

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук
Т.В. КРИСЕНКО, кандидат технічних наук
Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»,

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ КОАГУЛЯНТІВ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД СПОЛУК УРАНУ

В роботі приведено оцінку ефективності алюмінієвих коагулянтів на процес вилучення сполук урану з води. Досліджено залежність ступеня очищення модельного розчину шахтної води від урану в залежності від типу і дози коагулянту. Визначено умови ефективного очищення води від сульфатів і сполук урану методом вапнування.

Ключові слова: коагулянт, уран, шахтні води, очищення води, вапнування.

В работе приведена оценка эффективности алюминиевых коагулянтов на процесс извлечения соединений урана из воды. Исследована зависимость степени очистки модельного раствора шахтной воды от урана в зависимости от типа и дозы коагулянта. Определены условия эффективной очистки воды от сульфатов и соединений урана методом известкования.

Ключевые слова: коагулянт, уран, шахтные воды, очистка воды, известкование.

In this work an estimation of the efficiency of aluminum coagulants for the process of extracting uranium compounds from water is given. The dependence of the degree of purification of the model solution of mine water from uranium depending on the type and dose of coagulant is investigated. Conditions of effective water treatment from sulfates and uranium compounds by lime treatment method have been determined.

Key words: coagulant, uranium, mine water, water purification, lime treatment.

Вступ

Атомні електростанції і підприємства ядерної промисловості споживають значну кількість прісної води. Зростає рівень мінералізації води. Особливо значним підвищенням мінералізації води характеризуються шахтні води ядерних об'єктів. Вони часто забруднені сполуками урану і іншими токсичними речовинами. При сьгоднішніх дуже жорстких нормативах на

скидання концентрації сполук урану та інших важких металів в воді, яка скидається, необхідно знизити на стільки, що очищення води до допустимих рівнів може бути дуже дорогим. Тому доцільно переходити до замкнених систем охолодження. Це можливо при ефективному пом'якшенні підживлювальної води, що дозволить скоротити до мінімуму скидання продувних вод в природні об'єкти. Ефективне очищення шахтних вод від сульфатів, глибоке їх пом'якшення дозволять використовувати ці води повторно у виробництві, на енергетичних об'єктах.

Постановка проблеми, мета роботи

Проблема очищення шахтних вод є однією з найбільш важливих проблем охорони навколишнього середовища на підприємстві. Шахтні води, які утворюються при видобутку урану, а також стічні води, які утворюються на гірничо-збагачувальних комбінатах, забруднені зваженими і колоїдними речовинами, розчиненими мінеральними сполуками, бактеріальними домішками, сполуками урану, що перевищують гранично допустимі концентрації. Тому, як правило, такі води не можуть бути використані в народному господарстві або скинуті у водойми без попереднього очищення [1, 23].

Відомі технології очищення води від урану супроводжуються суттєвим забрудненням води сульфатами. Існуючі методи, що базуються на підлужуванні стічних вод і осадженні урану у вигляді осаду з подальшим підкисленням очищеної води, призводять до суттєвого вторинного забруднення води мінеральними сполуками. Крім того, ці методи недостатньо ефективні. Малоперспективними є сорбційні технології, що ґрунтуються на використанні природних, синтетичних і модифікованих сорбентів. Відомо, що сорбційна ємність сорбентів падає зі зниженням концентрації компонента в розчині. А при дуже низьких концентраціях ємність сорбентів вельми незначна, що призводить до утворення великих обсягів твердих відходів, які містять мізерні кількості урану. Витрати на переробку або поховання таких відходів досить великі.

Тому метою даної роботи була оцінка коагулянтів та визначення ефективних доз при очищенні води від сполук урану та сульфатів. В цілому це дасть можливість знизити рівень мінералізації природних і стічних вод, підвищити їх стабільність по відношенню до відкладень осадів, що дозволить широко впроваджувати замкнуті системи водокористування в ядерній галузі.

Виконання досліджень, аналіз отриманих результатів

При проведенні досліджень використовували модельні розчини шахтної води на основі водопровідної води з концентрацією урану $3,0 \dots 4,5 \text{ мг/дм}^3$.

Для очищення води від урану та сульфатів в якості коагулянтів використовували сульфат алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), сульфат заліза (II) (FeSO_4), Полвак-68, гідроксоалюмінат натрія ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) та гідроксохлорид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Для зниження концентрації урану та сульфатів в модельні розчини об'ємом 200 см³ додавали розраховану дозу коагулянту та вапна (у випадку визначення очищення від сульфатів), воду інтенсивно перемішували 2 – 3 хвилини, після чого відстоювали 2 години. Після відстоювання визначали залишкову концентрацію ураніл- та сульфат-іонів фотоколориметричним методом [2, 56; 3, 42].

Ступінь очищення води від урану (Z_U) та від сульфат-іонів ($Z_{SO_4^{2-}}$) розраховували за формулою (%):

$$Z = ((C_n - C_3)/C_n) \cdot 100,$$

де C_n та C_3 – відповідно, початкова та залишкова концентрації урану або сульфат-іонів, мг/дм³.

Як видно з табл. 1, тільки коагулянти $Na[Al(OH)_4]$ та $FeSO_4$ забезпечували досить високий рівень ступеня очищення води від урану. Пояснити це можна основним характером коагулянту $Na[Al(OH)_4]$. При його гідролізі відбувається підлужування середовища, що сприяє гідролізу і осадженню урану. Крім того, при високих значеннях рН утворюються іони гідроксоалюмінату, які взаємодіють з ураном з утворенням малорозчинних комплексів типу $\{[UO_2][Al(OH)_4]_2\}$. Відносно високий ступінь очищення при використанні сульфату заліза можна пояснити відновленням сполук урану двовалентним залізом з утворенням нерозчинних осадів.

Більш ефективним було комбінування коагулянтів (рис. 1).

Кращих результатів було досягнуто при очищенні води від урану при використанні кислого коагулянту Полвак-68 і основного коагулянту $Na[Al(OH)_4]$. При оптимальних співвідношеннях була досягнута повна очистка. Подібні результати були отримані при комплексному використанні коагулянтів $Na[Al(OH)_4]$ та сульфату заліза (II). Ймовірно, в даному випадку утворюються складні гідроксокомплекси типу $\{[UO_2][Al(OH)_4]_n\}^{(n-2)-}$, які при своїй низькій розчинності в воді легко коагулюють з позитивно зарядженими золями, що утворюються при гідролізі гідроксохлоридів алюмінію, які входять до складу коагулянту Полвак-68.

Як видно з рис. 1, ефективність очищення залежить від співвідношення кислого та основного коагулянтів. При цьому збільшення витрат коагулянтів не завжди призводить до підвищення ефективності очищення. В даному випадку важливо досягти умов взаємної коагуляції. При цьому більш важливим є співвідношення коагулянтів, а не їх дози.

Шахтні води характеризуються високим рівнем мінералізації. При цьому основними аніонами, за якими спостерігається перевищення концентрацій, є сульфати. Результати, наведені вище показують, що гідроксоалюмінат натрію забезпечує ефективну очистку води від урану, особливо при високих значеннях рН. З іншого боку в роботах [4, 51; 5, 70] описані процеси очищення вод від сульфатів вапнуванням в присутності

Таблиця 1

Вплив типу і дози коагулянту на ефективність очищення модельного розчину шахтної води від урану

Коагулянт	Доза коагулянту, мг/дм ³	[U] _{поч} мг/дм ³	[U] _{зал} мг/дм ³	Z _ц , %
Na[Al(OH) ₄]	5	3,3	0,61	81,5
	10		0,27	91,8
	15		0,01	99,8
	20		0,01	99,8
	25		0,01	99,8
	30		0,01	99,8
Полвак-68	5	3,8	3,25	14,5
	10		3,05	19,7
	15		2,35	38,2
	20		1,45	61,8
	25		1,10	71,1
	30		0,90	76,3
Al ₂ (SO ₄) ₃	5	3,0	1,75	41,6
	10		1,95	35,0
	15		2,15	28,3
	20		2,15	28,3
	25		1,95	35,0
	30		1,75	41,6
FeSO ₄	5	3,3	0,50	84,8
	10		0,50	84,8
	15		0,50	84,8
	20		0,50	84,8
	25		0,30	90,9
	30		0,35	89,4

алюмінієвих коагулянтів. Тому було цікаво перевірити ефективність даних реагентів, при демінералізації шахтних вод видобутку урану, які поряд із сульфатами містять сполуки урану.

Нами були проведені дослідження по вилученню сульфатів з води в присутності урану (табл. 2).

Як видно з таблиці 2, при обробці води реагентом Na[Al(OH)₄] та вапном при великих дозах реагентів досягнуто зниження вмісту сульфатів від 13,3 мг-екв/дм³ (638 мг/дм³) до 0,4 мг-екв/дм³ (19,2 мг/дм³) при повному вилученні урану з води. Безумовно, даний метод є перспективним як для дезактивації, так і для демінералізації шахтних вод.

Для зниження рН обробленої води при її вапнуванні замість гідроксоалюмінату натрію був використаний 2/3 гідроксохлорид алюмінію (ГОХА) (табл.3).

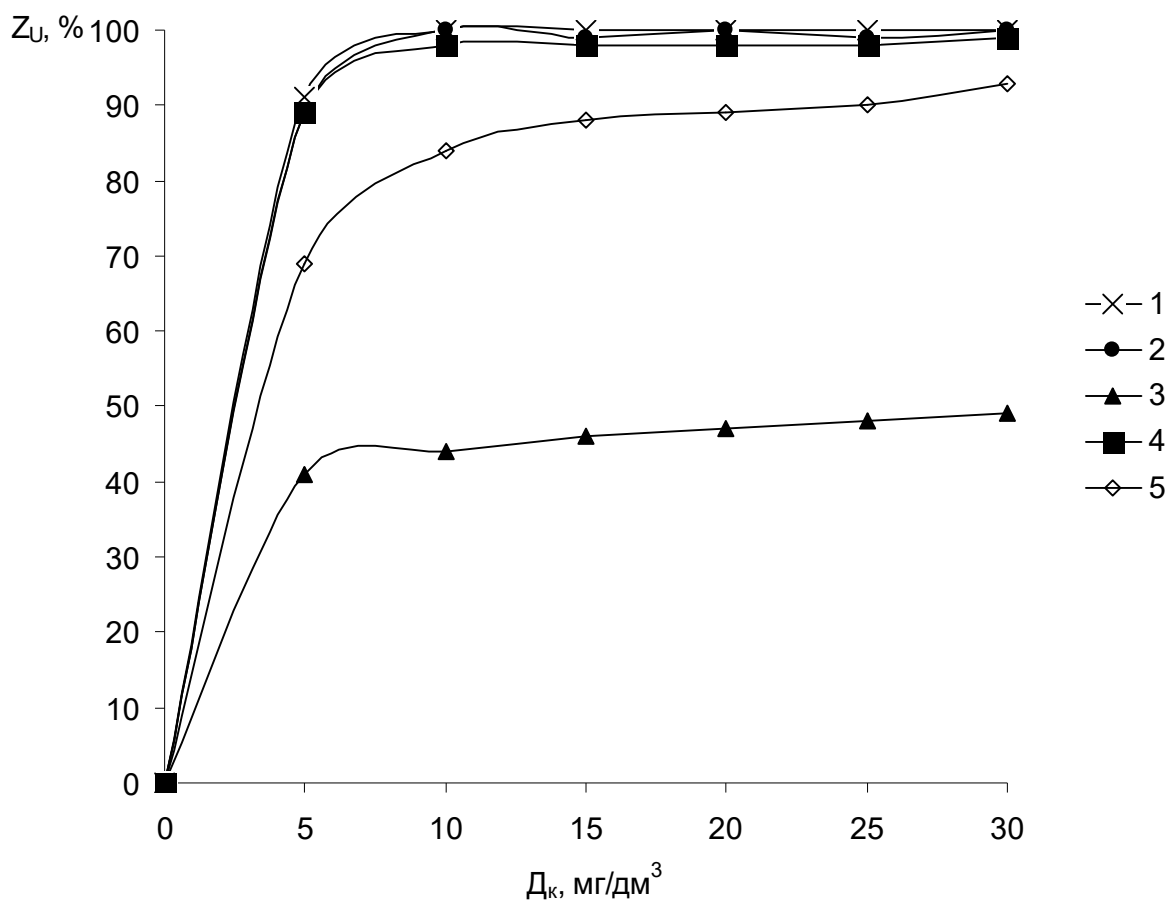


Рис. 1. Вплив дози гідроксоалюмінату натрію (D_k) на ступінь очищення води ($[U] = 3...4 \text{ мг/дм}^3$) від урану ($Z_u, \%$) при спільному використанні з коагулянтами Полвак-68, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 : **1,2** – 10 та 20 мг/дм^3 Полвак-68, відповідно; **3** – 10 мг/дм^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; **4,5** – 10 і 20 мг/дм^3 FeSO_4 , відповідно

Таблиця 2

Залежність ефективності очищення шахтної води (рН = 12,2, $[U] = 4,2 \text{ мг/дм}^3$) від урану і сульфатів в залежності від доз вапна і коагулянту $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

Показник		Доза CaO ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, мг/дм^3	
		1860; 1047	3720; 2093
рН	поч	12,20	12,20
	зал	10,48	10,89
SO_4^{2-} , мг-екв/дм^3	поч	13,30	13,30
	зал	10,00	0,40
$[U]$, мг/дм^3	поч	4,20	4,20
	зал	0,75	0,00

Таблиця 3

Залежність ефективності очищення модельного розчину від сульфатів та сполук урану в залежності від дози вапна та ГОХА

Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза Al(OH) ₂ Cl, ммоль/дм ³	рН		[U]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	Z _{SO₄²⁻}	Z _U
		поч	зал	мг/дм ³			%	
54,0	6,0	11,01	10,50	0,035	716	416	17,2	99,2
59,4		11,24	10,42	0,020	541	398	37,5	99,5
64,8		11,70	10,61	0,017	437	398	49,5	99,6
70,2		12,05	10,72	0,010	393	381	54,6	99,8
81,0		12,81	10,82	0,003	363	363	58,0	99,9
81,0	4,8	12,05	10,47	0,047	531	318	38,6	98,9
	5,4	12,05	10,34	0,031	380	363	56,0	99,3
	6,0	12,37	10,01	0,030	360	398	58,4	99,3
	6,6	11,90	9,50	0,021	338	434	61,0	99,5
	7,2	11,85	8,95	0,011	324	469	62,5	99,8

Як видно з табл. 3, в цьому випадку отримані цілком задовільні результати по очищенню води від сульфатів. Дуже високою була ефективність очищення води від урану. Ймовірно, це обумовлено, як високим рівнем рН, так і утворенням гідроксоалюмінату при цих рН. Внаслідок низького вмісту хлоридів у коагулянті вміст їх у воді після очищення збільшився незначно, хоча в деяких випадках перевищував 400 мг/дм³. Для зниження залишкового вмісту хлоридів в очищеній воді використовували 2/3ГОХА і гідроксоалюмінат натрію (табл. 4).

В цьому випадку вдалося не тільки знизити залишковий вміст хлоридів в очищеній воді, але і підвищити ефективність очищення води від сульфатів при майже повному її очищенню від урану.

Висновки

1. Вивчено вплив алюмінієвих коагулянтів на ефективність вилучення урану з модельних розчинів.
2. Встановлено, що найбільш ефективними коагулянтами є гідроксоалюмінат натрію і сульфат заліза при дозах більше 5 мг/дм³, які забезпечують утворення нерозчинних сполук урану.
3. Встановлено, що використання алюмінієвих коагулянтів і вапна в кількостях достатніх для зв'язування сульфатів в сульфогідроксоалюмінат кальцію забезпечує зниження вмісту сульфатів до 200...400 мг/дм³ при зниженні вмісту урану до концентрацій менших ГДК в поверхневих водоймах.

Таблиця 4

Залежність ефективності очищення модельного розчину ($[U] = 4,5$ мг/дм³; $[SO_4^{2-}] = 865$ мг/дм³; $[Cl^-] = 168$ мг/дм³) від сульфатів і сполук урану в залежності від дози вапна, гідроксоалюмінату натрія і ГОХА

Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза Na[Al(OH) ₄]: Al(OH) ₂ Cl, ммоль/дм ³	рН		[U]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	Z _{SO₄²⁻}	Z _U
		поч	зал	мг/дм ³			%	
54,0	2:4	11,07	10,70	0,015	443	275	48,8	99,7
59,4		11,85	10,89	0,020	431	275	50,2	99,6
64,8		12,05	11,10	0,021	415	275	52,0	99,5
70,2		12,01	11,05	0,011	381	275	55,9	99,8
81,0		12,20	11,20	0,010	332	301	61,6	99,8
81,0	1,6:3,2	12,20	11,20	0,018	371	274	57,1	98,6
	1,8:3,6	12,11	10,70	0,015	341	257	61,0	99,7
	2,0:4,0	12,05	10,50	0,012	334	260	61,4	99,7
	2,2:4,4	12,10	9,85	0,014	308	267	64,4	99,7
	2,4:4,8	12,00	9,21	0,008	288	289	66,7	99,8

Список літератури

1. Коваленко Г.Д. Основы радиационной экологии / Г.Д. Коваленко, В.С. Волошин. Мариуполь: Рената, 2009. 297 с.
2. Кагановский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды./ Л.А. Кагановский, М.А. Шевченко. К.: Наукова думка, 1980. Т. 1. 680 с.
3. Рябчикова Д.И. Аналитическая химия урана / Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. М.: АН СССР, 1962. 432 с
4. Рисухін В.В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В.В. Рисухін // Восточно-европейский журнал передових технологий. 2011. №5/3(53). С. 51–55.
5. Рисухін В.В. Очищення від сульфатів вод з підвищеною мінералізацією та жорсткістю / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С.Камаєв, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. 2011. № 2. С. 70–75.

Стаття надійшла до редакції 24.11.17