

А.П. Криворучко, И.Д. Атаманенко, Л.Ю. Юрлова

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ВОД С РАЗЛИЧНЫМ
СОЛЕСОДЕРЖАНИЕМ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ**

Исследовано влияние различного солесодержания очищаемых вод на закономерности только ультрафильтрационной и ультрафильтрационной в сочетании с комплексообразованием очистки вод, загрязненных U(VI). Коэффициент задерживания урана используемыми мембранами в процессе исследований достигал значений 0,90 – 0,999.

Ключевые слова: дифференциально сканирующая калориметрия, ионная сила раствора, комплексообразование, полиэтиленмин, солесодержание, ультрафильтрация, уран.

Введение. В настоящее время в Украине острой остается проблема очистки вод, загрязненных ураном вследствие эксплуатации атомных и тепловых станций, разработки урановых рудников. Поэтому основным направлением работ по охране окружающей среды является дальнейшее совершенствование технологических процессов для создания малоотходных технологий [1, 2]. К таковым можно отнести мембранные технологии, используемые для очистки вод различного происхождения [3 – 6].

Цель данной работы – проведение исследований по очистке вод, содержащих уран, имеющих различное солесодержание, методами ультрафильтрации (УФ) и комплексообразования – ультрафильтрации (КОУФ) при помощи УФ-мембран.

Методика эксперимента. В работе использовали УФ-мембраны УПМ-20, УПМ-50, УФМ-50 производства фирмы "Владипор" (Россия). Характеристики данных мембран приведены в табл.1.

Эксперименты проводили в тупиковой ячейке объемом 1 дм³ (площадь мембраны – 0,95 дм²) при скорости вращения магнитной мешалки ~300 об/мин и рабочем давлении 0,2 МПа. Для создания давления использовали сжатый азот особой чистоты, чтобы исключить возможность образования карбонатных комплексов урана в процессе очистки. Очищали исследуемые растворы (по 0,5 дм³), содержащие 10 мг/дм³ U(VI). Концентрация добавляемого комплексообразующего реагента – 40 мг/дм³, т.е. соотношение массовых концентраций комплексообразующего реагента и урана составляло 4 : 1 [7].

Таблица 1. Паспортные характеристики исследуемых мембран

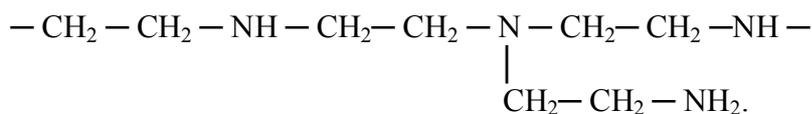
Мембрана	Материал	Средний размер пор, нм	Максимальное давление, МПа	Рабочий диапазон рН	Производительность по дистиллированной воде, дм ³ /(м ² ·ч) (при 0,1 МПа)
УПМ-20	Полисульфонамид	20	0,6	2–12	60
УПМ-50	То же	50	0,6	2–12	72
УФМ-50	Полиамид	50	0,6	2–12	240

Рабочие растворы U(VI) готовили из соли $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ на основе вод с различным солесодержанием:

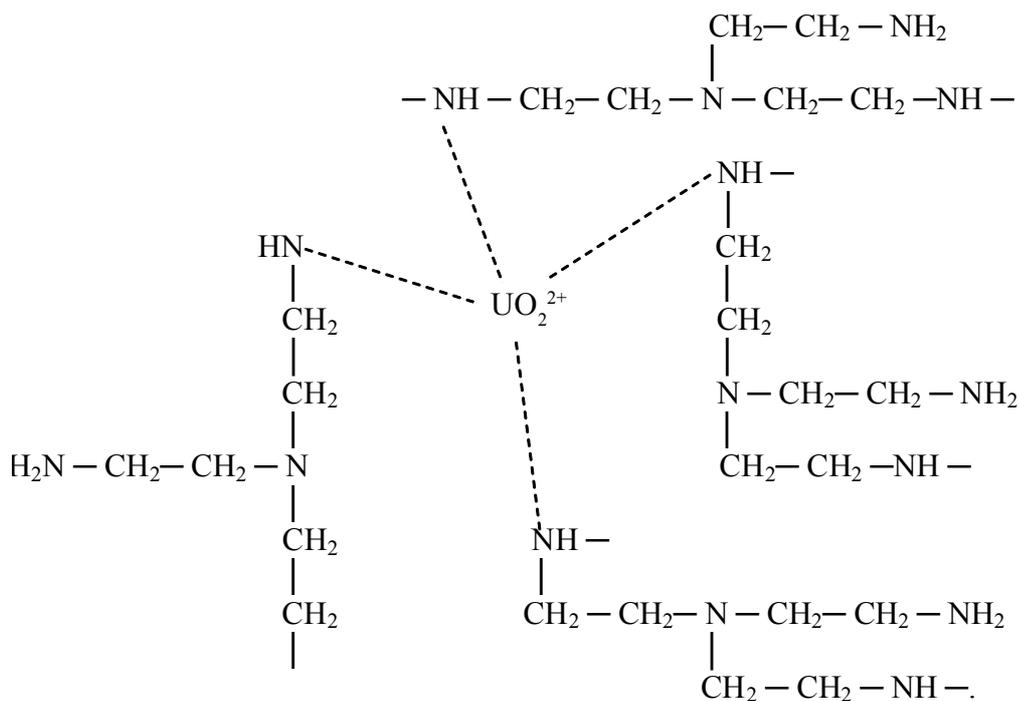
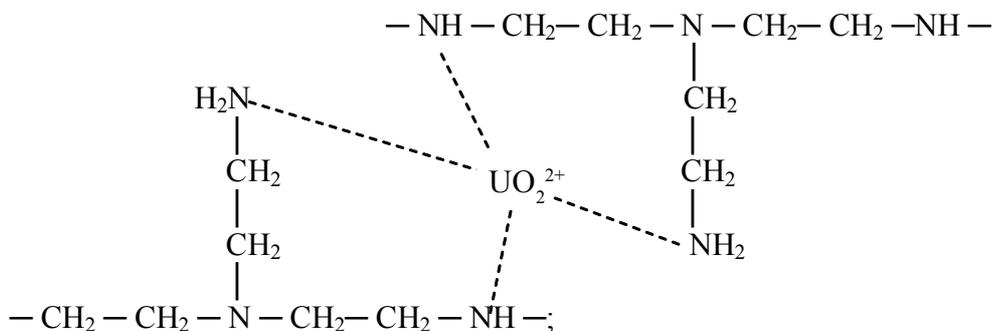
- дистиллированной воде;
- растворе хлорида натрия с концентрацией 0,2925 – 5,85 г/дм³;
- водопроводной воде г. Киева с концентрацией основных катионов, мг/дм³: Na^+ – 19,8; K^+ – 4,4; Ca^{2+} – 68,1; Mg^{2+} – 11,2;
- имитате шахтной воды урановых рудников (г. Жёлтые воды), примерное солесодержание которой, мг/дм³: $Ca(NO_3)_2$ – 660, $CaCl_2$ – 244, $NaHCO_3$ – 205, Na_2SO_4 – 336, K_2SO_4 – 25, $MgSO_4$ – 29,4, $MgCl_2$ – 202;
- имитате умягченной шахтной воды, примерное солесодержание которой, мг/дм³: $NaHCO_3$ – 600, $Ca(HCO_3)_2$ – 17, $Mg(OH)_2$ – 65.

Эксперименты по очистке вод, содержащих уран, в которых фоновой была дистиллированная вода, проводили при рН 3 – 10, все остальные эксперименты – при рН 7,5 – 8, поскольку рН шахтных вод находится в этом диапазоне.

В качестве комплексообразующего реагента использовали полиэтиленмин (ПЭИ) – как наилучший комплексообразующий реагент [5]. Для исследований использовали ПЭИ ("Sigma-Aldrich") с молекулярной массой 60 кДа и разветвленным строением молекул. Повторяющийся структурный элемент ПЭИ разветвленного строения можно условно изобразить формулой



Этот полимер отличается способностью образовывать с ураном стойкие комплексные соединения [3, 4, 7] следующих возможных структур:



Полученные комплексы ПЭИ и металла впоследствии могут быть легко разрушены, например, подкислением или электролизом [4, 8]. Перечисленные свойства ПЭИ позволяют многократно использовать его в комбинированном процессе комплексообразование – ультрафильтрация для очистки загрязненных вод.

При ультрафильтрационном разделении вод, содержащих уран, отбирали пробы пермеата по 40 см³. Концентрацию U(VI) в них определяли фотометрически [9], в результате чего была определена задерживающая способность исследуемых мембран относительно U(VI). В соответствии с этим рассчитаны коэффициенты задерживания урана мембранами (R) [10] и трансмембранные потоки (J_v) [11].

Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) было исследовано состояние воды в исходных (выдержанных в дистиллированной воде ~ 24 ч) и использованных для очистки вод, содержащих уран, мембранах УПМ-20, УПМ-50 и УФМ-50 [12]. Эндотермы снимали при помощи микрокалориметра ДСМ-2М со скоростью сканирования 4 град/мин [13,14] в температурном интервале (-50 – +20)°С. Исследуемую мембрану, масса которой составляла 0,004÷0,008 г, запрессовывали в контейнер и подвергали охлаждению жидким азотом в течение 1 – 2 мин до -50°С. Затем систему выдерживали в течение нескольких минут при данной температуре для установления равновесия.

Содержание слабосвязанной воды рассчитывали по эндотермам плавления льда, а сильносвязанной – по разности общего влагосодержания и содержания слабосвязанной воды [12, 14, 15]. Влагосодержание исследуемых мембран определяли высушиванием образцов до постоянной массы при 30÷35°С [16]. Точность измерения полученных данных составляла ± 0,001 г_{воды}/г_{сух.мембр}, точность измерения температуры на эндотермах ДСК – ±1,0°С. Радиус пор был рассчитан по методике, приведенной в [17,18].

Результаты и их обсуждение. Изучено влияние рН исходных растворов, содержащих уран, на степень его извлечения. Для исследований использовали раствор, приготовленный на дистиллированной воде. Очистку проводили с помощью мембран УПМ-20 [7] и УПМ-50.

На рис. 1, а кривая 1 характеризует влияние рН на процесс извлечения урана из раствора, в котором отсутствовал полиэлектролит, с помощью мембраны УПМ-20. Следует отметить, что максимальный коэффициент задерживания урана получен при рН 9 и равен 0,91.

При исследовании раствора, содержащего U(VI) и ПЭИ в соотношении концентраций $C_{\text{ПЭИ}} : C_{\text{U(VI)}} = 4 : 1$, получены результаты, представленные на рис. 1, а (кривая 3), из которых следует, что уже при рН 5 достигается высокое значение коэффициента задерживания урана мембраной УПМ-20 (0,98). При дальнейшем повышении рН до 6 – 9 коэффициент задерживания урана достигает максимально возможных значений – 0,999.

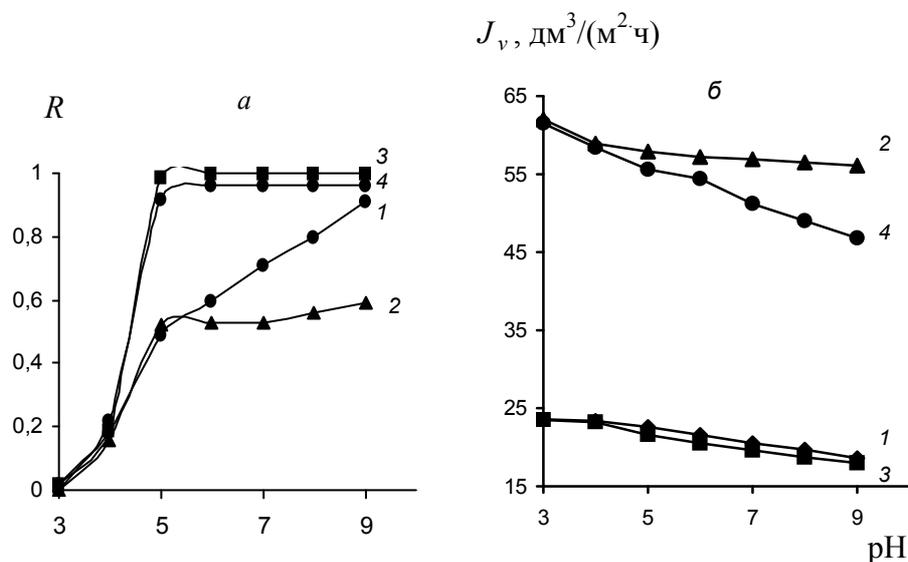


Рис. 1. Зависимость коэффициентов задерживания U(VI) (а) мембранами УПМ-20 (1, 3), УПМ-50 (2, 4) и трансмембранных потоков (б) от рН раствора, содержащего уран, без ПЭИ (1, 2) и при его добавлении в оптимальном соотношении массовых концентраций $C_{\text{ПЭИ}} : C_{\text{U(VI)}} = 4 : 1$ (3, 4)

Улучшение задерживающей способности мембран по отношению к U(VI) при повышении рН связано со способностью урана в водных растворах формировать коллоидные частицы за счет образования различных гидроксокомплексов [19], которые под воздействием давления способны проникать в поры мембраны, уменьшая таким образом ее поровое пространство. Также на поверхности мембраны может образовываться слой из гидроксокомплексов урана, что, в свою очередь, способствует задерживанию последнего. Добавление ПЭИ приводит к образованию комплексов урана с ПЭИ, что повышает эффективность процесса задерживания урана.

На рис. 1, б (кривые 1, 3) представлены данные, характеризующие изменение трансмембранного потока в процессе очистки водного раствора, содержащего уран, с помощью мембраны УПМ-20. Водные системы очищали без ПЭИ и в его присутствии при соотношении массовых концентраций $C_{\text{ПЭИ}} : C_{\text{U(VI)}} = 4 : 1$. Во всем исследуемом диапазоне рН наблюдалось уменьшение трансмембранного потока с 6,57 до 5,00 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что также объясняется постепенным закупориванием пор в результате образования различных комплексов урана.

При очистке воды от U(VI) с помощью мембраны УПМ-50 получены аналогичные результаты (см. рис. 1, а, б, кривые 2, 4). Однако следует

отметить, что коэффициент задерживания U(VI) мембраной УПМ-50 при использовании ПЭИ ниже, чем коэффициент задерживания U(VI) мембраной УПМ-20. Он достигает 0,96 при pH 6 – 9 (см. рис. 1, а, кривая 4). При очистке воды без комплексообразующего реагента коэффициент задерживания U(VI) мембраной УПМ-50 с повышением pH изменяется мало и остается невысоким (0,52 – 0,59) в диапазоне pH 5 – 9 (см. рис. 1, а, кривая 2). Вышеизложенное можно объяснить тем, что средний размер пор мембраны УПМ-50 (50 нм) существенно больше среднего размера пор мембраны УПМ-20 (20 нм). Поэтому небольшие по размеру гидроксокомплексы урана задерживаются мембраной УПМ-50 в меньшей мере, чем мембраной УПМ-20. Комплексы U(VI) – ПЭИ имеют гораздо большие размеры и задерживаются эффективнее. Однако небольшая часть комплексов урана проникает через мембрану УПМ-50 в пермеат, уменьшая таким образом коэффициент задерживания U(VI).

Из-за сравнительно большого размера пор мембраны УПМ-50 трансмембранные потоки существенно больше, хотя и уменьшаются с ростом pH, что связано с возможным попаданием комплексов урана в поры мембраны и, следовательно, постепенным уменьшением ее порового пространства, а также с возможным образованием слоя из комплексов урана на поверхности мембраны УПМ-50 (см. рис. 1, б, кривые 2, 4).

Методом ДСК определено состояние воды в мембранах УПМ-20 и УПМ-50 как с добавлением ПЭИ, так и без него (табл. 2 – 5).

Анализ полученных данных показывает, что при увеличении pH от 4 до 9 происходит уменьшение общего влагосодержания мембраны УПМ-20 как с комплексообразующим реагентом, так и без него. Изменение количества поглощенной воды полимерной мембраной происходит за счет уменьшения количества слабосвязанной воды. Это свидетельствует об уменьшении размеров поровых пространств, что подтверждают рассчитанные радиусы пор (см. табл. 2, 3). Как видно, количество сильносвязанной воды возрастает в обоих случаях, что является следствием увеличения количества микропор, вода в которых не замерзает и является сильносвязанной.

Следует отметить, что в присутствии комплексообразующего реагента (см. табл. 3) уменьшение общего влагосодержания, количества слабосвязанной воды и радиуса пор более существенно, чем без него (см. табл. 2).

Для выяснения влияния структурных параметров мембран на процесс очистки растворов, содержащих уран, а также на их разделительные свойства (коэффициент задерживания и трансмембранный поток) были проведены аналогичные исследования состояния воды и для мембраны УПМ-50, имеющей одинаковую химическую природу с мембраной УПМ-20 (см. табл. 4, 5).

Таблица 2. Состояние воды в мембране УПМ-20 после очистки растворов, содержащих уран, без добавления ПЭИ, и рассчитанный радиус пор при различных значениях рН

Параметр	рН			
	4	5	7	9
Влагосодержание, %	49,2	48,7	47,4	46,5
Слабосвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,86	0,80	0,69	0,65
Сильносвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,11	0,15	0,21	0,22
Радиус пор со слабосвязанной водой, нм	9,9	9,4	8,1	7,4

Таблица 3. Состояние воды в мембране УПМ-20 после очистки растворов, содержащих уран, с добавлением ПЭИ при соотношении массовых концентраций $C_{ПЭИ} : C_{U(VI)} = 4 : 1$, и рассчитанный радиус пор при различных значениях рН

Параметр	рН			
	4	5	7	9
Влагосодержание, %	47,1	46,2	45,7	45,7
Слабосвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,71	0,64	0,60	0,60
Сильносвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,18	0,22	0,24	0,24
Радиус пор со слабосвязанной водой, нм	9,7	7,1	7,2	7,1

Как видно из табл. 4, общее влагосодержание мембраны УПМ-50 при изменении рН практически не меняется. Это объясняется тем, что в результате уменьшения порового пространства количество слабосвязанной воды снижается, в то время как количество сильносвязанной воды увеличивается, т.е. количество микропор растет. Это, в свою очередь, должно приводить к улучшению задерживающей способности мембраны и уменьшению трансмембранного потока (см. рис. 1).

Таблица 4. Состояние воды в мембране УПМ-50 после очистки растворов, содержащих уран, без добавления ПЭИ, и рассчитанный радиус пор при различных значениях рН

Параметр	рН			
	4	5	7	9
Влагосодержание, %	53,7	52,6	52,5	53,3
Слабосвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,87	0,82	0,84	0,82
Сильносвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,29	0,29	0,28	0,32
Радиус пор со слабо- связанной водой, нм	10,3	9,8	9,2	8,7

Исследования показали, что после очистки растворов, содержащих уран, с добавлением ПЭИ состояние воды в мембране УПМ-50 изменяется. Все полученные величины – общее влагосодержание, количество слабо- и сильносвязанной воды – уменьшаются. Следует отметить, что эти изменения более существенны при введении в растворы комплексообразующего реагента (см. табл. 5).

Таблица 5. Состояние воды в мембране УПМ-50 после очистки растворов, содержащих уран, с добавлением ПЭИ при соотношении массовых концентраций $C_{ПЭИ} : C_{U(VI)} = 4 : 1$, и рассчитанный радиус пор при различных значениях рН

Параметр	рН			
	4	5	7	9
Влагосодержание, %	53,5	51,2	46,8	47,6
Слабосвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,92	0,86	0,79	0,84
Сильносвязанная вода, Г/Г _{сух.мембр}	0,23	0,19	0,09	0,06
Радиус пор со слабо- связанной водой, нм	10,1	8,3	8,4	8,2

При сравнении данных табл. 3 и 5 выявлено, что размеры поровых пространств, несмотря на наличие комплексообразующего реагента в обоих случаях, в мембране УПМ-50 после очистки исследуемых растворов выше, чем в мембране УПМ-20, что, в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента задерживания и увеличению трансмембранного потока (см. рис. 1).

Перестройка порового пространства в полимерных мембранах происходит во всех приведенных случаях (см. табл. 2 – 5). Возникают стерические препятствия из-за образования различных гидроксокомплексов U(VI) [19] и его комплексов с ПЭИ [7], которые способны проникать в поры мембраны либо перекрывать их, уменьшая размеры последних. Не исключается также возможность образования слоя из комплексов урана на поверхности мембраны. Все это приводит к увеличению коэффициента задерживания U(VI) и уменьшению трансмембранного потока.

Далее нами было исследовано влияние хлорида натрия, содержащегося в различных водах, на процесс ультрафильтрационного извлечения урана. Поэтому были проведены эксперименты, позволяющие определить влияние ионной силы раствора, создаваемой хлоридом натрия, на извлечение U(VI).

На рис. 2 показано влияние концентрации хлорида натрия на коэффициент задерживания U(VI) исследуемой мембраной УПМ-20 и трансмембранный поток.

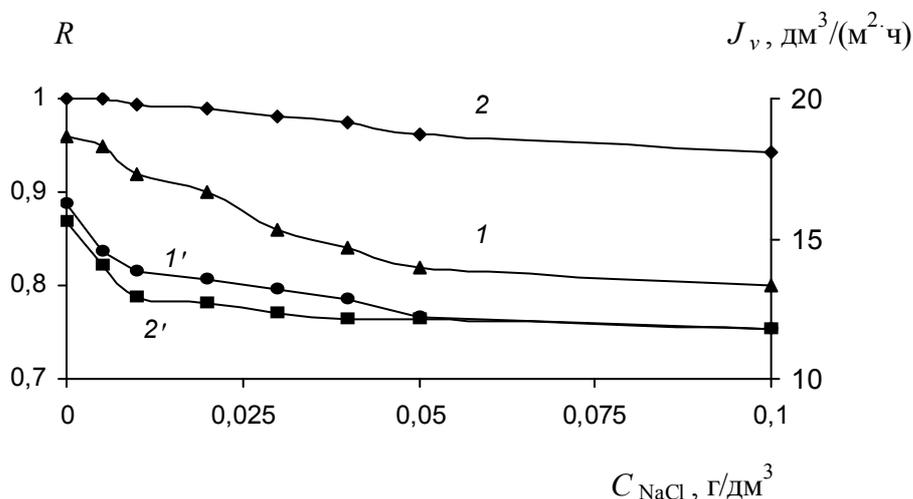


Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания U(VI) (1, 2) мембраной УПМ-20 и трансмембранного потока (1', 2') от концентрации хлорида натрия без ПЭИ (1, 1') и при его добавлении (соотношение массовых концентраций $C_{ПЭИ} : C_{U(VI)} = 4 : 1$) (2, 2')

Как видно из полученных данных, влияние концентрации NaCl на коэффициент задерживания U(VI) достаточно существенно, так как величина R уменьшается с 0,96 (при отсутствии хлорида натрия) до 0,80 (при концентрации NaCl 5,85 г/дм³) (см. рис. 2, кривая 1). Трансмембранный поток при вышеприведенных условиях уменьшается с ростом концентрации хлорида натрия от 4,52 до 3,27 дм³/(м²·ч) (см. рис. 2, кривая 1').

На рис. 2 (кривые 2, 2') представлены данные, характеризующие изменение основных параметров мембранного процесса (R и J_v) при очистке водного раствора, который содержал U(VI), хлорид натрия и ПЭИ. Последний вводили при концентрации, соответствующей соотношению массовых концентраций $C_{\text{ПЭИ}} : C_{\text{U(VI)}} = 4 : 1$. Как показано ранее, концентрацию хлорида натрия повышали от 0,2925 до 5,85 г/дм³. Добавление в исследуемую систему ПЭИ значительно нивелирует влияние концентрации NaCl на извлечение урана из загрязненного раствора, так как величина R существенно выше на протяжении всего исследуемого интервала концентраций NaCl (см. рис. 2, кривая 2). Так, при концентрации NaCl 0,2925 – 0,585 г/дм³ U(VI) практически полностью задерживается мембраной УПМ-20 (R достигает 0,990 – 0,999). При дальнейшем повышении концентрации хлорида натрия в растворе наблюдается уменьшение коэффициента задерживания U(VI) до 0,94.

Трансмембранный поток (см. рис. 2, кривая 2') резко уменьшается (с 4,33 до 3,28 дм³/(м²·ч)) при введении хлорида натрия до концентрации 0,585 г/дм³. Дальнейшее повышение концентрации хлорида натрия не приводит к значительному уменьшению трансмембранного потока.

Как в первом, так и во втором случае уменьшение коэффициента задерживания U(VI) может быть связано с негативным влиянием на этот процесс увеличивающейся ионной силы раствора, создаваемой хлоридом натрия.

В табл. 6 представлены результаты, характеризующие состояние воды в исходной мембране УПМ-20 и исследованной после очистки растворов, содержащих U(VI) и NaCl без добавления ПЭИ. Как видно, происходит перераспределение порового пространства в полимерной матрице мембраны. Радиус пор со слабосвязанной водой уменьшается, что приводит к уменьшению количества слабосвязанной воды. Появляются поровые пространства с радиусом 4,0 нм, в которых находится структурная вода. Наблюдаемые изменения состояния воды свидетельствуют о возможном частичном попадании в поровые пространства гидроксокомплексов урана. Незначительное увеличение общего влагосодержания является следствием расположения этих комплексов также и на поверхности мембраны.

Табл. 6. Состояние воды в исходной мембране УПМ-20 и после очистки растворов, содержащих U(VI) и NaCl без добавления ПЭИ, и рассчитанный радиус пор при различных концентрациях NaCl

Параметр	Исходная мембрана	Мембрана и U(VI)	Мембрана, U(VI) и NaCl при концентрации, г/дм ³				
			0,585	1,17	2,34	2,925	5,85
Влагосодержание, %	50,0	50,9	51,7	50,7	50,9	49,8	50,2
Слабосвязанная вода, г/г _{сух.мембр}	0,68	0,53	0,69	0,49	0,45	0,42	0,41
Структурная вода, г/г _{сух. мембр.}	–	0,26	0,15	0,26	0,32	0,26	0,29
Сильносвязанная вода, г/г _{сух.мембр}	0,34	0,25	0,24	0,27	0,26	0,31	0,32
Радиус пор со слабосвязанной водой, нм	12,2	10,8	10,5	8,7	6,2	6,2	5,5
Радиус пор со структурной водой, нм	–	4,0	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8

Состояние воды в мембране УПМ-20 после очистки вод, содержащих U(VI), в присутствии NaCl претерпевает ряд изменений. По мере повышения концентрации NaCl количество слабосвязанной воды снижается. Радиус пор, в которых находится эта вода, уменьшается почти в два раза (см. табл. 6). Структурная же вода ведет себя аномально. Так, наблюдается скачкообразное увеличение ее количества в начальный период ($C_{NaCl} = 0,585 - 1,17$ г/дм³). При дальнейшем повышении концентрации NaCl происходит незначительное увеличение количества этой воды. Однако радиус пор, в которых она находится, остается постоянным. Следует отметить, что количество сильносвязанной воды возрастает. Это свидетельствует о росте количества микропор (радиус достигает 1,5 нм). При этом вода в микропорах не замерзает. Однако общее влагосодержание мембраны практически не меняется.

Следовательно, такие количественные изменения состояния воды в результате воздействия соли на полимерный каркас мембраны оказывают влияние на разделительные характеристики мембраны УПМ-20 (см. рис. 2). Несмотря на структурные изменения полимерного каркаса мембраны и состояния воды в ней, определяющее влияние на коэффициент задерживания урана и трансмембранный поток оказывает ионная сила раствора, создаваемая в данном случае NaCl.

В табл. 7 представлены результаты, характеризующие изменение состояния воды в мембране УПМ-20 после очистки вод, содержащих U(VI) и NaCl, при добавлении ПЭИ. Как видно, при повышении концентрации NaCl радиус пор со слабосвязанной водой уменьшается, что приводит к уменьшению ее количества. Структурная вода появляется лишь при концентрации NaCl 2,34 г/дм³ и ее количество составляет ~ 0,30 г/г_{сух. мембр.}. Радиус порового пространства, в котором она находится, колеблется около 4 нм (табл. 7). В отличие от предыдущего эксперимента (см. табл. 6), количество сильносвязанной воды практически не меняется. Это свидетельствует, что в полученной пространственной сетке полимерной мембраны с комплексами U(VI) – ПЭИ на ее поверхности количество микропор, в которых и содержится сильносвязанная вода, не увеличивается.

Табл. 7. Состояние воды в мембране УПМ-20 после очистки растворов, содержащих U(VI) и NaCl с добавлением ПЭИ в соотношении массовых концентраций $C_{ПЭИ} : C_{U(VI)} = 4 : 1$, и рассчитанный радиус пор при различных концентрациях NaCl

Параметр	Исходная мембрана	Мембрана и U(VI)	Мембрана, U(VI), ПЭИ и NaCl при концентрации, г/дм ³				
			0,585	1,17	2,34	2,925	5,85
Влагосодержание, %	50,0	50,9	50,8	51,2	50,6	49,8	49,6
Слабосвязанная вода, г/г _{сух. мембр.}	0,68	0,53	0,79	0,76	0,45	0,51	0,41
Структурная вода, г/г _{сух. мембр.}	–	0,26	–	–	0,30	0,21	0,33
Сильносвязанная вода, г/г _{сух. мембр.}	0,34	0,25	0,24	0,28	0,28	0,26	0,25
Радиус пор со слабосвязанной водой, нм	12,2	10,8	10,5	14,2	12,3	10,5	8,7
Радиус пор со структурной водой, нм	–	4,0	–	–	4,4	3,8	4,4

Далее исследовали процесс извлечения U(VI) с помощью мембран УПМ-20, УПМ-50 и УФМ-50, отличающихся химической природой и пористостью, из вод с различным солесодержанием (водопроводная вода

г. Киева, имитат шахтной воды урановых рудников (г. Жёлтые воды), имитат умягченной шахтной воды) методами УФ и КОУФ (табл. 8).

Табл. 8. Коэффициенты задерживания $U(VI)$ (R) различными мембранами и трансмембранные потоки (J_v), характеризующие процесс УФ-очистки вод различного состава при рН 7,5–8 без и с добавлением ПЭИ

Вода	УПМ-20		УПМ-50		УФМ-50	
	R	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	R	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	R	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
	Без добавления ПЭИ					
Водопроводная вода г. Киева	0,52	5,64	0,32	11,61	0,38	13,36
Имитат шахтной воды	0,23	5,72	0,28	16,86	0,32	18,81
Имитат умягченной шахтной воды	0,74	5,78	0,41	15,78	0,45	17,92
	С добавлением ПЭИ при соотношении массовых концентраций $C_{\text{ПЭИ}} : C_{U(VI)} = 4 : 1$					
Водопроводная вода г. Киева	0,93	3,94	0,46	7,61	0,67	10,36
Имитат шахтной воды	0,71	5,08	0,46	11,31	0,61	14,00
Имитат умягченной шахтной воды	0,99 9	4,61	0,58	5,14	0,71	9,75

Следует отметить, что наилучшие показатели коэффициентов задерживания урана получены при очистке вод методом КОУФ с использованием мембраны УПМ-20. То, что для мембран УПМ-50 и УФМ-50 получены менее эффективные результаты, можно объяснить тем, что их поры слишком велики для достижения искомой цели, так как образовавшиеся гидроксо-, карбонатные комплексы урана и комплексы ПЭИ– $U(VI)$ плохо задерживаются этими мембранами. На поверхности мембран УПМ-50 и УФМ-50 не формируется такая динамическая мембрана, которая могла бы способствовать эффективному задерживанию $U(VI)$.

Как показано выше, процесс очистки вод, содержащих уран, наиболее эффективен в присутствии комплексообразующего реагента. При этом наблюдаются существенные изменения как структуры мембраны, так и состояния воды в ней. Поэтому дальнейшие исследования методом ДСК были проведены только в присутствии ПЭИ.

В табл. 9 представлены результаты, касающиеся состояния воды в мембранах УПМ-20, УПМ-50, УФМ-50 после фильтрования растворов, содержащих уран, с добавлением ПЭИ на основе вод с различным солесодержанием. Показано, что ионная сила раствора оказывает влияние на структурные параметры только наиболее тонкопористой мембраны УПМ-20 (см. табл. 7). На более широкопористые мембраны УПМ-50 и УФМ-50 ионная сила раствора не оказывает подобного действия.

Увеличение солесодержания очищаемого раствора до 2 г/дм³ (имитат шахтной воды) приводит к значительному уменьшению общего влагосодержания мембраны УПМ-20, уменьшению количества слабо- и сильносвязанной воды, а также структурной воды в полимерном каркасе (см. табл. 9). Вероятно, подобные изменения являются следствием образования гидроксо-, карбонатных комплексов урана и комплексов U(VI) – ПЭИ, что приводит как к частичной забивке порового пространства мембраны, так и к образованию поверхностного слоя на ней. Средний радиус пор при этом изменяется. Большое количество карбонатных комплексов урана при очистке имитата умягченной шахтной воды по сравнению с имитатом шахтной воды может привести к забивке пор мембраны УПМ-20 в большей мере, что и является причиной перераспределения порового пространства и уменьшения размера пор (см. табл. 9).

В более широкопористых по сравнению с мембраной УПМ-20 мембранах УПМ-50 и УФМ-50 находится большое количество слабосвязанной воды, что приводит к увеличению их общего влагосодержания. Наличие большого количества слабосвязанной воды способствует переносу урана в пермеат. Это и является одной из основных причин уменьшения коэффициента задерживания широкопористых мембран УПМ-50 и УФМ-50 по сравнению с более тонкопористой мембраной УПМ-20 (см. табл. 9).

Существенные отличия в структуре мембран УПМ-50 и УФМ-50 (состояние воды, размер пор) можно объяснить химической природой последних (см. табл. 1), что приводит к разным коэффициентам задерживания и трансмембранным потокам.

Следовательно, коэффициенты задерживания U(VI) и трансмембранные потоки зависят как от пористой структуры мембран и состояния воды в них, так и от наличия в очищаемом растворе комплексов (гидроксо-, карбонатных комплексов урана и комплексов ПЭИ–U(VI)), их строения и размеров, а также химической природы полимерной матрицы мембраны.

Табл. 9. Состояние воды в мембранах УПМ-20, УПМ-50, УФМ-50 после фильтрования растворов, содержащих уран, приготовленных с добавлением ПЭИ на основе вод с различным содержанием

Параметр	УПМ-20			УПМ-50			УФМ-50		
	Водопродная вода г. Киева	Имитат шахтной воды	Имитат умягченной шахтной воды	Водопродная вода г. Киева	Имитат шахтной воды	Имитат умягченной шахтной воды	Водопродная вода г. Киева	Имитат шахтной воды	Имитат умягченной шахтной воды
Влагосодержание, %	50,0	45,2	50,0	53,5	53,9	54,0	57,6	59,7	61,3
Слабосвязанная вода, г/г _{сух. мембр}	0,52	0,44	0,48	0,84	0,89	0,87	1,08	0,88	0,97
Структурная вода, г/г _{сух. мембр}	0,25	0,22	0,31					0,25	0,27
Сильносвязанная вода, г/г _{сух. мембр}	0,23	0,17	0,21	0,31	0,28	0,30	0,28	0,35	0,34
Радиус пор со слабосвязанной водой, нм	10,5	16,0	9,1	17,1	18,3	10,5	32,1	40,0	52,8
Радиус пор со структурной водой, нм	4,4	3,7	3,9					4,0	4,1

Выводы. Таким образом, в представленной работе показано:

- в широком диапазоне pH коэффициенты задерживания урана мембраной УПМ-50 существенно ниже, чем мембраной УПМ-20;
- присутствие хлорида натрия в растворах, содержащих уран, приводит к уменьшению его коэффициента задерживания с 0,96 до 0,80 при повышении концентрации NaCl от 0 до 5,85 г/дм³. Добавление ПЭИ в очищаемый раствор нивелирует влияние ионной силы раствора, создаваемой NaCl. В этом случае коэффициент задерживания урана уменьшается с 0,999 до 0,94 в том же диапазоне концентраций NaCl;
- на основании данных, полученных методом ДСК, рассчитаны количества слабо- и сильносвязанной воды в исследованных мембранах. Установлена взаимосвязь между величиной коэффициента задерживания U(VI) и изменением порового пространства мембран в процессе очистки, которое приводит к количественным изменениям слабо- и сильносвязанной воды. Выявлено, что уменьшение количества слабосвязанной воды и увеличение количества сильносвязанной воды сопровождается увеличением коэффициента задерживания U(VI);
- метод КОУФ можно эффективно использовать для очистки вод, содержащих уран, с различным солесодержанием.

Резюме. Досліджень вплив різного сольового складу очищуваної води на закономірності тільки ультрафільтраційної та ультрафільтраційної, поєднаної із комплексоутворенням очистки вод, забруднених U(VI). Коефіцієнт затримування урану використаними мембранами у процесі досліджень сягав значень 0,90 – 0,999.

A.P. Kryvoruchko, I.D. Atamanenko, L.Yu. Yurlova

URANIUM REMOVAL FROM WATER WITH VARIOUS SALT CONTENT BY ULTRAFILTRATION METHOD

Summary

Effect of the various salt content of uranium containing water on regularity of purification by ultrafiltration and complexation–ultrafiltration methods was investigated. The retention coefficient of uranium by membranes used in the purification process achieved such values 0,90 – 0,999.

1. *Lee S.Y., Bondietti E.A.* // J. Amer. Water Works Assoc. – 1983. – **75**. – P. 536–542.
2. *Clifford D., Zhang Z.* // Ibid. – 1994. – **86**. – P. 214–227.
3. *Reiller P., Lemordant D., Moulin C., Beaucaire C.* // J. Colloid. and Interface. Sci. – 1994. – **163**. – P. 81–86.
4. *Geckeler K.E., Volchek K.* // Environ. Sci. and Technol. – 1996. – **30**. – P. 725–734.
5. *Kryvoruchko A., Yurlova L., Kornilovich B.* // Desalination. – 2002. – **144**. – P. 243–248.
6. *Baticle P., Kiefer C., Lakhchat N., Leclerc D., Persin M., Sarrazin J.* // Separ. and Purif. Technol. – 2000. – **18**. – P. 195–207.
7. *Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Yu.* // Desalination. – 2004. – **162**. – P. 229–236.
8. *Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А.* Полиэтиленмин.– М.: Наука, 1971.– 203 с.
9. *Упор Э., Мохан М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 359 с.
10. *Брык М.Т., Цатюк Е.А.* Ультрафильтрация. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
11. *Tsariuk E.A.* // J. Membr. Sci. –1997. – **124**. – P. 107–117.
12. *Rowlend S.P.* Water in Polymers. – Washington: D.C, 1980. – 555 p.
13. *Хеммингер В., Хене Г.* Калориметрия: теория и практика. – М.: Химия, 1989. – 176 с.
14. *Pedley D., Tighe B.* // British Polym. J. – 1979. – **11**, N 3. – P. 130 –136.
15. *Огава Е., Судзуки С.* // Нихон кайсуй гаккайси. – 1987. – **41**, N 2. – P. 77 – 85.
16. *Брык М.Т., Атаманенко И.Д.* // Химия и технология воды. – 1990. – **12**, №5. – С. 398 – 435.
17. *Ishikiriya K., Sakamoto A., Todoki M., Tayama T., Tanaka K., Kobayashi T.* // Termochim.Acta. – 1995. – **267**. – P. 169 – 180.
18. *Самченко Ю.М., Атаманенко И.Д., Полторацкая Т.П., Ульберг З.Р.* // Коллоид журн. – 2006. – **68**, № 5. – С. 670 – 673.
19. *Langmuir C.N., Hanson G.N.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1978. – **42**. – P. 725–741.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 06.07.2010