



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 793

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 05 82
(21) PV 3254-82

(51) Int. Cl.³

G 21 F 9/04

C 02 F 1/48

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 07 85

(75)

Autor vynálezu TYMPL MILAN, MATOUŠ VÁCLAV, PEČÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA, HOMOLKA VÁCLAV
ing., CSc., PŘÍBRAM

(54) Způsob dekontaminace vod a separace balastních látek

1

Vynález se týká čištění vody v běžné vodohospodářské praxi i čištění odpadních vod, zvláště průmyslových. Způsob pracuje v magnetickém poli s velmi jemnými účinnými sorbenty, jež jsou jinak v praxi nepoužitelné a je zvláště výhodný pro čištění vod s radioaktivním charakterem a/nebo slouží k nakoncentrování balastů pro jejich eventuelní separaci a izolaci.

Třebaže v minulých desetiletích byla vypracována řada účinných způsobů pro čištění vod, zvláště odpadních, zůstává tematika čištění vody stále otevřeným problémem. I když se v praxi uplatňují dnes vedle čerčicích metod hydrolyzovaným síranem hlinitým stále více obdobné soli i železité a železnaté, nejsou postupy, využívající zpravidla přirozené sedimentace mrakového kalu dnes již vždy dostatečné. Stále stoupající objemy znečištěných vod, obsahujících nejrozumnější toxické nebo radioaktivní látky nejsou čistící stanicí schopny zpracovat; jsou zpravidla přetíženy a často není ani vhodný postup k dispozici. Důsledkem toho pak je stále zhoršování životního prostředí a trvalé ohrožování lidského zdraví i přírodních zdrojů. Zvláště velkým problémem jsou právě odpady radioaktivní, kde jde hmotově jen o stopová množství škodlivin, jež se zvláště obtížně odstraňují; na druhé straně bylo by však možno mnohdy uvažovat takové škodliviny po zkoncentrování i k eventuelní regeneraci a znovuzískání některých cenných materiálů.

I když obecně lze v takových případech uvažovat nasazení některých komerčních sorbentů, zvláště ionexů, jejich efektivní využití pro stopově ředěné roztoky je právě velmi problematické. Výměnná reakce může probíhat na povrchu sorbentu i uvnitř jeho hmoty. Na povrchu probíhá taková výměna velmi rychle, uvnitř hmoty je však rychlost výměny závislá na rychlosti difuze hmotou. Zmenší-li se průměr zrna sorbentu na polovinu, zvýší se rychlost povrchové reakce dvojnásobně a rychlost vnitřní sorpce čtyřnásobně. Přirozeně v praxi nelze zmenšovat velikost zrna sorbentu neomezeně, neboť k oddělování sorbentu kapaliny by pak bylo třeba vysokých provozních tlaků, filtrace by byla problematická nebo by docházelo k odplavování sorbentu. Samovolná sedimentace sorbentu příliš jemného je rovněž problematická, neboť znamená obrovské časové ztráty, příliš rozměrná zařízení, jejich přetěžování atd.

Zmíněné nedostatky dosavadních čerčicích a zvláště sorpčních postupů odstraňuje způsob čištění vod a zkoncentrování balastů podle vynálezu. Podstatou vynálezu je dekontaminace vod a separace balastních látek od chemických nebo biologických nečistot nebo dekontaminace vod obsahujících radioizotopy a/nebo koncentrace a separace některých těžkých kovů, zvláště uranu, z vodných roztoků za pomoci hydrolyzovaných solí železitých nebo železnatých, silikátů hlinito-alkalických, některých fosfátů, komplexních kyanidů nebo jiných účinných sorbentů o velmi vysokém povrchu, suspendovaných nebo koprecipitovaných ve zpracovávaném médiu s charakterem velmi jemných suspenzí až koloidů, vyznačený tím, že k směsi zpracovávané vodné fáze s jemným sorbentem se přidává sorpčně účinná přísada hydratovaného magnetitu $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, kde n odpovídá hodnotám 0,5 až 8, a to v množství 0,1 až 5 g/dm³ a směsný kal se hladce oddělí a zkontroluje v magnetickém poli s hodnotou magnetické indukce 0,1 až 1,5 T.

Způsob podle vynálezu nejen že odstraňuje dříve zmíněné nedostatky, ale jejich rub využívá ve svůj prospěch, jako např. jemnost částic, resp. velikost povrchu koloidů. Dostupnost i snadnost získávání pomocných látek zvláště hydratovaného magnetitu $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ z odpadního $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, např. podle čs. autorského osvědčení č. 225 286, dále význam postupu jen podtrhuje. Využití vynálezu je určeno pro širokou vodohospodářskou praxi. Je vhodné pro běžný vodárenský provoz i pro zpracování průmyslových odpadů. Mimořádně vhodné je využití vynálezu pro odpadářenskou praxi jaderně energetických komplexů a pro separaci a koncentrování v rudném průmyslu.

Využití vynálezu je názorně ilustrováno sérií příkladů, jež však možnosti využití nevyčerpávají ale přizpůsobením nebo obměnou lze vynález uplatnit i pro jiné účely, než příklady přímo uvádí a to např. při koncentračních pochodech s následující izolací drahých kovů např. zlata a skupiny platiny apod., při koncentrování a/nebo separaci zirkonia, tantalu nebo niobu, nebo plutonia a zvláště curia nebo americia, dále vzácných zemin atd.

Příklad 1

Odpadní voda, silně znečištěná koloidními a rozpuštěnými látkami ze zpracování masa (obsah sušiny $4,5 \text{ g/dm}^3$) byla smíšena s vodným roztokem, obsahujícím 2 g síranu hlinitého, pH upraveno hydroxidem vápenatým na 7,5 a směs dále byla smíšena s vodnou suspenzí, obsahující 5 g hydratovaného magnetitu Fe_3O_4 .

Po rozmíchání vodná suspenze byla separována od pevného podílu mžikovým průtokem magnetickým polem s magnetickou indukcí až 1,5 T.

Původní nepříjemně páchnoucí tmavě šedá až černá, silně zakalená kapalina se změnila na téměř čirý, jen mírně nažloutlý efluent; zbytkové znečištění kapaliny činilo 21 mg/dm^3 sušiny.

Příklad 2

Odpadající rmutová voda ze zpracování uranu byla deaktivována sorpcí s hydratovaným magnetitem.

K 5 dm^3 vody s obsahem $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ uranu bylo přimíšeno 0,5 g Fe_3O_4 a po separaci v magnetickém poli s magnetickou indukcí 0,1 T byl získán adsorbát obsahující $226,7/\mu\text{g}$ uranu. Odcházející filtrát s koncentrací $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ uranu další adsorpcí s 0,5 g Fe_3O_4 poskytl adsorbát s obsahem $32,1 \mu\text{g}$ uranu. Adsorbát 1 dosáhl koncentrace 0,033 % uranu, zatímco druhý adsorbát obsahuje 0,005 % uranu. Srovnáním s některými zpracovanými rudami o koncentracích 0,01 až 0,03 % jsou získané adsorbáty svou koncentrací v relaci s rudnými surovinami.

Příklad 3

Radioaktivní voda, obsahující $20 \mu\text{g}$ $^{137}\text{CsCl}$ v dm^3 byla smíšena se sorbentem s charakterem hlinitokřemičitanu sodného o molárním poměru $\text{SiO}_2:\text{Al} = 5,4$ s velikostí částic nižší než $50 \mu\text{m}$. Objemová aktivita roztoku činila $6,5 \cdot 10^5 \text{ Bq/cm}^3$.

K 100 cm^3 roztoku bylo přimíšeno 9,3 mg sorbentu a 50 mg hydratovaného magnetitu. Po oddělení pevné fáze průtokem v magnetickém poli s magnetickou indukcí 0,4 T byla zaznamenána dekontaminace protékajícího efluentu na 94,6 %.

Příklad 4

Za stejných podmínek jako v příkladu 4, bylo přidáno k vodné směsi sorbentu 0,5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Při oddělení pevné fáze v magnetickém poli byla zaznamenána dekontaminace roztoku na 99,96 %.

Příklad 5

K 100 ml deionizované vody bylo přidáno 0,1 cm³ neaktivního CsCl (ekvivalentního radioaktivní hodnotě 4,8.10⁹Bq) o koncentraci 20 mg cm³ CsCl, 0,1 cm³ 6 N H₂SO₄ a 0,1 cm³ roztoku ¹³⁷CsCl v objemové aktivitě 6,5.10⁵ Bq/cm³.

Za míchání vnesena nato do roztoku dávka 100 mg molybdofosfátu amonného, načež do směsi vnesen Fe₃O₄.n H₂O v množství 50 mg. Po rozmíchání byla pevná fáze oddělena v magnetickém poli s magnetickou indukcí 0,2 T. Filtrace provedena ve třech časových intervalech. Po 20 minutách byla zaznamenána dekontaminace roztoku na 94,1 %; za 60 minut proběhla dekontaminace na 98,4 % a za 1 440 minut vykazoval roztok dekontaminaci na 99,01 %, což odpovídá distribučním koeficientům 1,5.10⁴, 7,0.10⁴ a 1,0.10⁵.

Příklad 6

Odpadní důlní voda vykazovala aktivitu ekvivalentní 307 impulsů za 50 minut (přičemž srovnávací standart o koncentraci 1.10⁻⁷ M uranu vykazoval 81 impulsů za 50 minut a s koncentrací 2.10⁻⁶ M uranu 147 impulsů za 50 minut).

Ke stanovení použita linie 235-U, tj. 185,42 keV avšak vzhledem k tomu, že je prakticky identická s ²²⁶Ra, tj. 184 keV, není dále sorpce apesificky vyhodnotitelná.

Po přidání 0,2 g Fe₂(SO₄)₃ . 9 H₂O + NaOH na pH = 6,5-7,0 a 0,01 hydratovaného magnetitu k 1 dm³ vody a po separaci koloidní suspenze v magnetickém poli při hodnotě magnetické indukce 1 T vykazoval vytékající efluent aktivitu ekvivalentní 32 impulsům za 50 minut, což odpovídá dekontaminaci asi na 90 %.

Příklad 7

Roztok obsahující CsCl jako v příkladu 5, byl v množství 1 000 cm³ smísen s 10 mg pevného K₄Fe(CN)₆ a při pH 3,5 byl dále přidán roztok s obsahem 2 mg Fe^{III}. Vypadlá modrá koloidní sraženina byla ve vodném médiu smísená s 50 mg hydratovaného magnetitu. V magnetickém poli 0,7 T oddělená pevná fáze odsorbovala více než 99,7 % veškeré aktivity roztoku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob dekontaminace vod a separace balastních látek od chemických nebo biologických nečistot nebo dekontaminace vod obsahujících radioizotopy a/nebo koncentrace a separace některých těžkých kovů, zvláště uranu, z vodných roztoků za pomoci hydrolyzovaných solí železitých nebo železnatých, silikátů hlinito-alkalických, některých fosfátů, komplexních kyanidů nebo jiných účinných sorbentů o velmi vysokém povrchu, suspendovaných nebo kopresipitovaných ve zpracovávaném médiu s charakterem velmi

jemných suspenzí až koloidů, vyznačený tím, že k směsi zpracovávané vodné fáze s jemným sorbentem se přidává sorpčně účinná přísada hydratovaného magnetitu $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, kde n odpovídá hodnotám 0,5 až 8, a to v množství 0,1 až 5 g/dm³ a směsný kal se hladce oddělí a zkoncentruje v magnetickém poli s hodnotou magnetické indukce 0,1 až 1,5 T.