

Флотационное извлечение соединений **УРАНА (VI)** ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине

Установлена принципиальная возможность, целесообразность и высокая эффективность флотационного извлечения соединений урана (VI) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине. Показано, что при рациональных условиях проведения процесса степень извлечения урана составила 99,5 %, что соответствовало остаточной концентрации урана в растворе 0,01-0,25 мг/дм³. Предложены механизм взаимодействия собирателя с соединениями урана и методика регенерации собирателя.

Введение

Шахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды, образующиеся на горно-обогатительных комбинатах [1, 2], часто содержат примеси растворимых соединений урана (VI), превышающие предельно-допустимые концентрации [3]. Обычно для выделения урана из сточных вод промышленных предприятий используют методы химического осаждения, экстракции и сорбции [2, 4], коагуляции и флокуляции [5], методы, основанные на использовании мембран (ультрананофильтрация, обратный осмос) [6]. Однако эти методы, наряду с несомненными достоинствами, малоэффективны, а иногда и экономически невыгодны для обработки больших объемов разбавленных растворов, где с успехом может быть использована ионная флотация [7]. Для широкого внедрения данного метода в практику необходим поиск эффективных, экономически доступных флотационных реагентов и выбор наиболее рационального варианта проведения флотации в конкретных условиях производства. Таким

О.В. Перлова*,

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

А.А. Шырыкалова,

кандидат химических наук, ассистент кафедры медицинской химии, Одесский национальный медицинский университет

образом, разработка флотационных методов очистки воды от примесей урана, основанных на применении высокоэффективных реагентов, является актуальной проблемой. Цель данной работы – выяснить принципиальную возможность и целесообразность использования тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина (ТАА) в парафине в качестве флотационных собирателей при извлечении соединений урана (VI) из разбавленных сульфатных растворов. В работе [8] показано, что использование собирателей (поверхностно-активных веществ, ПАВ) в виде их тонкодиспергированных твердых растворов в парафине, хорошо адсорбирующих ионы металлов и обладающих высокой естественной гидрофобностью [8], позволяет не только снизить стоимость процесса очистки за счет уменьшения расхода ПАВ и возможности его легкой регенерации, но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов ПАВ.

Материалы и методы исследования

Оbjectами исследования служили сульфатные растворы урана (VI), содержащие от 1 до 50 мг металла в литре, имеющие pH 1,8. Для приготовления растворов использовали химически чистую соль $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ («Chemapol», Чехия). Концентрация сульфат-ионов составляла 0,02 моль/л.

В качестве собирателей использовали 0,5 % водные суспензии тонкодиспергированных

* Адрес для корреспонденции: olga_perlova@onu.edu.ua

0,5 моляльных твердых растворов ТАА в парафине. ТАА – это технический продукт, являющийся смесью третичных, вторичных и первичных алифатических аминов, содержащих в алкильной цепи 7-9 атомов углерода. Массовая доля третичных, вторичных и первичных алифатических аминов составляет 70 %, 25 % и 5 %, соответственно [9].

Для приготовления твердых растворов ТАА в парафине использовали гомогенизированный парафин с температурой плавления 53 ± 2 °С и ТАА со средней молекулярной массой 360 г/моль и ККМ $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Твердые растворы ТАА в парафине готовили путем растворения в нагретом до 60–70 °С (жидком) парафине необходимого количества ПАВ и последующего охлаждения раствора. Диспергирование твердых растворов ТАА в парафине в нагретой до 60–70 °С дистиллированной воде с целью получения 0,5 % суспензии осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 с частотой стриктора 22 кГц в течение 300 с. При диспергировании раствора ТАА в парафине молекулы ПАВ ориентировались на поверхности частиц парафина таким образом, что полярными группами они обращались в воду. Полученную в результате эмульсию охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения эмульсии получалась суспензия.

Флотационную обработку суспензий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха. Основной частью установки была стеклянная колонка высотой 0,11 м, диаметром 0,03 м. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка. Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся $5 \cdot 10^{-5}$ м³; время флотации – 600 с. Воздух в колонку подавали снизу через пористую пластинку со скоростью $5 \cdot 10^{-7}$ м³/с. Растворы в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них урана (VI) фотоколориметрически по стандартной методике [10] с использованием в качестве реагента арсеназо III. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения урана из раствора

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где C_p^0 и C_p – концентрации урана в растворе, соответственно, до и после флотации.

Электрокинетический потенциал (ξ) коллоидных частиц сублата определяли методом микроэлектрофореза [11]. Значения pH растворов изменяли с помощью 1 М раствора

Ключевые слова:
соединения урана (VI),
триалкиламин,
парафин,
флотационный
собираТЕЛЬ

КОН и измеряли с помощью универсального иономера ЭВ–74 со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали (рис. 1), что значение pH среды оказывает существенное влияние на эффективность процесса извлечения урана (VI) и электроповерхностные свойства суспензий сублатов (сублат – продукт взаимодействия извлекаемого вещества с собирателем, в составе которого извлекаемое вещество концентрируется на поверхности пузырьков воздуха [7]). Были изучены два случая изменения pH систем, отличающиеся порядком прибавления реагентов. В первом случае сначала происходило взаимодействие сульфатных комплексов уранила (pH $1,2 \div 1,4$) с собирателем, т.е. образовывалась суспензия сублата, после чего изменяли ее pH (рис. 1, кривые 1). Во втором случае сначала изменяли pH урансодержащих растворов, а затем

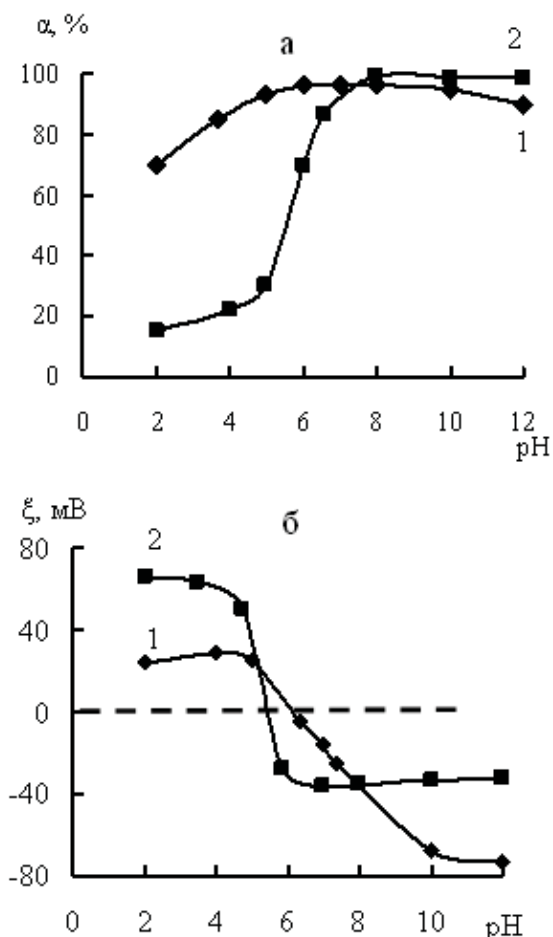


Рис. 1. Влияние pH суспензий сублатов (1) и pH растворов урана (VI) (2) на степень (α) извлечения урана (VI) (а) и электрокинетический потенциал (ξ) частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (б).

вводили суспензию собирателя, в результате чего образовывалась суспензия сублата (рис. 1, кривые 2). Максимальная степень извлечения урана (VI) в первом случае имела место в интервале значений pH 5–10, а во втором случае – в интервале значений pH 7–12 (рис. 1).

В кислых средах (при pH, меньших оптимальных) более целесообразно использовать первый порядок прибавления реагентов, так как при этом достигалась более высокая степень извлечения урана. В обоих случаях максимальная степень извлечения урана (VI) наблюдалась в области значений pH, в которых уран (VI) находился в форме гидроксида уранила [12], причем при оптимальных pH порядок прибавления реагентов не оказывал существенного влияния на эффективность извлечения урана (VI).

Установленный факт имеет большое практическое значение, так как позволяет использовать тонкодиспергированные твердые растворы ТАА в парафине в качестве флотационного собирателя при очистке урансодержащих сточных вод в широком интервале значений pH.

Характер изменения электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы суспензий сублатов мало зависит от того, каким образом устанавливали pH. Изоэлектрическое состояние частиц суспензий в обоих случаях достигалось при $\text{pH} \approx 6$ (рис. 1). При $\text{pH} < 6$ частицы сублатов заряжены положительно, а при $\text{pH} > 6$ – отрицательно. Положительные значения ξ -потенциала частиц суспензий сублатов в первом случае выше, чем во втором, а отрицательные – ниже.

Учитывая формы нахождения урана в растворе при различных pH, степень ионизации полярных групп ПАВ, а также знак электрокинетического потенциала частиц сублатов, можно предположить следующий механизм взаимодействия соединений урана (VI) с собирателем и строение поверхностного слоя частиц дисперсной фазы сублатов (рис. 2).

Изучение влияния расхода собирателя на степень извлечения урана (VI) из его сульфатных растворов с pH 4 и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (рис. 3) показало, что при данных условиях опытов оптимальным является расход собирателя, соответствующий 0,8 моль ТАА на 1 моль урана. Этому условию отвечает относительно высокое зна-

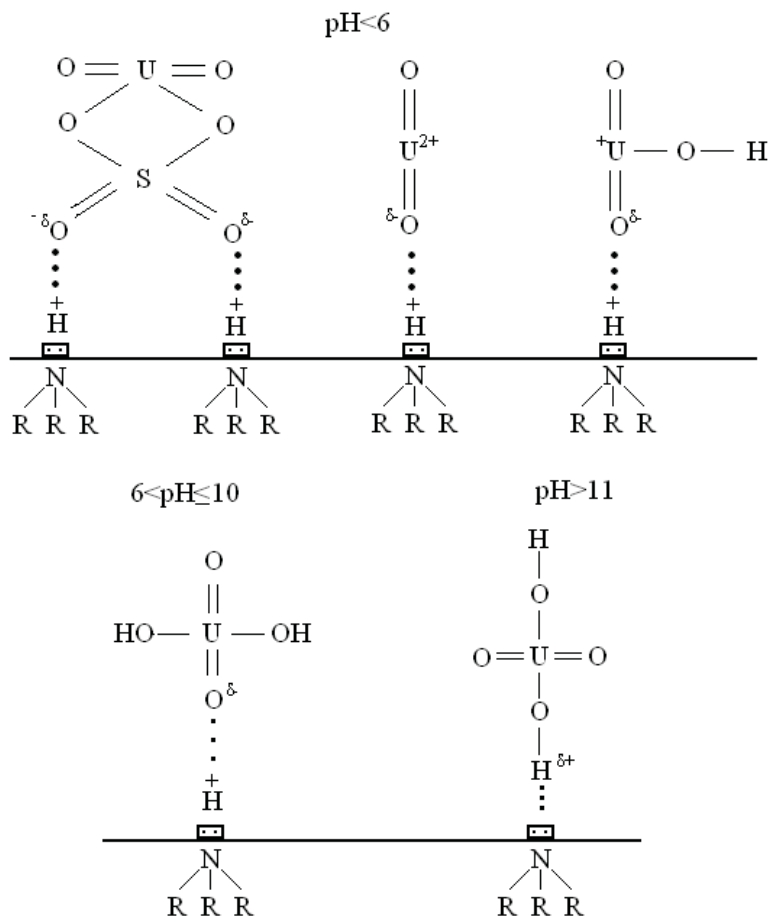


Рис. 2. Механизм взаимодействия соединений урана (VI) с собирателем и строение поверхностного слоя частиц дисперсной фазы сублатов.

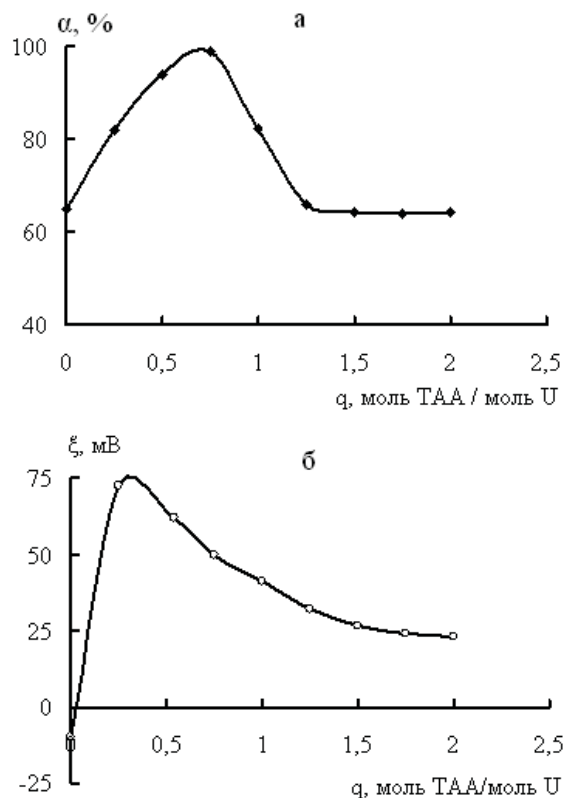


Рис. 3. Влияние мольного соотношения (q) компонентов ТАА:U на степень (α) извлечения урана (VI) (а) и электрокинетический потенциал (ξ) частиц дисперсной фазы суспензий сублатов (б). Значение pH 4. →

Таблица 1

Влияние исходной концентрации урана на эффективность флотационного извлечения урана из сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине (молярное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1, pH 4)

Исходная концентрация урана, мг/дм ³	Степень (α) флотационного извлечения, %	
	урана	дисперсной фазы
1	52	100
2	50	100
5	43	100
10	33	98
25	26	95
40	42	95
50	78	95

чение (50 мВ) положительного ξ -потенциала частиц дисперсной фазы суспензий сублата. С помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине можно достаточно эффективно извлечь уран (VI) из растворов с концентрацией урана (VI) 1–2 мг/дм³ и 50 мг/дм³ (табл. 1). Степень извлечения дисперсной фазы оставалась достаточно высокой во всем интервале исследуемых концентраций (табл. 1).

Возможность использования тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине для извлечения малых (миллиграммовых) количеств урана обусловлена тем, что исследуемые реагенты представляют собой твердые ионообменники, способные сорбировать урансодержащие ионы из растворов, концентрация которых ниже необходимой для осаждения этих ионов собирателями с образованием гидрофобных осадков.

Особенностью и существенным преимуществом способа извлечения урана с помощью растворов ТАА в парафине является возможность регенерации и повторного использования собирателя. Для регенерации собирателя выделенный флотацией пенный продукт (сублат) заливали горячим (343–353 К) раствором концентрированной серной кислоты (в соотношении 1:3). При этом парафин плавился и вместе с ТАА всплывал на поверхность раствора, а уран в концентрированном виде переходил в водную фазу. После охлаждения системы до комнатной температуры твердый раствор ТАА в парафине удаляли с поверхности и использовали повторно в качестве собирателя. Оказалось (табл. 2), что даже после пятикратной регенерации твердый раствор ТАА в парафине мог быть использован в качестве эффективного собирателя урана (VI).

Температура является одним из основных факторов, влияющих на эффективность про-

цесса флотации [7]. При повышении температуры от 283 до 293 К степень флотационного извлечения урана (VI) возрастала и достигала максимального значения (78 %) при высокой (95 %) степени флотационного извлечения дисперсной фазы суспензий (табл. 3). Это объясняется, вероятно, увеличением скорости диффузии урансодержащих частиц к поверхности собирателя и частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха [7].

При дальнейшем увеличении температуры от 293 до 333 К степень извлечения урана уменьшается от 78 до 30 %, очевидно, в связи с тем, что при повышении температуры адсорбционное равновесие, существующее на поверхности частиц тонкодиспергированного парафина и пузырьков воздуха, сдвигается в сторону десорбции.

Время, необходимое для достижения максимальной (при данных условиях опыта) степени извлечения урана (VI), составило 600 с (рис. 4).

Кинетика процесса описывалась уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (2)$$

где C и C_0 – концентрация (моль/дм³) урана в суспензии (растворе), соответственно, в начальный момент времени и в момент вре-

Таблица 2

Влияние кратности регенерации собирателя на степень (α) извлечения урана (VI) из сульфатных растворов при оптимальных условиях проведения процесса

Кратность регенерации собирателя	0	1	2	3	4	5	6	7
α , %	99,5	99,5	99,5	99	99	99	95	90

Таблица 3

Влияние температуры на эффективность флотационного извлечения урана из сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине (молярное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1, pH 4)

Температура, К	Степень (α) флотационного извлечения, %	
	урана	дисперсной фазы
283	58	90
293	78	95
303	65	99
313	57	99
323	40	99
333	30	99

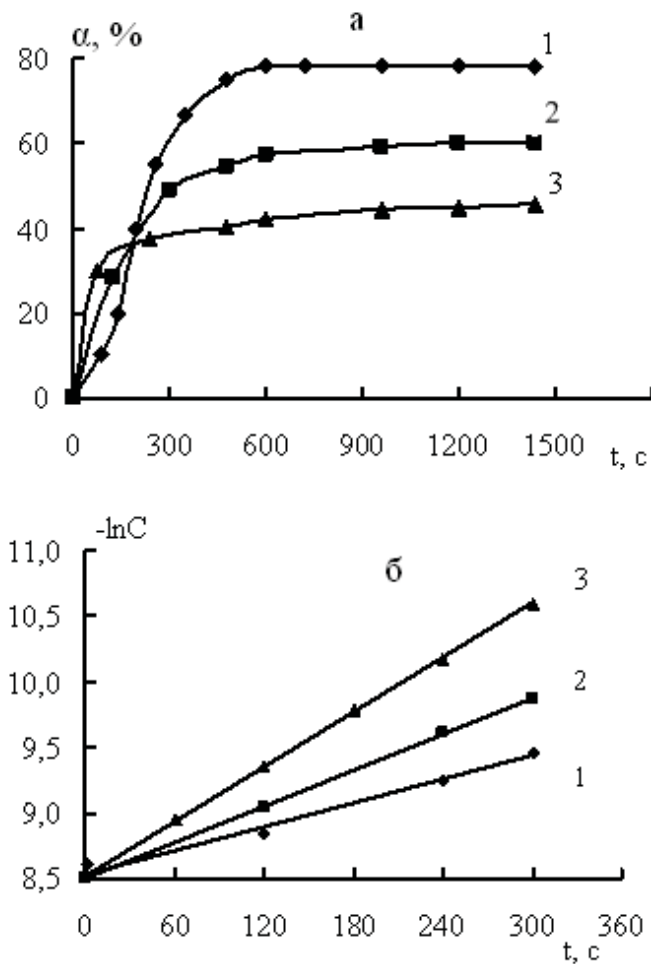


Рис. 4. Влияние времени (t) флотации на степень (α) извлечения урана (VI) (а) и величину $\ln C$ при 293 (1), 303 (2) и 313 (3) К (б). Значение pH 4.

мени t ; K – константа скорости флотационного процесса, c^{-1} .

Значения констант скорости, найденные путем графического решения уравнения (2) (рис. 4), составили (c^{-1}): $1,33 \cdot 10^{-3}$ (293 К), $1,83 \cdot 10^{-3}$ (303 К) и $2,50 \cdot 10^{-3}$ (313 К). Первый порядок флотации свидетельствует о том,

что лимитирующей стадией процесса является диффузия частиц суспензий сублатов к поверхности пузырьков воздуха [7].

Значение кажущейся энергии активации (E) процесса флотационного извлечения урана (VI), вычисленное путем графического решения уравнения Аррениуса, равнялось 22,85 кДж/моль, что подтвердило диффузионный характер флотационного процесса.

При оптимальных условиях проведения процесса (pH 5–10, собиратель – тонкодиспергированный 0,5 моляльный твердый раствор ТАА в парафине, расход собирателя 0,8 моль ТАА/моль урана, температура 293 К, время флотации 600 с) уран извлекался из сульфатных растворов методом флотации практически полностью (на 99,5 %, что соответствовало его остаточной концентрации в растворе 0,25 мг/дм³ при исходной концентрации урана 50 мг/дм³ и 0,01 мг/дм³ при исходной концентрации урана 2 мг/дм³), на 72 % (за одну операцию) и на 99 % (за две операции) из модельных растворов, имитирующих технологические растворы, образующиеся при сернокислотном вскрытии «бедных» урановых руд и содержащих, г/л [13]: U – 0,1, Ca²⁺ – 0,5, Mg²⁺ – 0,5, Fe – 0,5, Al – 2, SO₄²⁻ – 15.

Заключение

Применение тонкодиспергированных твердых растворов ТАА в парафине в качестве флотационных собирателей соединений урана при оптимальных условиях процесса позволило не только эффективно извлекать соединения урана из водных растворов (снизить остаточную концентрацию урана до ПДК), но и предотвратить вторичное загрязнение очищаемых растворов собирателем с возможностью его регенерации и повторного использования.



Литература

1. Смирнов Ю.В. Удаление отходов заводов по переработке уранового сырья / Ю.В. Смирнов, З.И. Ефимова, Д.И. Скороваров // Атомная техника за рубежом. 1975. № 11. С. 11-20.
2. Накипелов В.В. Урановая промышленность в СССР / В.В. Накипелов, А.Г. Чернов // Атомная энергия. 1990. Т. 68. № 4. С.227 – 229.
3. Бандман А.Л. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: Справочник / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская. Под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1988. 512 с.
4. Громов В.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.
5. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. К.: Наукова думка, 1982. 564 с.
6. Руденко Л.И. Мембранные методы очистки жидких радиоактивных отходов / Л.И. Руденко, В.Е. Хан // Докл. НАН Украины. 2004. № 10. С. 203-208.
7. Гольман А.М. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
8. Костик В.В. Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1988. 217 с.
9. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.М. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия. 1983. 792 с.
10. Марков В.К. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елисон. Под ред. В.К. Маркова. М.: Атомиздат, 1964. 503 с.
11. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров, А.Ф.Моргунов и др. Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 215 с.
12. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. М.: Атомиздат, 1979. 118 с.
13. Менчук В.В. Физико-химические закономерности флотационного выделения уран- и торийсодержащих анионов из разбавленных карбонатных и сернокислых растворов с помощью катионных поверхностно-активных веществ. Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1983. 161 с.



O.V. Perlova, A.A. Shirykalova

FLOTATION RECOVERY OF URANIUM (VI) COMPOUNDS FROM DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS USING THIN DISPERSED SOLID SOLUTIONS OF TRIALKYLAMINE IN PARAFFIN

The flotation recovery of uranium (VI) compounds from diluted sulfate solutions using colloidal solid trialkylamine solutions in paraffin was examined showing encouraging potential, feasibility and high recovery efficiency. It was demonstrated that under optimum conditions the process of uranium recovery can be as high as 99.5% which corresponds to residual uranium concentration in solution of 0.01-0.25 mg/dm³. A mechanism was suggested to control interaction between the flotation collector and uranium compounds. A method to regenerate the flotation collector was also proposed.

Key words: the uranium (VI) compounds, trialkylamine, paraffin, flotation collector

