

Dehydration of Iron Ferrocyanides Solid Deposits

Radovenchyk Ya.V., Kotlyarova V.S.

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The features of iron ferro-cyanides solid deposits sedimentation and filtration during the separation from liquid phase are investigated. The main parameters of filtration and sedimentation, the influence of pH and solid phase concentration are determined. The possibility and advantages of capillary filtration application for phases separation are considered.

Key words: ferro-cyanides, sedimentation, filtration, capillary filtration, dehydration.

Received April 4, 2011

УДК 628.1.034.2

Очистка шахтных вод от урана коагуляцией

Омельчук Ю.А.¹, Рудковская Е.В.¹, Гомеля Н.Д.²

¹ *Севастопольский национальный университет
ядерной энергии и промышленности*

² *Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Приведены результаты исследований по очистке шахтных вод от урана методом коагуляции. Изучены процессы очистки урансодержащих шахтных вод в зависимости от типа и дозы коагулянта, типа и дозы флокулянтов, pH среды. Определены оптимальные условия полной очистки воды от примесей урана. Установлено, что коагулянты в значительной мере увеличивают эффективность очистки воды от урана флокулянтами. Определены условия реагентной очистки воды от сульфатов с одновременным выделением урана из воды.

Ключевые слова: коагуляция, флокулянты, урансодержащие шахтные воды.

Приведено результати досліджень з очищення шахтних вод від урану методом коагуляції. Вивчено процеси очищення уранвмістних шахтних вод у залежності від типу та дози коагулянту, типу та дози флокулянтів, pH середовища. Визначено оптимальні умови повного очищення води від домішок урану. Встановлено, що коагулянти значною мірою збільшують ефективність очищення води від урану флокулянтами. Визначено умови реагентного очищення води від сульфатів з одночасним виділенням урану з води.

Ключові слова: коагуляція, флокулянти, уранвмістні шахтні води.

Очистка шахтных вод является сложной и актуальной проблемой, особенно в промышленных регионах, где вследствие антропогенного влияния грунтовые и поверхностные воды характеризуются повышенной минерализацией. Это привело к тому, что большая часть населения этих регионов использует некачественную воду в системах питьевого водоснабжения [1, 2].

Еще более остро стоит проблема очистки шахтных вод, загрязненных ураном. Сброс таких вод без надлежащей очистки не допускается.

Шахтные воды, образующиеся при добыче урана, а также сточные воды, образующиеся на горнообогатительных комбинатах, часто содер-

жат примеси урана, превышающие предельно допустимые концентрации. Существующие методы, основанные на подщелачивании сточных вод и осаждении урана в виде осадка с последующим подкислением очищенной воды, приводят к существенному вторичному загрязнению воды минеральными соединениями, кроме того, эти методы недостаточно эффективны. Методы, основанные на использовании мембран (ультрананофильтрация, обратный осмос), дорогостоящие. При их использовании образуются большие объемы концентратов, которые сложно перерабатывать. Поэтому разработка методов очистки воды от примесей урана, основанных на

применении высокоэффективных коагулянтов и флокулянтов, является актуальной проблемой. Применение таких реагентов позволит эффективно очищать шахтные и сточные урансодержащие воды.

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

Существующая технология очистки урансодержащих шахтных вод основана на известковании воды. При повышенных значениях pH происходит гидролиз соединений урана и их осаждение. После отстаивания и фильтрования воду нейтрализуют серной кислотой и сбрасывают в водоемы. При этом содержание сульфатов увеличивается. Поэтому было интересно выделить соединения урана из воды без существенного засоления [3, 4].

Для решения задачи очистки воды от соединений урана без известкования были использованы коагулянты.

Ранее при использовании флокулянтов для извлечения из воды образующихся комплексов урана с флокулянтами использовали ультрафильтрационные методы. 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. Эффективность процессов очистки зависит от многих факторов: типа и дозы коагулянта, pH среды, сочетание реагентов.

В задачи работы входило: 1) исследовать процессы очистки урансодержащих шахтных вод в зависимости от типа и дозы коагулянта; 2) определить влияние pH среды на эффективность очистки воды от урана; 3) выявить условия достижения полной очистки воды от примесей урана.

Проведена оценка эффективности коагулянтов для очистки воды от урана. В качестве коагулянтов изучены реагенты РИКС-А0, Полвак-68, сульфат алюминия, сульфат железа (II). Также изучены некоторые флокулянты: катионного типа Polymun-СК; анионного типа Magnaflock-351 (реагенты фирмы «Ciba»); анионного типа CWL-40 (реагент фирмы «Nalko»).

В качестве объекта исследования использовали модельный раствор на основе севавтопольской водопроводной воды с концентрацией урана около 4 мг/л, pH 8,0, Ж = 7,9 мг-экв/дм³, Щ = 7,7 мг-экв/дм³.

Для проведения исследований использовали коагулянты и флокулянты в дозах от 5 до 30 мг/дм³.

Уран может образовывать комплексные катионы и анионы. Заряд комплексных ионов урана зависит от pH среды. При pH > 6,5 уран в открытых системах присутствует в виде анионных карбонатных комплексов [UO₂(CO₃)₃]Г, [UO₂(CO₃)₃]4⁻. При pH < 6,5 уран в воде находится в виде положительно заряженных комплексов типа [(UO₂)OH]⁺, [(UO₂)₃(OH)₅]⁺, [(UO₂)₂(OH)₂]²⁺, [(UO₂)₄(OH)₇]⁺, при pH < 5 уран в воде находится преимущественно в виде ионов UO₂²⁺ [5, 6].

Для очистки воды от урана использовали коагулянты, которые образуют положительно заряженные золи Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, Полвак-68 и отрицательно заряженные золи (коагулянт РИКС-А0).

Как видно из табл.1, только коагулянты РИКС-А0 и FeSO₄ обеспечивали достаточно высокий уровень степени очистки воды от урана.

Объяснить это можно основным характером коагулянта РИКС-А0. При его гидролизе происходит подщелачивание среды, что способствует гидролизу и осаждению урана. Кроме того, при высоких значениях pH образуются ионы гидроксоалюмината, которые взаимодействуют с ураном с образованием малорастворимых комплексов типа {[UO₂][Al(OH)₄]₂}.

Таблица 1. Влияние типа и дозы коагулянта на эффективность очистки воды от урана

Доза коагулянта, мг/дм ³	РИКС-А0; [U] в воде – 3,3 мг/дм ³		Полвак-68; [U] в воде – 3,8 мг/дм ³		Al ₂ (SO ₄) ₃ ; [U] в воде – 3,0 мг/дм ³		FeSO ₄ ; [U] в воде – 3,3 мг/дм ³	
	[U] _{ост.} , мг/дм ³	Z, %	[U] _{ост.} , мг/дм ³	Z, %	[U] _{ост.} , мг/дм ³	Z, %	[U] _{ост.} , мг/дм ³	Z, %
5	0,61	81,5	3,25	14,5	1,75	41,6	0,50	84,8
10	0,27	91,8	3,05	19,7	1,95	35,0	0,50	84,8
15	0,00	100,0	2,35	38,2	2,15	28,3	0,50	84,8
20	0,01	99,7	1,10	71,1	1,95	35,0	0,30	90,9
25	0,00	100,0	1,45	61,8	2,15	28,3	0,50	84,8
30	0,00	100,0	0,90	76,3	1,75	41,6	0,35	89,4

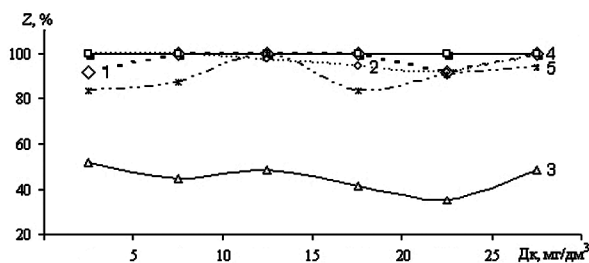


Рис.1. Влияние дозы Полвак-68 (D_k) на степень очистки воды от урана (Z) при совместном использовании с РИКС-А0 (1, 2), $Al_2(SO_4)_3$ (3) и $FeSO_4$ при разных дозах D_k , мг/дм³: 1, 3, 4 – 10; 2, 5 – 20.

Относительно высокую степень очистки при использовании сульфата железа (II) можно объяснить восстановлением соединений урана двухвалентным железом с образованием нерастворимых осадков.

Более эффективным было комбинирование коагулянтов. Лучшие результаты были достигнуты при очистке воды от урана при использовании кислого коагулянта Полвак-68 и основного коагулянта РИКС-А0. При оптимальных соотношениях была достигнута полная очистка. Такие же результаты были получены при комплексном использовании коагулянтов РИКС-А0 и сульфата железа (II). Вероятно, в данном случае образуются сложные гидроксокомплексы типа $\{[UO_2][Al(OH)_4]_n\}^{n-}$, которые при низкой растворимости в воде легко коагулируют с положительно заряженными зольями, образуя

мися при гидролизе гидроксохлоридов алюминия, которые входят в состав коагулянта Полвак-68.

Как видно из рис.1, эффективность очистки зависит от соотношения кислого и основного коагулянтов. При этом увеличение расхода коагулянтов не всегда приводит к повышению эффективности очистки. В данном случае важно достичь условий взаимной коагуляции. При этом более важным является соотношение коагулянтов, а не их дозы.

То же можно сказать и о применении сульфата железа (II). Здесь с увеличением дозы коагулянта происходит подкисление раствора, что до определенной степени уменьшает восстановительные свойства железа. Возможно также увеличение растворимости соединений урана в более кислой среде. Известно, что флокулянты часто используют для выделения урана из воды [6]. Они также повышают эффективность очистки отстаиванием и фильтрованием за счет флокуляции. Поэтому в данной работе при очистке воды от урана были использованы коагулянты.

Были изучены процессы очистки воды от урана с совместным использованием коагулянтов и флокулянтов.

Катионный флокулянт Polymup-СК, активным компонентом которого является полиэтиленмин, эффективно образует комплексы с соединениями урана при $pH > 6,5$. Однако он

Таблица 2. Влияние дозы Polymup-СК и РИКС-А0 на эффективность очистки воды от урана при pH 8

Доза Polymup-СК, мг/дм ³	$[U]_{н}$, мг/дм ³			$[U]_{ост}$, мг/дм ³			Доза РИКС-А0, мг/дм ³			Z, %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
5	3,8	3,3	3,3	3,70	1,13	2,33	–	10	20	2,6	65,8	29,4
10	3,8	3,3	3,3	3,65	2,00	2,47	–	10	20	4,0	39,4	25,2
15	3,8	3,3	3,3	3,70	2,47	1,33	–	10	20	2,6	25,2	59,7
20	3,8	3,3	3,3	3,25	2,33	1,80	–	10	20	14,5	29,4	45,5
25	3,8	3,3	3,3	3,35	1,67	0,33	–	10	20	11,8	49,4	90,0
30	3,8	3,3	3,3	3,55	1,33	2,00	–	10	20	6,7	59,7	39,4

Таблица 3. Эффективность умягчения и очистки воды от урана и сульфатов в зависимости от доз извести и коагулянта РИКС-А0

Показатель	CaO; РИКС-А0, мг/дм ³	
	1860; 1047	3720; 2093
pH	12,20/10,48	12,20/10,89
Жесткость, мг-экв/дм ³	16,8/4,0	16,8/3,0
Концентрация кальция, мг-экв/дм ³	8,8/2,0	8,8/1,0
Концентрация сульфатов, мг-экв/дм ³	13,3/10,0	13,3/0,4
Общая щелочность, мг-экв/дм ³	6,0/6,0	6,0/9,0
Гидратная щелочность, мг-экв/дм ³	0,0/3,5	0,0/7,0
Содержание урана, мг/дм ³	4,2/0,75	4,2/0,0

Примечание. В числителе – начальное, в знаменателе – остаточное количество.

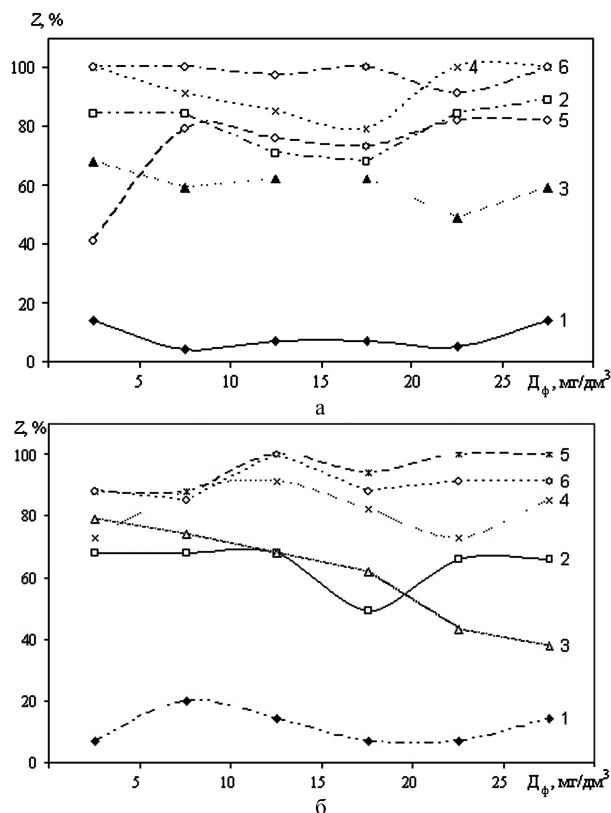


Рис.2. Влияние дозы флокулянтов (D_f) CWL-40 (а) и Magnafloc-351 (б) на степень очистки воды от урана (Z) при расходе коагулянтов РИКС-А0 (1–5) и Полвак-68 (6), мг/дм³: 1 – 0 (рН 8,0); 2 – 10 (рН 4,0); 3 – 10 (рН 6,0); 4 – 10 (рН 8,0); 5 – 20 (рН 8,0); 6 – 10 (рН 8,0).

гидрофилен и плохо удаляется из воды коагулированием. Именно этим можно объяснить относительно низкий уровень степени очистки воды от урана при совместном использовании данного флокулянта с коагулянтом РИКС-А0 (табл.2). В данном случае уран образует более прочные комплексы с полиэтиленимином, чем с алюминатом натрия. Однако эти комплексы достаточно хорошо растворимы в воде и слабо удаляются отрицательно заряженным золем гидроксида алюминия.

Кроме катионных флокулянтов, в данной работе были использованы флокулянты анионного типа CWL-40 и Magnafloc-351. Такие флокулянты содержат карбоксильные группы, которые способны взаимодействовать с ураном. В данном случае (рис.2) флокулянты обеспечивают эффективную очистку воды от урана в присутствии коагулянтов. При этом применение коагулянта Полвак-68 было более эффективным, чем коагулянта РИКС-А0. Вероятно, это обусловлено тем, что положительно заряженные золи, образующиеся при гидролизе коагулянта Полвак-68, лучше сорбируют комплексы

анионных флокулянтов, которые заряжены отрицательно.

Как и при использовании катионного флокулянта Polymup-СК, эффективность очистки мало зависела от дозы флокулянта. Вероятно, в данном случае наименьшей из используемых доз флокулянтов достаточно для связывания соединений урана. Более сложной является задача связывания этих комплексов при осаждении. Без использования коагулянтов эффективность очистки крайне низкая.

Для анионных флокулянтов следовало ожидать повышения эффективности очистки воды от урана при снижении рН среды. Однако этого не произошло. Наоборот, отмечено некоторое снижение степени очистки. Вероятно, это связано со снижением степени диссоциации карбоксильных групп флокулянта при снижении рН среды, а следовательно, и со снижением электрокинетического потенциала макромолекул, уменьшением их линейных размеров вследствие сворачивания молекул.

В целом анионный флокулянт CWL-40 обеспечивает эффективную очистку воды от урана при рН 8,0 и дозах коагулянтов РИКС-А0 и Полвак-68 на уровне 10 мг/дм³. Флокулянт Magnafloc-351 более эффективен при дозе коагулянта РИКС-А0 20 мг/дм³ и дозе коагулянта Полвак-68 10 мг/дм³.

Из приведенных результатов видно, что коагулянты в значительной мере увеличивают эффективность очистки воды от урана флокулянтами.

Шахтные воды часто характеризуются высоким уровнем минерализации. При этом основными анионами, по которым наблюдается превышение концентраций, являются сульфаты.

Нами были проведены исследования по извлечению сульфатов из воды в присутствии урана. Как видно из табл.3, при обработке воды реагентом РИКС-А0 и известью при больших дозах реагентов достигнуто снижение жесткости с 16,8 до 3 мг-экв/дм³, снижение содержания сульфатов с 13,3 мг-экв/дм³ (638 мг/дм³) до 0,4 мг-экв/дм³ (19,2 мг/дм³) при полном извлечении урана из воды.

Безусловно, данный метод является перспективным и для дезактивации, и для деминерализации шахтных вод.

Выводы

Показано, что среди использованных алюминиевых и железных коагулянтов наиболее эффективными являются РИКС-А0 и сульфат железа (II). Эффективность алюминийсодержащего коагулянта с основными свойствами обусловлена повышением рН среды и возможно-

стью образования гидроксокомплексов с ураном. Эффективность сульфата железа (II) обусловлена восстановлением урана с образованием малорастворимых соединений.

Установлено, что при совместном использовании кислых и основных коагулянтов можно достичь высокой эффективности очистки воды от урана при определенных соотношениях и дозах.

При использовании катионных, анионных флокулянтов, кислых и основных коагулянтов лучшие результаты по очистке воды от урана получены при обработке воды анионными флокулянтами при $\text{pH} \geq 8$ с последующей обработкой коагулянтом на основе гидроксохлорида алюминия.

Определены условия реагентной очистки воды от сульфатов с одновременным выделением урана из воды.

Список литературы

1. Коваленко Г.Д., Волошин В.С. Основы радиационной экологии. — 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., Малеев В.Б. Снижение загрязнения шахтных вод в подземных условиях. — Киев : Техника, 1991. — 134 с.
4. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод. — М. : Недра, 1978. — 455 с.
5. Псарева Т.С., Закутецкий О.И., Стрелко В.В. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана // Доп. НАН України. — 2003. — № 12. — С. 130–135.
6. Amamanenko Y.D., Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Y., Kornilovich B.Y. Ultrafiltration removal of U (VI) from contaminated water // Desalination. — 2003. — Vol. 158. — P. 151–156.

Поступила в редакцию 20.06.11

Mine Waters Purification from Uranium by Coagulation Method

Omelchuk Yu.A.¹, Rudkovskaya E.V.¹, Gomelya N.D.²

¹ Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry

² National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The results of mine waters from uranium purification by coagulation method are reduced. The processes of uranium-containing mine waters purification depending on coagulant type and dose, flocculants type and dose, medium pH are investigated. The optimal conditions of water full purification from uranium impurities. It is established that coagulants significantly increase water purification efficiency from uranium flocculants. The conditions of water reagent purification from sulphates with uranium simultaneous extraction from water are determined.

Key words: coagulation, flocculants, uranium containing mine water.

Received June 20, 2011

УДК 62-531.3

Пропорциональное дозирование реагентов-антинакипинов в котельных и системах водоснабжения

Мицкевич А.А.

Вятский государственный университет, Киров, РФ

Предложен реагентный способ предотвращения образования новых и постепенного устранения старых солевых отложений (накипи) на внутренних стенках труб и внутренних поверхностях теплообменников горячего водоснабжения тепловых пунктов. Высокий уровень отложений солей возникает при их работе без периодических промывок. Разработано устройство для дозирования реагента и постоянного контроля давления в рабочем трубопроводе. Это устройство предусматривает ограничение максимального времени между вводом очередных доз реагента.

Ключевые слова: отложение солей, реагенты-антинакипины, дозирование реагента.