

ФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ УРАНА

РУДКОВСКАЯ Е. В.¹, асп.; ОМЕЛЬЧУК Ю. А.¹, к.х.н., доц.; ГОМЕЛЯ Н. Д.², д.т.н., проф.

¹Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Изучена флотационная очистка воды от урана с использованием катионных, анионных и фосфориллированных катионных флокулянтов и сульфанола НП-3. Показано, что эффективность очистки зависит от типа и дозы флокулянта, водородного показателя и соотношения флокулянт – пенообразователь. Наилучшие результаты получены при использовании катионных флокулянтов на основе полигексаметиленгуанидина и фосфориллированных полиоксипропиленаммонийхлоридов.

Ключевые слова: пневматическая флотация, флокулянты, соединения урана.

Вивчено флотаційне очищення води від урану з використанням катіонних, аніонних і фосфорильованих катіонних флокулянтів і сульфазолу НП-3. Показано, що ефективність очищення залежить від типу й дози флокулянту, водневого показника та співвідношення флокулянт – піноутворювач. Найкращі результати одержано в разі використання катіонних флокулянтів на основі полігексаметиленгуанідину й фосфорильованих поліоксипропіленамонійхлоридів.

Ключові слова: пневматична флотація, флокулянти, сполуки урану.

Processes of water treating from uranium by a method of pneumatic flotation were studied, as collectors of connections of uranium compounds used cationic, anionic and phosphorylated cationic flocculants as foaming agent used Sulphanol NP-3. It is shown that clearing efficiency depends on type and a dose flocculants, pH, flocculent – foaming agent parities. The best results are received at use cationic flocculants on a polyhexamethylenguanidine and phosphorylated polyoxypropyleneammoniumchloride.

Keywords: pneumatic flotation, flocculants, uranium compounds.

Постановка задачи

Шахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды горно-обогатительных комбинатов часто содержат примеси урана в концентрациях, превышающих предельно допустимые. Особенно остро стоит проблема очистки шахтных вод с относительно низким содержанием урана (0,5...1,0 мг/дм³). При таких низких концентрациях сложно выбрать подходящий способ очистки.

Существующие способы, основанные на подщелачивании, осаждении урана и последующего подкисления очищенной воды, недостаточно эффективны и приводят к вторичному загрязнению воды. Малоперспективными являются сорбционные технологии, основанные на использовании природных, синтетических и модифицированных сорбентов [1]. Известно, что сорбционная емкость сорбентов падает со снижением концентрации компонента в растворе. А при очень низких концентрациях емкость сорбентов весьма незначительна, что приводит к образованию больших объемов твердых отходов содержащих мизерные количества урана. Затраты на переработку или захоронение таких отходов значительны. Связывание урана флокулянтами с выделением их в виде комплексов ультрафильтрацией также имеет ряд недостатков [2]. При повышенных концентрациях флокулянты способствуют гелеобразованию на мембранах и потере их свойств, из-за чего при очистке воды ультрафильтрацией объемы концентратов достигают 25...30 % от исходного объема воды. Их переработка столь сложна, что ультрафильтрационную очистку, как правило, не применяют.

Более перспективной представляется флотация. В этом случае расход флокулянта эквивалентен содержанию урана. А значит, объемы отходов пропорциональны расходу реагентов. Поскольку флокулянты образуют с ураном растворимые в воде комплексы и коллоидные устойчивые системы, для их удаления используют пенообразователи. Хотя при очистке воды флотацией в пену переходит от 0,5 до 20 % исходной воды, это не создает непреодолимых препятствий. Пену после гашения обрабатывают коагулянтами, который осаждают урансодержащие комплексы. Осадок после отделения на фильтре направляют на повторную переработку, а жидкость возвращают на флотацию.

Целью статьи было изучение флотационной очистки воды от урана, определение ее технологических параметров, а также влияния типов и доз флокулянта на эффективность процесса.

Методика и результаты исследований

Исследовали реагенты компании Nalko – CWL-40, -45 и -68, компании Ciba – Polymyn СК и Magnofloc-351, НТЦ «Укрводбезпека» – Акватон-10, а также синтезированные авторами флокулянты на основе

эпихлоргидрина – полиоксипропиленмоноэтаноламин (ПОПМЕА), фосфорилированный полиоксипропиленмоноэтаноламин – ПОПМЕА-Ф, полиоксипропилдиметиламмоний хлорид (ПОПДМАХ).

Использовали модельный раствор на основе севавтопольской водопроводной воды с концентрацией урана 4 мг/л (рН 8, Ж = 7,9 мг-экв/дм³, Щ = 7,7 мг-экв/дм³).

Очистку проводили так. В 150 мл исследуемой воды добавляли флокулянт в дозах 5...30 мг/дм³, выдерживали 30 мин., затем добавляли пенообразователь Сульфанола НП-3 в дозах 2...40 мг/дм³, перемешивали. Через 5...10 мин на протяжении 15...20 мин проводили флотацию с интенсивностью барботажа 0,3 дм³/(см³ · мин) и отбирали пробы для определения остаточного содержания урана. В отдельных случаях рН воды доводили до 4...10.

Степень очистки воды от урана оценивали, как $Z = (1 - C_o/C_n) \cdot 100$ %, где C_o и C_n – остаточное и начальное содержание урана, мг/дм³, а степень перехода воды в пену, как $\eta = V_n/V \cdot 100$ %, где V_n и V – объемы образовавшейся пены и пробы, взятой для анализа, см³.

Установлено, что эффективность очистки воды от урана с использованием флокулянта Акватон-10 в большей степени зависит от рН, чем от его дозы (табл. 1). При рН 8 уран удаляется полностью независимо от дозы реагента. В этом случае уран присутствует в воде в виде отрицательно заряженных комплексов, которые эффективно связываются с катионным флокулянтом. В открытых системах при рН > 6,5 уран присутствует в виде анионных карбонатных комплексов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. При рН < 6,5 – положительно заряженных $[(\text{UO}_2)\text{OH}]^+$, $[(\text{UO}_2)_3\text{OH}_5]^+$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7]^+$. При рН < 5 – преимущественно в виде ионов UO_2^{2+} . Поэтому при рН 4 и 6 эффективность извлечения урана незначительна, так как положительно заряженные комплексы урана плохо сорбируются на положительно заряженных макромолекулах флокулянта. Достаточно высока эффективность очистки при рН 10. Некоторое снижение эффективности при низких дозах объясняется уменьшением заряда флокулянта.

Таблица 1 – Эффективность очистки воды от урана флокулянтом Акватон-10 при дозе Сульфанола НП-3 15 мг/дм³

Доза, мг/дм ³	рН	V_n , см ³	C_n , мг/дм ³	C_o , мг/дм ³	Z, %	η , %
5	4,0	15	3,4	3,10	9	10,0
10		17		3,20	5	11,3
15		20		3,20	5	13,3
20		21		2,50	26	14,0
25		23		2,00	41	15,3
30		25		1,80	47	16,7
5	6,0	17	3,4	2,20	35	11,3
10		20		2,00	41	13,3
15		21		1,80	47	14,0
20		21		1,80	47	14,0
25		22		1,60	53	14,7
30		27		1,40	59	18,0
5	8,0	10	3,3	0,00	100	6,7
10		15				10,0
15		20				13,3
20		18				12,0
25		21				14,0
30		16				14,1
5	10,0	20	3,4	1,70	50	13,3
10		22		1,40	59	14,7
15		22		0,80	76	14,7
20		27		0,00	100	18,0
25		30		0,00	100	20,0
30		31		0,00	100	20,0

Менее эффективной оказалась очистка воды от урана при использовании катионного флокулянта Полимин СК на основе полиэтиленimina, что можно объяснить его высокой гидрофильностью, мешающей выделению из воды (табл. 2). Увеличение дозы сульфанола увеличивает эффективность такого выделения и, следовательно, очистки воды. Но при этом возрастает расход реагента и степень перехода воды в пену, что увеличивает объемы жидкости, направляемой на повторную переработку.

Таблица 2 – Эффективность очистки воды для разных флокулянтов

Флокулянт	Доза, мг/дм ³		C _н , мг/дм ³	C _о , мг/дм ³	V _п , см ³	Z, %	η, %
	флокулянта	Сульфанола НП-3					
Полимин-СК	5	15	3,3	3,00	2	9	1,3
	10			0,83	5	74	3,3
	15			0,83	7	74	4,7
	20			1,83	10	45	6,7
	25			1,83	10	45	6,7
	30			1,83	8	51	5,3
	15	2	2,50	14	26	9,3	
		5	0,50	18	85	12,0	
		20	0,00	20	100	13,3	
		30	0,00	26	100	17,3	
CWL-40	5	15	3,3	2,43	10	26,0	16,0
	10			1,83	8	44,5	5,3
	15			1,83	11	44,5	7,3
	20			0,80	14	75,7	9,3
	25			0,00	17	100,0	11,3
	30			0,00	17	100,0	11,3
Magnafloc-351	5	15	3,6	3,33	12	16,6	8,0
	10			3,60	10	0,0	10,0
	15			3,60	22	0,0	14,7
	20			3,33	20	16,6	13,3
	25			3,60	18	0,0	12,0
	30			3,60	20	0,0	13,3
CWL-45	5	15	3,3	3,00	10	9	6,7
	10			2,60	8	21	5,3
	15			3,30	15	0	10,0
	20			2,60	17	21	11,3
	25			2,50	17	24	11,3
	30			2,50	15	24	10,0
CWL-68	5	15	3,3	3,00	5	9	3,3
	10			3,00	3	9	2,0
	15			2,67	7	19	4,7
	20			2,33	8	29	5,3
	25			2,33	5	29	3,3
	30			2,16	6	35	4,0
ПОПМЕА	5	15	3,6	2,16	23	40	15,3
	10			3,00	15	16	10,0
	15			2,33	16	35	10,7
	20			2,33	12	35	8,0
	25			3,33	15	17	10,0
	30			3,00	17	16	11,3
ПОПМЕА-Ф	5	15	3,3	0,00	15	100	10,0
	10				20		13,3
	15				22		14,7
	20				25		16,7
	25				20		13,3
	30				21		14,0
ПОЦДМАХ	5	15	3,3	3,00	10	9	6,7
	10			2,60	8	21	5,3
	15			3,30	15	0	10,0
	20			2,60	17	21	11,3
	25			2,50	17	24	11,3
	30			2,50	15	24	10,0

Флокулянты CWL-45 и -68 малоэффективны, поскольку при pH 8 они недостаточно диссоциируют в воде и слабо взаимодействуют с соединениями урана и сульфанолам. Полной очистки воды достигнуто при дозе флокулянта CWL-45 50 мг/дм³. Флокулянты на основе полиоксипропиленаминов гидрофильны и плохо выделяются из воды. Анионные флокулянты Magnafloc-351 неэффективны, так как в воде с pH 8 уран находится в виде комплексных анионов. Несколько лучшие результаты получены для слабоанионного CWL-40, содержащего ксантогенатные группы, что способствует комплексообразованию с ураном. Эффективность очистки растет с увеличением дозы. Полная очистка воды достигнута при дозе флокулянта 25 мг/дм³. Наилучшие результаты получены при использовании фосфорилированного

полиоксипропиленмоноэтаноламина. Эффективность возросла за счет взаимодействия фосфатных групп с ураном, обусловленным взаимодействием *d*-орбиталей фосфора с электронами на *d*-орбиталях урана.

Выводы

Установлено, что эффективность флотационной очистки воды от урана зависит от типа и дозы флокулянта, водородного показателя и соотношения флокулянт – пенообразователь. Наилучшие результаты получены при использовании катионных флокулянтов на основе полигексаметиленгуанидина и фосфориллированных полиоксипропиленаммонийхлоридов.

Литература

1. Псарева Т. С. Сорбция урана фосфатами и фосфорсилкатами титана / Т. С. Псарева, О. Н. Захутецкий, В. В. Стрелко // Доповіді НАН України. – 2003. – № 12. – С. 130-135.
Kryvoruchko A. P. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water / A. P. Kryvoruchko, L. Yu. Yurova, Y. D. Atamanenko, B. Yu. Kornilovich // Desalination. – 2004. – Vol. 162. – P. 229-236.