



УДК 661.879:66.094.94

Комплексообразовательная ультрафильтрация урана

Абдрахманов Т.Г., Трошкина И.Д., Потапова К.И., Майборода А.Б.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 16.02.2011 г.

Аннотация

Изучено ультрафильтрационное извлечение урана с использованием высокомолекулярных водорастворимых полиэлектролитов анионного типа HengFloc 64826 и Praestol 2530 на установке с разделительными мембранами в виде полых волокон на основе полисульфона. Исследована зависимость селективности мембраны от концентрации полиэлектролита, значения pH и концентрации примесных ионов в растворе.

Ключевые слова: комплексообразовательная ультрафильтрация, уран, анионный полиэлектролит, полволоконный ультрафильтр, полисульфоновая мембрана, селективность, значение pH, ион.

Ultrafiltration recovery of uranium with using anionic water-soluble high molecular weight polyelectrolytes HengFloc 64826 and Praestol 2530 was investigated. Ultrafilter contained separating hollow fiber polysulfone membranes was used. Dependence of membrane selectivity from concentration of polyelectrolyte, pH value and concentration of impurity ions in solution was studied.

Keywords: complexing ultrafiltration, uranium, anionic polyelectrolyte, hollow fiber ultrafilter, polysulfone membrane, selectivity, pH value, ion

Введение

В грунтовых водах, сопутствующих отработанным подземным месторождениям урана, наблюдается повышенное его содержание. В связи с этим они могут стать альтернативным сырьевым источником урана.

Подземные воды зачастую используются в качестве питьевой воды, где содержание токсичного урана не должно превышать установленных норм ($0,015 \text{ мг/дм}^3$) [1]. Однако концентрация урана в водах, расположенных вблизи горнорудных районов, составляет сотни мкг/дм^3 , достигая 1 мг/дм^3 [2]. В связи с этим извлечение урана из подземных вод представляется перспективным как с точки зрения возможности вовлечения в сырьевую базу альтернативного источника урана, так и решения экологической проблемы.

Эксперимент

В представленной работе для извлечения урана из водных минерализованных растворов использован метод комплексообразовательной ультрафильтрации,

который отличает высокая скорость процесса. Он заключается в образовании комплексов водорастворимого полимера с извлекаемым металлом и пропускании их через мембрану ультрафильтрационного модуля. При этом комплекс полимера с металлом остается в концентрате (ретанте), а низкомолекулярные соединения проходят через ультрафильтрационную мембрану, образуя фильтрат (пермеат). К достоинствам этого метода можно отнести большую производительность при незначительных энергозатратах, обусловленных использованием невысоких рабочих давлений (0,02–0,2 МПа), непрерывность процесса, легкую его автоматизацию.

В качестве комплексообразователя использовали полиэлектролиты (ПЭ) анионного типа – ПЭ Praestol 2530 (Degussa, Германия) и полиэлектролит HengFloc 64826 (HengFloc, Китай). Выбор ПЭ обусловлен нахождением урана в подземных водах, в основном, в виде катионов.

Структура элементарного звена анионного полиэлектролита марки Praestol 2530 изображена на рис. 1.



Рис. 1. Структура элементарного звена анионного полиэлектролита Praestol 2530

Эксперименты проводили на лабораторной установке (рис. 2), основным элементом которой является ультрафильтрационный модуль, выполненный в виде трубки, внутри которой находится пучок мембранных полых волокон из полисульфона (номинально отсекаемая молекулярная масса растворенных веществ – 20 тыс. ат. ед.).

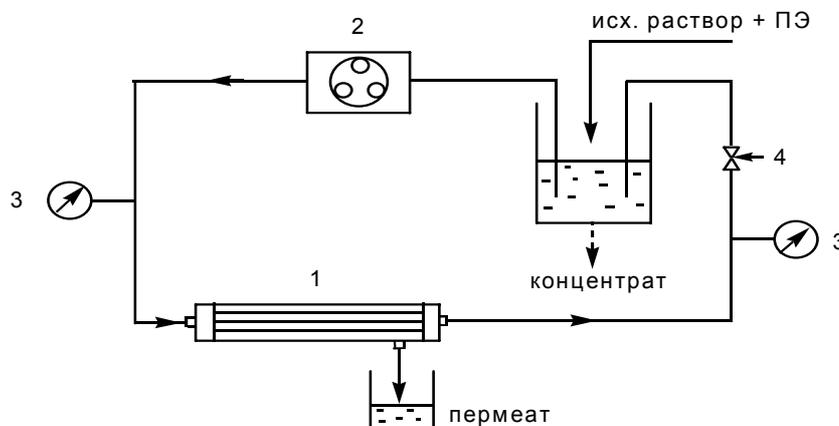


Рис. 2. Принципиальная схема ультрафильтрационной установки: 1 – мембранный модуль, 2 – перистальтический насос, 3 – манометры, 4 – вентиль

Материал мембраны характеризуется высокой прочностью, устойчивостью к действию окислителей и микроорганизмов, стабильностью работы как в кислой, так и в щелочной средах.

Основные характеристики лабораторной ультрафильтрационной установки приведены в таблице.

Движущей силой процесса ультрафильтрации является избыточное давление, поэтому фильтрование проводили, поддерживая на входе в мембранный модуль избыточное давление 0,02 МПа.

Таблица. Основные характеристики лабораторной ультрафильтрационной установки

Поверхность фильтрации, м ²	Материал мембраны	Размеры ультрафильтра		Скорость фильтрации, см ³ /мин*	Номинальная отсекаемая молекулярная масса, ат. ед.
		диаметр, мм	Длина, мм		
0.02	Поли- сульфон	25	250	20	20000

* по воде при трансмембранном давлении 0,1 МПа.

Степень задержания урана мембраной, или селективность (φ , %), определяли из соотношения:

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_{II}}{C_I} \right) \cdot 100\%$$

где C_I и C_{II} – концентрации урана соответственно в исходном растворе и пермеате, мг/дм³.

Изучение селективности мембраны по урану проводили при концентрации урана в растворе 20 мг/дм³, предварительно изучив рабочую область рН для используемых ПЭ. Значение рН изменяли добавлением растворов азотной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³. Исследования проводили при значении рН 6-8, характерных для подземных и грунтовых вод.

При изучении влияния различных анионов – сульфата, хлорида, нитрата и гидрокарбоната на селективность мембраны по урану использовали соли натрия с соответствующими анионами.

Обсуждение результатов

Влияние концентрации полиэлектролитов Praestol 2530 и HengFloc 64826 в растворе на селективность мембраны по урану отражено на рис. 3.

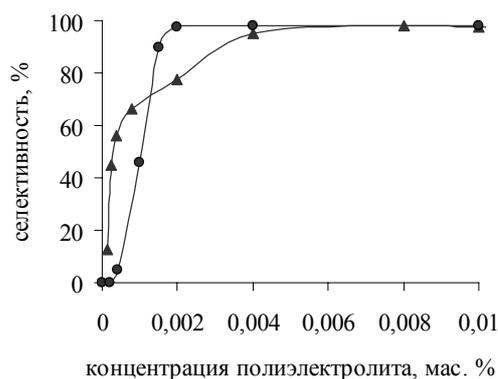


Рис. 3. Зависимость селективности мембраны по урану от концентрации полиэлектролитов в растворе (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

Из рис. 3 видно, что селективность мембраны по урану в присутствии полиэлектролита Praestol 2530 достигает 95,0 % при его концентрации 0,004 %, в случае ПЭ HengFloc 64826 – 97,4 %.

Дальнейшее повышение концентрации коагулянта нецелесообразно из-за усиления степени структурирования растворов и повышения их вязкости,

приводящей к увеличению давления внутри мембраны, что уменьшает срок службы полисульфоновых волокон.

Изучено влияние рН раствора на концентрацию урана в пермеате (рис. 4).

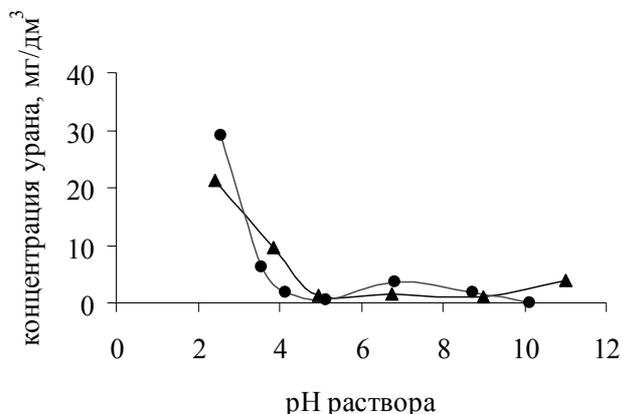


Рис. 4. Зависимость концентрации урана в пермеате от рН раствора (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

Как видно из рис. 4, рабочая область рН для используемых полиэлектролитов находится в интервале 4–12.

Изучение влияния различных анионов на селективность мембраны по урану проводили при выбранных концентрациях ПЭ (рис. 3) (для ПЭ Praestol 2530 – 0,004 %, ПЭ HengFloc 64826 – 0,002 %) (рис. 5-8).

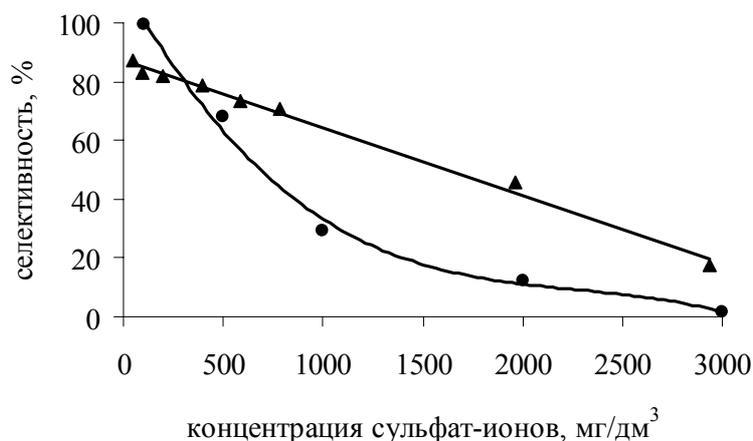


Рис. 5. Зависимость селективности полисульфоновой мембраны по урану от концентрации сульфат-ионов (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

Из рис. 5 видно, что присутствие сульфата натрия оказывает отрицательное конкурирующее влияние на селективность мембраны по урану в процессе комплексобразовательной ультрафильтрации при использовании обоих анионных полиэлектролитов, но приемлемое ее значение (80 %) сохраняется при концентрации соли до 500 мг/дм³.

Меньшее влияние на селективные свойства мембраны по урану оказывают нитрат и хлорид натрия (рис. 6, 7).

Ход кривых на рис. 6 показывает, что селективность мембраны по урану при использовании полиэлектролита HengFloc 64826 с увеличением концентрации нитрата натрия до 3 г/дм³ снижается до 40%, в то время как при применении ПЭ Praestol 2530 она уменьшается лишь незначительно.

Влияние хлорид-иона на селективность мембраны аналогично влиянию на нее нитрат-иона. Из рис. 7 видно, что при использовании полиэлектролита HengFloc 64826 селективность уменьшается до 40 %, в то время как в случае Praestol 2530 селективность падает до 70 % при увеличении концентрации хлорид-ионов до 3 г/дм³.

Существенное влияние на селективность оказывает содержание бикарбонат-ионов. При увеличении их концентрации до 200-240 мг/дм³ селективность мембраны по урану падает практически до нуля (рис. 8).

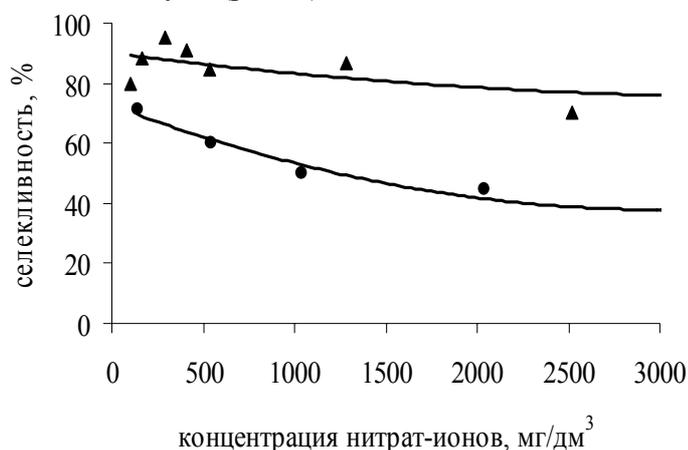


Рис. 6. Зависимость селективности полисульфоновой мембраны по урану от концентрации нитрат-ионов (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

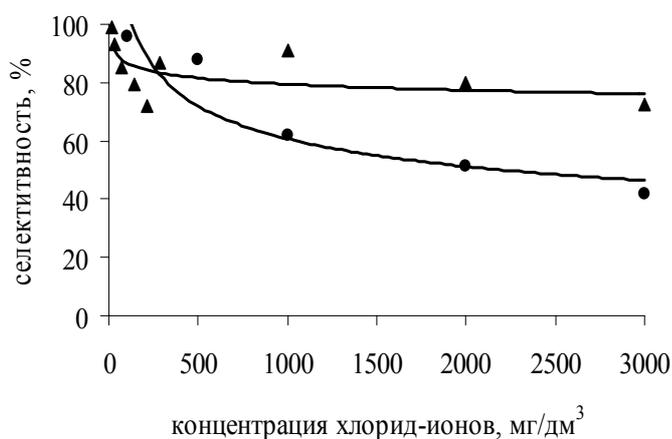


Рис. 7. Зависимость селективности полисульфоновой мембраны по урану от концентрации хлорид-ионов (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

Максимальное отрицательное влияние гидрокарбонат-ионов на селективность мембраны по урану можно объяснить наиболее высоким значением константы комплексообразования с ним уранил-иона по отношению к константам с другими анионами, которые увеличиваются в ряду [3, 4]:



Повышение концентрации нейтральных и отрицательно заряженных комплексов уранила-иона в растворе приводит к уменьшению селективности мембраны по урану в присутствии анионных полиэлектролитов.

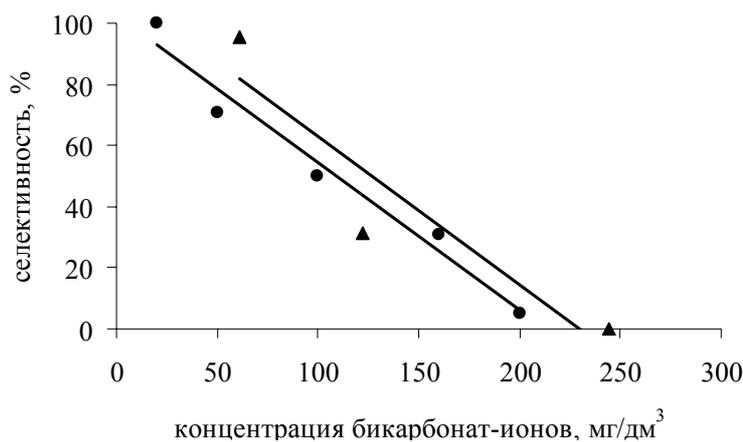


Рис. 8. Зависимость селективности полисульфоновой мембраны по урану от концентрации бикарбонат-ионов (▲ – Praestol 2530 и ● – HengFloc 64826)

Заключение

1. Изучена селективность мембраны по урану в присутствии полиэлектролитов Praestol 2530 и HengFloc 64826. Определены оптимальные концентрации ПЭ в растворе – 0,004 мас. % и 0,002 мас. %, соответственно, при которых селективность мембраны по урану составляет 95,0 % и 97,4 %.

2. Определена рабочая область pH для ультрафильтрационного извлечения урана, которая составила для обоих полиэлектролитов 4–12.

3. При изучении влияния анионов (сульфат-, хлорид-, нитрат- и гидрокарбонат-) на селективность мембраны по урану, установлено, что максимальное отрицательное воздействие оказывает присутствие в растворах гидрокарбонат-ионов.

Список литературы

1. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07. Дополнения и изменения №1 к гигиеническим нормативам “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования” ГН 2.1.5.1315-03.
2. Ахметов Р.М. Техногенез геологической среды горнорудных районов Восточного Башкортостана. Автореферат дисс....канд. г.–м. н. – Екатеринбург: УГГУ, 2010.
3. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
4. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407с.

Абдрахманов Тимур Георгиевич – аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, (495)4967609

Abdrakhmanov Timur G. – post graduate student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, tid@rctu.ru

Трошкина Ирина Дмитриевна – старший научный сотрудник, доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,

Потапова Ксения Игоревна – студент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Майборода Андрей Борисович – кандидат химических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Troshkina Irina D. – senior scientist, Dr. Sc., professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Potapova Ksenia I.– student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Mayboroda Andrew B. – Ph. D (chem), associate professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow