

УДК 628.1.034.2

## ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ОТ УРАНА С ПОМОЩЬЮ КАТИОННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Е. В. Рудковская<sup>1</sup>, Ю. А. Омельчук<sup>1</sup>, Н. Д. Гомеля<sup>2</sup>

1 – Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

2 – Национальный технический университет Украины «КПИ», г.Киев

e-mail: [ruda\\_lena@mail.ru](mailto:ruda_lena@mail.ru)

*В работе проведена оценка эффективности очистки воды от урана катионными флокулянтами и коагулянтами, такими как РИКС-А0, Полвак-68, сульфат алюминия, сульфат железа (II). Изучены процессы очистки урансодержащих шахтных вод в зависимости от типа и дозы флокулянта и коагулянта, определено влияние рН среды на эффективность очистки воды от урана, разработаны условия достижения полной очистки воды от примесей урана.*

*Ключевые слова: катионные флокулянты, коагулянты, рН, урансодержащие шахтные воды.*

### Введение

Добыча урановой руды в Украине проводится шахтным способом. Уранодобывающие предприятия Украины расположены в Кировоградской, Днепропетровской и Николаевской областях. Добыча урановых руд происходит в основном на двух производственных площадках. Это Ингульский и Смолинский рудники, на которых отрабатываются руды в скальных породах подземным способом на глубинах 300-500 м [1].

Добыча урана подземным способом не может производиться без откачки шахтных вод на поверхность. Выдаваемая из шахты вода загрязнена в разной степени взвешенными и коллоидными веществами, растворенными минеральными соединениями, бактериальными примесями, естественными радионуклидами (ЕРН) и поэтому, как правило, не может быть использована в народном хозяйстве или сброшена в водоем без предварительной очистки [2]. Существующие технологии очистки воды от урана сопровождаются существенным загрязнением воды сульфатами [3,4].

Целью данной работы была разработка эффективного метода очистки шахтных и сточных вод от примесей урана без вторичного их загрязнения минеральными соединениями.

### Постановка проблемы

Известно, что уран (VI) в воде при  $pH \leq 5,0$  существует преимущественно в виде катиона  $UO_2^{2+}$ , при  $pH 5,0 \div 6,5$  при концентрации урана  $10^{-5}M$  - в виде моноядерных гидроксокомплексов  $UO_2OH^+$  и  $UO_2(OH)_2^0$ , при больших концентрациях в растворе формируются полимерные гидроксокомплексы:  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ,  $(UO_2)_4(OH)_7^+$  и др. При  $pH > 6,5$  в открытых системах U (VI) в растворе существует преимущественно в виде анионных карбонатных комплексов:  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ ,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ; в присутствии фоновых электролитов образуются моноядерные комплексы уранила  $UO_2(CH_3COO)^+$ ,  $UO_2(NO_3)^+$ ,  $UO_2(CH_3COO)_2^0$ ,  $UO_2(SO_4)^0$  и др. [5].

Учитывая тот факт, что большинство соединений урана (VI) при  $pH \leq 6,5$  существуют в виде положительно заряженных ионов или моноядерных гидроксокомплексов, а при  $pH > 6,5$  в виде отрицательно заряженных комплексов, перспективным было использование катионных и анионных флокулянтов при очистке воды от урана [6]. В этом случае в воде молекулы флокулянтов образуют прочные комплексные соединения с ураном. Однако эти

комплексы довольно хорошо растворимы в воде и обычно из воды их удаляют мембранными методами [6].

Однако эти методы дорогостоящие и приводят к образованию больших объемов жидких отходов, так называемых концентратов, которые сложно перерабатывать.

Нами для извлечения комплексов флокулянтов с ураном были использованы коагулянты, при гидролизе которых образуются нерастворимые золи, сорбирующие комплексы урана с флокулянтами.

Эффективность процессов очистки зависит от многих факторов, таких как тип и доза флокулянта и коагулянта, pH среды, сочетание реагентов.

В задачи работы входило: исследовать процессы очистки урансодержащих шахтных вод в зависимости от типа и дозы коагулянта и флокулянта; определить влияние pH среды на эффективность очистки воды от урана; выявить условия достижения полной очистки воды от примесей урана.

#### Объекты и методы исследований

В данной работе была проведена оценка эффективности флокулянтов и коагулянтов для очистки воды от урана. Как флокулянты изучены реагенты фирмы Nalko CWL-68, CWL-45, реагент научно-технологического центра „УКРВОДБЕЗПЕКА” Акватор-10, синтезированные авторами флокулянты на основе эпихлоргидрина – полиоксипропиленмоноэтанолламин (ПОПМЕА), фосфориллированный полиоксипропиленмоноэтанолламин – ПОПМЕА-Ф, полиоксипропиленполианилин (ПА), полиоксипропилдиметиламмоний хлорид (ПОПДМАХ). В качестве коагулянтов использовали реагенты РИКС-А0, Полвак-68, сульфат алюминия, сульфат железа (II)

В качестве объекта исследования использовали модельный раствор на основе севастопольской водопроводной воды с концентрацией урана  $\approx 4$  мг/л; pH=8,0; жесткостью  $J=7,9$  мг-экв/дм<sup>3</sup>, щелочностью  $Щ=7,7$  мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Для проведения исследований использовали флокулянты в дозах от 5 до 30 мг/дм<sup>3</sup>, коагулянты в дозах 10 и 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Степень очистки воды от урана рассчитывали по формуле:

$$Z = \left( 1 - \frac{C(U)_{ост}}{C(U)_{нач}} \right) \cdot 100\%$$

где  $C(U)_{ост}$  – остаточное содержание урана, мг/дм<sup>3</sup>;

$C(U)_{нач}$  – начальное содержание урана, мг/дм<sup>3</sup>.

#### Результаты и их обсуждение

Поскольку импортные флокулянты относятся к весьма дорогим реагентам, то в данной работе были использованы флокулянты, полученные поликонденсацией эпихлоргидрина с аминами – полиоксипропилендиметиламмоний хлорид (ПОПДМАХ), полиоксипропиленанилин (ПА), полиоксипропиленмоноэтанолламин (ПОПМЕА) и полиоксипропиленмоно-этанолламинфосфат (ПОПМЕА-Ф). Исходные компоненты, использованные в синтезе, доступны, а реакции поликонденсации проходят довольно легко.

Как видно из таблицы 1, флокулянт Акватор-10 (полигексаметилполигуанидин гидрохлорид) малоэффективен при использовании без коагулянтов. Это объясняется тем, что образующиеся комплексы урана с макромолекулами флокулянта достаточно растворимы в воде или образуют устойчивые коллоиды. Осаждаются они только при обработке воды коагулянтом.

Поскольку данный флокулянт катионного типа, то был использован коагулянт РИКС-А0, при гидролизе которого образуются отрицательно заряженные золи, что способствует эффективному выделению комплексов урана с флокулянтом.



Таблица 1. Эффективность очистки воды от урана в зависимости от дозы катионного флокулянта Акватон-10, типа, дозы коагулянта при pH=8

Содержание урана, мг/дм <sup>3</sup>		Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Z, %
начальное	остаточное				
3,3	0,80	5	РИКС-А0	5	76
3,3	0,80	20		5	76
3,3	0,20	30		5	94
3,3	0,00	5	РИКС-А0	10	100
3,3	0,00	20		10	100
3,3	0,00	30		10	100
10,0	0,00	10	РИКС-А0	10	100
30,0	0,50	10		10	98
50,0	2,35	10		10	94
100,0	8,25	10		10	91
3,0	0,10	5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	97
3,0	0,00	10		10	100
3,0	0,00	15		10	100
3,0	0,10	20		10	97
3,0	0,00	25		10	100
3,0	0,50	30		10	83
3,0	1,95	5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	35
3,0	2,35	10		20	22
3,0	1,95	15		20	35
3,0	2,15	20		20	28
3,0	2,15	25		20	28
3,0	2,15	30		20	28
3,3	0,00	5	FeSO <sub>4</sub>	10	100
3,3	0,00	10		10	100
3,3	0,00	15		10	100
3,3	0,00	20		10	100
3,3	0,00	25		10	100
3,3	0,00	30		10	100
3,3	0,20	5	FeSO <sub>4</sub>	20	94
3,3	0,20	10		20	94
3,3	0,00	15		20	100
3,3	0,20	20		20	94
3,3	0,20	25		20	94
3,3	0,50	30		20	85
3,8	3,55	5	-	-	7
3,8	3,60	10	-	-	5
3,8	3,35	15	-	-	12
3,8	3,55	20	-	-	7
3,8	3,25	25	-	-	14
3,8	3,25	30	-	-	14

Как видно из таблицы 1, степень очистки воды (Z) возрастает с увеличением дозы коагулянта и мало зависит от дозы флокулянта. Очевидно, минимальной дозы флокулянта достаточно, чтобы связать уран в комплексы из-за низкой исходной концентрации урана ( $\approx 3...5$  мг/дм<sup>3</sup>). При повышении исходной концентрации урана до 100 мг/дм<sup>3</sup> при дозе флокулянта 10 мг/дм<sup>3</sup>, эффективность очистки несколько снижается. Возможно, в данном случае концентрация флокулянта недостаточна.

При использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия отмечено снижение эффективности очистки с повышением дозы коагулянта. Вероятно, это можно объяснить снижением pH среды при гидролизе коагулянта. С увеличением дозы pH снижается больше, что приводит к повышению положительного заряда золь гидроксида алюминия, и, соответственно, к ухудшению сорбции комплекса флокулянта с ураном на гидроксида алюминия.

В случае использования сульфата железа происходят подобные процессы, однако эффективность очистки значительно выше. При дозе коагулянта  $10 \text{ мг/дм}^3$  происходит полное выделение урана из воды. Возможно, в этом случае при гидролизе железа (II), pH среды изменяется мало, а золь гидроксида железа (II) эффективно сорбирует комплекс флокулянта с ураном, кроме того двухвалентное железо восстанавливает уран (VI) с образованием нерастворимых соединений. При больших дозах коагулянта, вероятно, происходит снижение pH среды, что несколько снижает эффективность очистки.

Результаты по использованию флокулянтов на основе эпихлоргидрина для извлечения урана представлены на рис. 1-3.

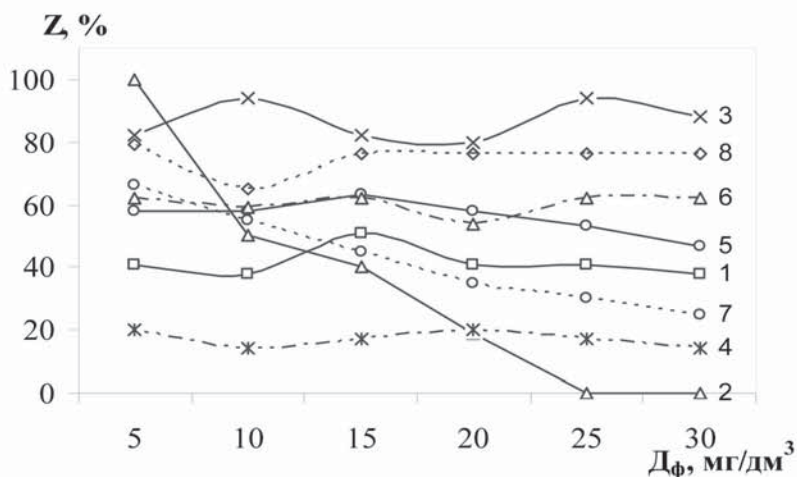


Рис.1. Влияние дозы флокулянтов ПОПМЭА (1-3) и ПОПДМАХ (4-8) на степень очистки воды от урана при дозе коагулянтов: РИКС-А0  $0,0 \text{ мг/дм}^3$  (1,4) (pH=8,0);  $10 \text{ мг/дм}^3$ , pH=8 (2,7); pH=4,0 (5); pH=6,0 (6);  $20 \text{ мг/дм}^3$ ; pH=8 (3); Полвак-68  $10 \text{ мг/дм}^3$ , pH=8,0 (8).

В данном случае, как и при использовании флокулянта Акватон-10, использование флокулянтов без коагулянта было неэффективным вследствие высокой растворимости комплексов урана с флокулянтами в воде.

Лучшие результаты были получены при использовании флокулянтов с коагулянтами. В общем отмечено повышение эффективности очистки воды от урана при повышении pH среды от 4 до 8. Это можно объяснить тем, что при  $\text{pH} < 7$  в воде преобладают положительно заряженные комплексы урана, которые слабо взаимодействуют с положительно заряженными молекулами флокулянтов. При  $\text{pH} = 8$  большая часть комплексов урана имеет отрицательные заряды, что улучшает их взаимодействие с катионными флокулянтами. Из двух использованных коагулянтов - РИКС-А0 и Полвак-68, более эффективным было использование первого коагулянта. В целом, при использовании данной группы флокулянтов, эффективность очистки воды от урана была относительно невысокой. Только в отдельных случаях, при оптимальных соотношениях концентраций коагулянта и флокулянта был достигнут высокий уровень степени очистки.

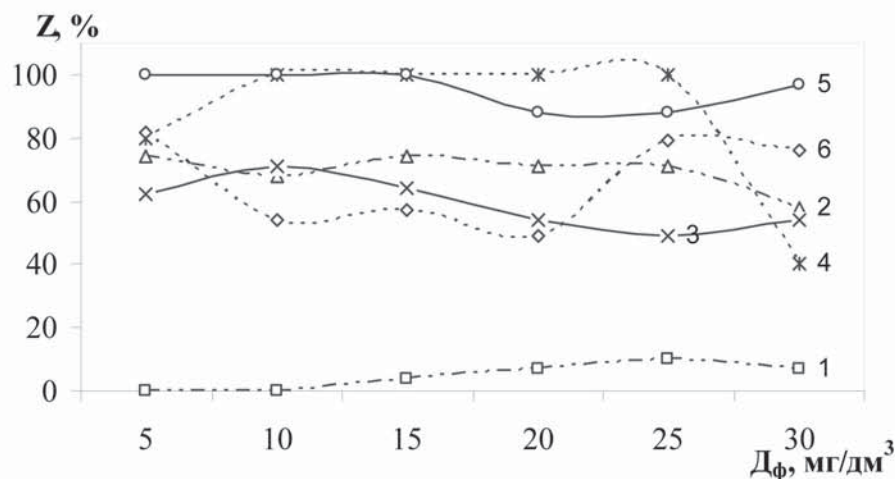


Рис.2. Зависимость степени очистки воды от урана (Z,%) от дозы флокулянта ПОПМЭА-Ф (Дф) при дозах коагулянтов: РИКС-А0 0,0мг/дм<sup>3</sup>, рН=8 (1); 10мг/дм<sup>3</sup>, рН=4,0 (2); рН=6,0 (3); рН=8,0 (4); 20мг/дм<sup>3</sup>, рН=8,0 (5); Полвак-68 10мг/дм<sup>3</sup>; рН=8,0 (6).

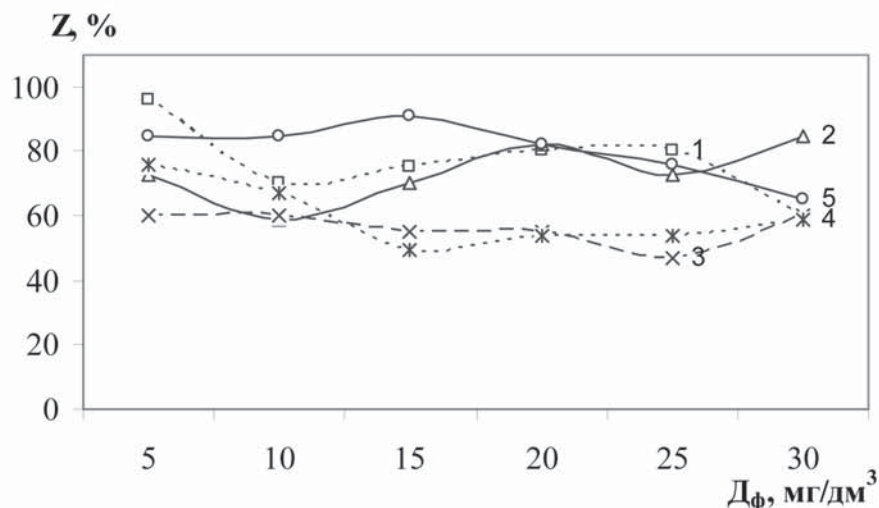


Рис.3. Зависимость степени очистки воды от урана (Z,%) от дозы флокулянта ПА (Дф) при дозах коагулянтов: РИКС-А0 10,0мг/дм<sup>3</sup>, рН=4,0 (1); рН=6,0 (2); рН=8,0 (3); 20мг/дм<sup>3</sup>, рН=8,0 (4); Полвак-68, 10мг/дм<sup>3</sup>; рН=8,0 (5).

Лучшим среди данного ряда флокулянтов был флокулянт ПОПМЭА-Ф, который при рН=8 и оптимальных соотношениях коагулянта и флокулянта обеспечивал полную очистку воды от соединений урана. Вероятно, существенное увеличение эффективности очистки данным флокулянт обусловлено наличием фосфатных групп в макромолекулах флокулянта. Известно, что фосфорорганические соединения эффективно образуют комплексы с тяжёлыми металлами за счёт имеющихся d-орбиталей фосфора.

В целом, если говорить о группе полиоксипропиленаминных флокулянтов, то можно сказать, что они достаточно гидрофильны за счёт содержания, наряду с аминными, оксигрупп в каждом звене полимерной цепи. Вероятно, из-за высокой гидрофильности флокулянтов их выделение из воды коагулированием протекает не достаточно эффективно, поэтому в дальнейших исследованиях использовали поликатионные флокулянты на основе полиакриламида - это Zetag-7632 (фирма «Ciba») и CWL-45, CWL-68 (фирма «Nalko»). Как видно из таблицы 2, флокулянт Zetag-7632 был малоэффективным без коагулянта и при



низкой дозе последнего. Только при дозе коагулянта РИКС-А0 20 мг/дм<sup>3</sup> степень очистки воды от урана достигла 67 - 88 %.

Таблица 2. Влияние типа и дозы коагулянта, рН среды на степень очистки воды от урана с помощью флокулянта Zetag-7632, при рН=8

Флокулянт	Содержание урана, мг/дм <sup>3</sup>		Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Z, %
	начальное	остаточное				
Zetag-7632	3,8	3,55	5	-	-	7
	3,8	5,65	10	-	-	4
	3,8	3,65	15	-	-	4
	3,8	3,60	20	-	-	5
	3,8	3,55	25	-	-	7
	3,8	3,65	30	-	-	4
	3,3	1,33	5	РИКС-А0	10	66
	3,3	2,00	10		10	40
	3,3	2,33	15		10	30
	3,3	2,67	20		10	19
	3,3	2,67	25		10	19
	3,3	2,67	30		10	19
	3,3	1,00	5	РИКС-А0	20	70
	3,3	1,10	10		20	67
	3,3	0,60	15		20	82
	3,3	1,00	20		20	70
	3,3	0,50	25		20	85
	3,3	0,40	30		20	88

Неэффективным также было использование флокулянта CWL-68 без коагулянта и при дозе 10мг/дм<sup>3</sup> (таблица 3). Однако при дозе коагулянта РИКС-А0 20мг/дм<sup>3</sup> была достигнута практически полная очистка воды от урана.

Таблица 3. Зависимость эффективности очистки воды от урана катионным флокулянтом CWL-68 от дозы коагулянта РИКС-А0 при рН=8

Содержание урана, мг/дм <sup>3</sup>		Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Доза коагулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Z, %
Начальное	остаточное			
1	2	3	4	5
3,8	3,25	5	-	14
3,8	2,85	10	-	25
3,8	3,05	15	-	20
3,8	2,95	20	-	22
3,8	2,85	25	-	25
3,8	2,50	30	-	24
3,3	2,00	5	10	40
3,3	2,00	10	10	40
3,3	2,80	15	10	15
3,3	2,67	20	10	19
3,3	2,67	25	10	19
3,3	2,80	30	10	15

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
3,3	0,13	5	20	96
3,3	0,00	10	20	100
3,3	0,00	15	20	100
3,3	0,00	20	20	100
3,3	0,13	25	20	96
3,3	0,00	30	20	100

Подобные результаты были достигнуты и при использовании флокулянта CWL-45 (таблица 4).

Эффективность очистки в данном случае мало зависит от дозы флокулянта и возрастает при увеличении рН среды от 4 до 8 и дозы коагулянта РИКС-А0 с 5 до 20 мг/дм<sup>3</sup>. Применение коагулянта Полвак-68 было менее эффективным. Вероятно, в данном случае уже при наименьшей дозе флокулянта происходит эффективное связывание урана в комплексы с поликатионитом. При увеличении дозы коагулянта возрастает эффективность выделения из воды комплексов урана с флокулянтами. Меньшая эффективность при использовании коагулянта Полвак-68 обусловлена тем, что золи гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе оксихлоридов алюминия, заряжены положительно, что ухудшает на их поверхности сорбцию поликатионитов.

Таблица 4. Влияние типа и дозы коагулянта, рН среды на степень очистки воды от урана с помощью флокулянта CWL-45

Содержание урана, мг/дм <sup>3</sup>		Доза флокулянта, мг/дм <sup>3</sup>	Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм <sup>3</sup>	рН	Z, %
начальное	остаточное					
1	2	3	4	5	6	7
3,8	3,25	5	-	-	8,0	14
3,8	2,85	10	-	-	8,0	25
3,8	3,05	15	-	-	8,0	20
3,8	2,95	20	-	-	8,0	22
3,8	2,85	25	-	-	8,0	25
3,8	2,50	30	-	-	8,0	34
3,8	1,60	5	РИКС-А0	10	4,0	58
3,8	1,00	10		10	4,0	74
3,8	0,80	15		10	4,0	79
3,8	0,60	20		10	4,0	84
3,8	1,30	25		10	4,0	66
3,8	1,60	30		10	4,0	58
3,8	0,80	5	РИКС-А0	10	6,0	79
3,8	0,80	10		10	6,0	79
3,8	0,60	15		10	6,0	84
3,8	0,50	20		10	6,0	87
3,8	0,50	25		10	6,0	87
3,8	1,00	30		10	6,0	74
3,3	0,33	5	РИКС-А0	10	8,0	90
3,3	0,33	10		10	8,0	90
3,3	0,33	15		10	8,0	90
3,3	0,33	20		10	8,0	90
3,3	0,33	25		10	8,0	90
3,3	0,67	30		10	8,0	80

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
3,3	0,90	5	РИКС-А0	5	8,0	73
3,3	1,10	10		5	8,0	67
3,3	1,00	15		5	8,0	70
3,3	1,40	20		5	8,0	58
3,3	0,64	25		5	8,0	81
3,3	1,10	30		5	8,0	67
3,3	0,00	5	РИКС-А0	20	8,0	100
3,3	0,00	10		20	8,0	100
3,3	0,00	15		20	8,0	100
3,3	0,00	20		20	8,0	100
3,3	0,00	25		20	8,0	100
3,3	0,00	30		20	8,0	100
3,4	1,45	5	Полвак-68	10	8,0	57
3,4	1,20	10		10	8,0	65
3,4	1,20	15		10	8,0	65
3,4	1,10	20		10	8,0	68
3,4	1,00	25		10	8,0	71
3,4	1,10	30		10	8,0	68

### Выводы

В результате проведённых исследований по оценке эффективности очистки воды от урана катионными, флокулянтами и коагулянтами:

1. Показано, что катионные флокулянты вследствие высокой растворимости их комплексов с ураном в воде малоэффективны при очистке воды от урана без применения коагулянтов для осаждения комплексов.

2. Установлено, что катионный флокулянт Акватон-10 обеспечивает полную очистку воды от урана при совместном использовании с коагулянтами при оптимальных соотношениях реагентов.

3. Определено взаимное влияние катионных флокулянтов на основе полиоксипропиленаминов и коагулянтов, pH среды на эффективность очистки воды от урана. Показано, что степень очистки возрастает с повышением pH от 4 до 8 при выбранных дозах реагентов. Лучшие результаты получены при использовании фосфорилированного флокулянта при оптимальных соотношениях реагентов.

4. Установлено, что эффективность очистки воды от урана катионными флокулянтами CWL-45, CWL-68, Zetag-7632 и Полимин-СК в композиции с коагулянтом мало зависит от дозы флокулянта и возрастает с увеличением дозы коагулянта.

### ОЧИЩЕННЯ ШАХТНИХ ВОД ВІД УРАНУ ЗА ДОПОМОГОЮ КАТІОННИХ ФЛОКУЛЯНТІВ

Ю.А.Омельчук<sup>1</sup>, Е.В.Рудковська<sup>1</sup>, М.Д.Гомеля<sup>2</sup>

1 – Севастопольський національний університет ядерної енергії та промисловості

2 – Національний технічний університет України "КПІ", м. Київ

e-mail: [ruda\\_lena@mail.ru](mailto:ruda_lena@mail.ru)

*У роботі проведено оцінку ефективності очищення води від урану катіонними флокулянтами і коагулянтами, такими як РІКС-А0, Полвак-68, сульфат алюмінію, сульфат заліза (ІІ). Вивчено процеси очищення уран-вмістних шахтних вод в залежності від типу і дози реагенту і коагулянту, визначено вплив рН середовища на ефективність очищення води від урану, розроблені умови досягнення повного очищення води від домішок урану.*



*Ключові слова: катіонні флокулянти, коагулянти, рН, уран-вмістні шахтні води.*

## CLEANING OF MINE WATERS FROM URANIUM WITH THE HELP OF CATIONIC FLOCCULANTS

**U. Omelchuk<sup>1</sup>, E. Rudkovskaya<sup>1</sup>, N. Gomelya<sup>2</sup>,**

1 – Sevastopol national university of nuclear energy and industry

2 – National technical university of Ukraine "KPI", Kiev

e-mail: [ruda\\_lena@mail.ru](mailto:ruda_lena@mail.ru)

*In work the estimation of the efficiency of water purification from uranium cationic flocculants and coagulants such as RIKS-A0, Polvak-68, aluminium sulphate, ferrous sulphate (II). The processes of uranium-containing cleaning of mine waters depending on the type and dose of flocculants and coagulant, the effect of the Ph of the medium on efficiency of purification of water from uranium, developed terms of achieving full of water purification from impurities of uranium.*

*Key words: cationic flocculants, coagulants, Ph, containing mine water.*

### Список литературы:

1. Коваленко Г.Д. Основы радиационной экологии // Г.Д. Коваленко, В.С. Волошин. — Мариуполь: Рената, 2009. — 297 с.
2. Добыча и переработка урановых руд в Украине: Монография // Под ред. А.П. Чернова. — Киев: АДЕФ-Украина, 2001. — 338 с.
3. Матлак Е.С. Снижение загрязнения шахтных вод в подземных условиях // Е.С. Матлак, В.Б. Малеев — Киев: Техника, 1991. — 134 с.
4. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод // И.Л. Монгайт. — М.: Недра, 1978. — 455 с.
5. Сорбция U (VI) из водных растворов углеродными сорбентами/ Закутецкий О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. // Радиохимия. — 2007. — Т.49, №1. — С. 61 — 64.
6. Removal of U (VI) from contaminated water by complexing – supported ultrafiltration / L. Yurlova, A. Kryvoruchko, I. Atamanenko, B. Kornilovich // Proceeding of the Membrane Scien and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation PERMEA 2003, — Bratislava (Slovakia), 2003. — P. 51.