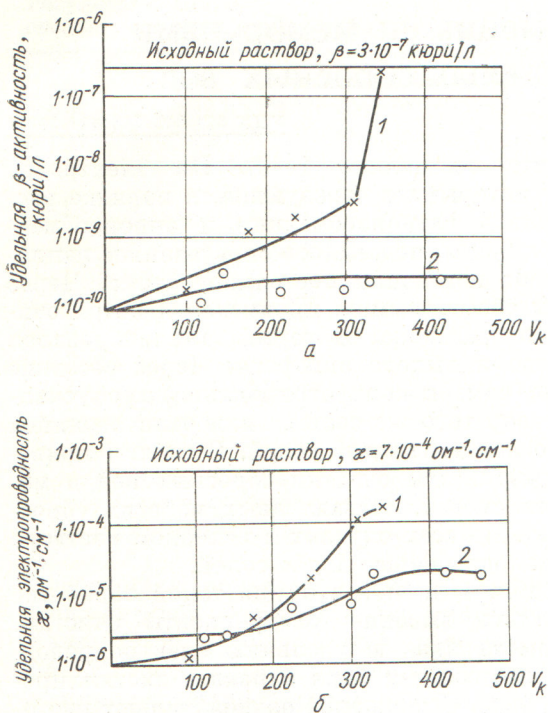


Рис. 1. Удельная β -активность (а) и удельная электропроводность (б) растворов, очищенных с помощью смеси ионитов в колонне и электродиализаторе (V_K — объем ионита):

1 — фильтрат колонки; 2 — фильтрат электродиализатора.

На рис. 1 сравниваются выходные кривые, полученные при фильтровании сбросной воды через колонну и электродиализатор, заполненные одинаковыми смолами. Из рисунка видно, что, когда через смесь ионитов в колонне был профильтрован раствор, объем которого в 300 раз превышал объем ионита, радиоактивность фильтрата сравнялась с радиоактивностью исходного раствора. При использовании ионитов, помещенных в электрическое поле, увеличения радиоактивности фильтрата не замечалось при длительной работе (на рисунке показаны результаты, полученные после фильтрования 500 колоночных объемов). Стабильность очистки от радиоактивных изотопов и обессоливания сбросных вод объясняется тем, что в электродиализаторе происходит непрерывная электролитическая регенерация ионитов и удаление продуктов регенерации через ионообменные мембраны в камеры концентрирования.

Очистка сбросных вод с помощью ионитов, помещенных в электродиализатор, была предложена в работе [5]. Отличие метода, исполь-

зованного нами, заключается в том, что в работе [5] очистка растворов осуществлялась без наложения электрического поля и только периодически для регенерации ионитов подавалось напряжение на электроды; при этом очистка растворов не проводилась.

Опыт работы на электродиализаторе с засыпкой ионитов между мембранами камеры обессоливания показал, что для хорошей очистки растворов, а также для полной и непрерывной электролитической регенерации ионитов необходимо соблюдать следующие условия:

1. На очистку должны направляться прозрачные растворы, не содержащие взвешенных частиц.

2. Очищаемый раствор должен протекать через камеры обессоливания с таким расходом, чтобы нагрузка на иониты не превышала трех:

$$H = \frac{Q}{V_K} \leq 3, \quad (1)$$

где Q — расход, л/ч; V_K — объем ионита, л.

3. Напряжение на электродах должно обеспечивать постоянный ток, превышающий в три раза ток, необходимый для удаления солей из раствора:

$$E \geq \frac{\Delta C V_K H F}{0,3 \cdot S} R_{яч}, \quad (2)$$

где ΔC — изменение концентрации раствора в камерах обессоливания, г-экв/л; F — число Фарадея, а·ч/г-экв; S — площадь мембраны, см²; $R_{яч}$ — омическое сопротивление ячейки, Ом·см².

4. Содержание солей в растворе, промывающем камеры концентрирования, должно быть меньше, чем в очищаемом. Скорости протекания растворов через оба типа камер могут различаться не более чем в два раза.

Требуемые условия проведения процесса очистки сбросных вод методом электродиализа приводят к следующему:

1. Использование этого метода ограничивается установками небольшой производительности. Например, для очистки 100 м³ сбросных вод в сутки потребуются электродиализатор, состоящий из 150 элементарных ячеек при площади мембран в 1 м².

2. Наряду с водой, очищенной по этому методу до ПДК, получается такой же объем раствора, загрязненного примесями, удаленными из сбросных вод.

3. Методом электродиализа с ионообменными мембранами и засыпкой ионитов в камеры обессоливания экономично очищать растворы, содержащие не более 50—100 мг/л солей.

Два последних положения требуют, чтобы электродиализ с засышкой ионитов в камеры обессоливания сочетался с электродиализом без засышки ионитов между мембранами.

Обессоливание сбросных вод перед их очисткой методом ионного обмена

Существующие аппараты для получения питьевой воды методом электродиализа могут без больших изменений использоваться для снижения содержания солей в радиоактивных сбросных водах перед очисткой их с помощью ионитов.

При повышенной концентрации солей в растворе (более 0,5 г/л) обессоливание и очистка его от радиоактивных изотопов ионитами затрудняется. Кроме того, при очистке таких растворов получается значительный объем регенерационных растворов и не достигается необходимое концентрирование отходов, отправляемых на захоронение. Снижение концен-

центра должен быть небольшим, иначе обессоливание раствора перед ионным обменом не приведет к увеличению коэффициента сжатия объемов.

Увеличение содержания солей в концентрате при электродиализе с ионообменными мембранами ограничивается двумя факторами: диффузией солей из камер концентрирования в камеры обессоливания и переносом воды из камер обессоливания в камеры концентрирования.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что с увеличением концентрации раствора, промывающего камеры концентрирования, уменьшается выход по току (за счет диффузии солей в камеры обессоливания) и растет перенос воды. Благодаря переносу воды при определенной длительности процесса перенос солей в концентрат компенсируется увеличением его объема и содержание солей в единице объема концентрата становится постоянным. В большинстве случаев метод

Зависимость выхода по току от содержания солей в растворе, промывающем камеры концентрирования

Таблица 2

Характеристика раствора в камерах концентрирования				Характеристика раствора в камерах обессоливания				Отношение исходных концентраций в камерах концентрирования и обессоливания	Отношение конечных концентраций в камерах концентрирования и обессоливания	Выход по току η, %
исходный		конечный		исходный		конечный				
С	А	С	А	С	А	С	А			
4,9	1,2	13,6	3,4	4,9	1,2	1,5	0,4	1	9	66
500	6,8	360	5,8	10	0,5	4,9	0,1	50	73	53
650	2,2	524,5	2,7	10	0,4	4,9	0,1	65	106	50
572	0	—	1,0	4,9	1,2	1,8	0,4	117	—	47

Примечание. Здесь С — концентрация раствора, г/л; А — радиоактивность, мккюри/л.

трации солей в растворах перед ионным обменом приводит к уменьшению относительного объема регенерационных растворов и увеличению коэффициента сжатия объемов*.

Если для обессоливания радиоактивных сбросных вод перед их очисткой с помощью ионитов применяется метод электродиализа, то наряду с раствором с пониженным содержанием солей получается раствор с повышенным содержанием. В практике обессоливания этот раствор называют «рассолом» (мы будем называть его концентратом). Он присоединяется к отходам, направляемым на захоронение. Объем кон-

* Коэффициент сжатия равен отношению объема очищенного раствора к объему отходов, отправляемых на захоронение.

Зависимость переноса воды от содержания солей в растворе, промывающем камеры концентрирования

Таблица 3

Средняя концентрация раствора концентрата, мг-экв/л	Средняя концентрация диализата, мг-экв/л	Разница средних концентраций, мг-экв/л	Перенос воды на пару мембран, л/ф
50	5,9	144,1	0,24
115,0	2,9	112,1	0,45
152,0	5,4	146,6	0,46
204,0	3,3	200,7	0,48
285,0	7,6	277,4	0,52
330,0	7,7	322,3	0,62

позволяет получить примерно 1 N растворы. После этого объем концентрата растет пропорционально росту объема очищенного раствора.

Наряду с обессоливанием растворов происходит их очистка от радиоактивных изотопов. Коэффициент очистки равен коэффициенту обессоливания или меньше его.

Таким образом, обессоливание сбросных вод методом электродиализа перед ионным обменом можно рассматривать как промежуточную операцию. Не сказываясь заметно на очистке воды от радиоактивных изотопов, электродиализ приводит к уменьшению объема получаемых отходов. Методом ионного обмена сбросные воды можно очищать, когда в исходном растворе содержится менее 1 г/л солей. Обессоливание перед ионным обменом позволяет очищать растворы с концентрацией солей 3—5 г/л. При большей засоленности объем концентрата получается значительным и процесс становится неэкономичным.

Обессоливание радиоактивных растворов, содержащих более 5 г/л солей

При обессоливании растворов, содержащих более 5 г/л солей, методом, описанным в предыдущем разделе, получается большой объем концентрата. Для обессоливания таких растворов был использован многокамерный аппарат, схема которого показана на рис. 2. В этом аппарате у каждого электрода с двух сторон располагаются одноименные мембраны.

В безэлектродных камерах содержание солей в растворе уменьшается. Ионы солей под действием напряжения мигрируют в соседние электродные камеры, где благодаря электродным реакциям образуется избыток гидроксид-ионов (у катода) и ионов водорода (у анода). Вместе с соответствующими ионами солей ионы воды образуют у катода щелочь, а у анода кислоту. Через электродные камеры пропускаются слабые растворы кислоты (через анодную) и щелочи (через катодную). Концентрация кислоты и щелочи в растворах, вытекающих из электродных камер, увеличивается и путем многократной циркуляции доводится до желаемой величины. Также достигается любая степень обессоливания раствора, протекающего через среднюю камеру.

Таким путем раствор подготавливается к очистке ионитами. При этом получают кислоту и щелочь, которым нужно найти при-

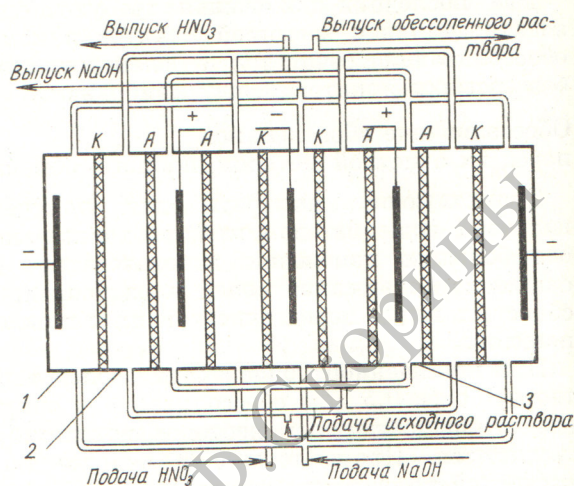


Рис. 2. Схема многокамерного электродиализатора с совмещенными электродными камерами:
1 — катодная камера; 2 — обессоливающая камера; 3 — анодная камера.

менение, что является необходимым условием для использования данного способа электродиализа при обработке сбросных вод.

Описанная схема совмещения отдельных трехкамерных ячеек в одном аппарате позволяет сократить затраты дорогостоящего материала на электроды (особенно аноды), создает компактность и удобство в работе. В таком аппарате был обработан раствор, полученный при регенерации ионитов. Содержание солей в нем было уменьшено в 10—20 раз. Полученный раствор очищался до ПДК при помощи ионитов, а кислота и щелочь использовались для их регенерации.

Поступила в Редакцию 31/I 1966 г.

В окончательной редакции 14/XI 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Деминерализация методом электродиализа (ионитовые мембраны). Перев. с англ. под ред. Б. Н. Ласкорина и Ф. В. Раузен. М., Госатомиздат, 1963.
2. Bergsma Feike. «Dechema monograph», 47, 449 (1962).
3. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. М., Атомиздат, 1960.
4. Ф. В. Раузен, З. Я. Соловьева. «Атомная энергия», 18, 623 (1965).
5. W. Walters, D. Weiser, W. Marek. Ind. Eng. Chem., 47, 61 (1955).