

НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. В. О. Каптаков, В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова,
П. Г. Зеленин, Е. А. Козлитин

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 25.09.2019, после доработки 07.12.2019, принята к публикации 11.12.2019

Исследовано поведение ионов урана и тория при наночистке (НФ) из водных растворов. Показано, что задерживающая способность (R) наночисточной (НФ) мембраны по урану и торию зависит от их состояния в водных растворах. В случае урана наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при рН в диапазоне от 2 до 6. В растворах с большим значением рН степень задержания урана увеличивается ($R \sim 95\%$) за счет образования нерастворимого гидроксида U(IV) и/или карбонатных комплексов. При НФ водных растворов тория с увеличением рН от 1 до 3.5 R повышается с 94 до 99%, что связано с гидролизом ионов тория с образованием оксигидратных комплексов различного состава. В диапазоне рН 3–9 степень задержания тория остается постоянной за счет образования нерастворимого гидроксида тория. В щелочных растворах (рН > 9) значения R снижаются за счет образования отрицательно заряженных гидрокси- и/или карбонатных комплексов. Сделан вывод о том, что наночистка является эффективным методом очистки сточных и природных вод от примесей урана и тория.

Ключевые слова: наночистка, полимерная мембрана, уран, торий, извлечение, сточные воды

DOI: 10.31857/S0033831121020064

ВВЕДЕНИЕ

В связи с быстрым развитием атомной энергетики и промышленности загрязнение объектов окружающей среды, в первую очередь природных вод, радионуклидами и токсичными металлами является серьезной экологической проблемой. Основным загрязняющим компонентом при добыче урановых руд, получении и переработке ядерного топлива являются соединения урана. Как типичный тяжелый металл, уран обладает высокой токсичностью, который может нанести непоправимый ущерб здоровью человека. Кроме общего токсичного воздействия, природные и искусственные радионуклиды урана, а также продукты его радиоактивного распада обладают высокой радиотоксичностью.

Все сказанное выше в полной мере относится к природному торю и продуктам его распада. В связи с этим задача извлечения соединений урана и то-

рия из водных сред представляется весьма важной и актуальной.

Для извлечения урана и тория из водных растворов широко используются методы осаждения, жидкостной экстракции, ионного обмена [1]. В настоящее время для извлечения токсичных и радиоактивных металлов все большее распространение получают мембранные методы, основанные на процессах микро- и ультрафильтрации, а также обратного осмоса [2].

В предыдущих работах [3–5] нами было исследовано извлечение ионов цветных металлов, а также радионуклидов цезия и стронция методом наночистки с использованием полимерной мембраны производства российской компании «РМ Нанотех» (Владимир, Россия). Мембрана имеет многослойную структуру, состоящую из полиэфира,

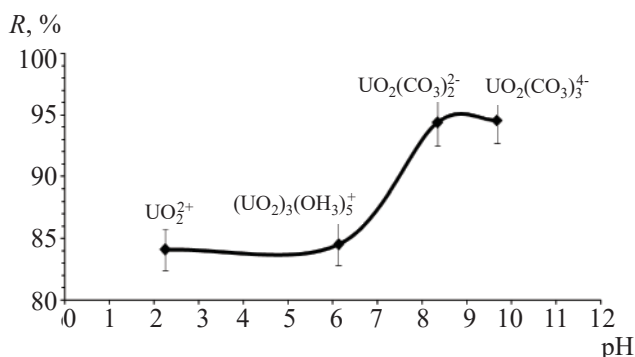


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от pH раствора.

полисульфонамида и полипиперазинамида. Размер пор НФ мембраны составляет 1–2 нм, рабочий диапазон – pH 1–12 (при 20–25°C); максимальная рабочая температура – 45°C. В настоящей работе изучена задерживающая способность НФ мембраны «РМ Нанотех» по отношению к урану и торью при их извлечении из водных растворов с различным значением pH и концентрации извлекаемого металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрану помещали в стандартный фильтрационный модуль типа 1812 с габаритами: длина 315, диаметр 55 мм. Общая площадь фильтрации 0.3 м², производительность модуля по фильтрату при давлении 7 атм около 25 дм³/ч.

Методика проведения экспериментов заключалась в приготовлении модельного раствора с последующим пропусканием его через НФ модуль. Процесс НФ проводили при постоянном давлении на мембране, равном 6.5–7.0 атм, в режиме циркуляции, когда потоки концентрата и фильтрата возвращаются в одну и ту же емкость. По результатам периодически отбираемых проб фильтрата после мембраны рассчитывали значение задерживающей способности (R) НФ мембраны по соответствующему компоненту по формуле

$$R = (1 - C_{\text{ф}}/C_0) \times 100\%,$$

где $C_{\text{ф}}$, C_0 – концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

Для определения влияния исходной концентрации исследуемого компонента в растворе на задерживающую способность НФ мембраны из раствора

отбирали пробы фильтрата, концентрат же возвращали обратно, тем самым увеличивая исходную концентрацию вещества в растворе.

Концентрации урана и тория определяли фотометрическим методом с арсеназо III при длине волны 656 нм [6] с использованием фотоколориметра «Экотест 2020». В ряде экспериментов кроме концентрации урана и тория в растворах определяли содержание ионов кальция и магния методом комплексонометрического титрования [7]. Измерения pH растворов проводили с использованием иономера марки «Экотест 2000». Для приготовления модельных растворов использовали реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч. и дистиллированную или водопроводную воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование задерживающей способности НФ мембраны по урану. При исследовании зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от pH использовали раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией по урану 10 мг/дм³, содержащий в качестве фонового электролита 0.1 моль/дм³ NaNO_3 . Варьирование pH раствора в диапазоне 2–10 проводили добавлением растворов 0.1 моль/дм³ HNO_3 и NaOH . Полученные результаты представлены на рис. 1.

Полученные результаты показывают, что задерживающая способность НФ мембраны по урану зависит от его состояния в водных растворах при различных значениях pH [8]. Наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при pH в диапазоне от 2 до 6. При pH более 6 степень задержания резко увеличивается (до $R \sim 95\%$), что связано с образованием нерастворимого гидроксида U(IV), а также ди- и трикарбонатных комплексов.

На втором этапе исследований изучали задержание урана из водопроводной воды г. Москва состава, мг/дм³: Na^+ 6.7, K^+ 4.1, Mg^{2+} 15.06, Ca^{2+} 75.35,

В работе определяли также влияние концентрации тория в исходном растворе на степень его задержания. Эксперимент проводили с использованием раствора, содержащего в качестве фонового электролита 10 г/дм³ NaNO_3 с pH 1.0. Концентрацию тория варьировали в диапазоне 0.5–4.0 г/дм³. Полученные результаты представлены на рис. 4.

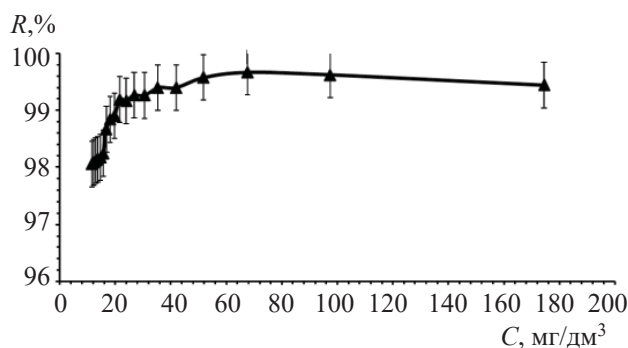


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от его концентрации в исходном растворе.

Из рисунка видно, что при увеличении исходной концентрации тория от 0.5 до 4 г/дм³ задерживающая способность НФ мембраны практически не меняется и составляет $93 \pm 1\%$, что свидетельствует о том, что в данном диапазоне концентраций при рН 1.0 состояние тория в растворе не изменяется. Полученные результаты в какой-то мере могут быть распространены и на поведение Pu(IV) при НФ водных растворов в связи с тем, что гидролитическое поведение Th и Pu(IV) в водных растворах достаточно похоже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что задерживающая способность (R) наночастиц (НФ) мембраны по урану зависит от его состояния в водных растворах. Наименьшие значения R (82–83%) наблюдаются в случае нахождения урана в растворе в виде уранил-ионов или оксигидратных комплексов при рН в диапазоне от 2 до 6. В растворах с большим значением рН степень задержания урана увеличивается ($R \sim 95\%$) за счет образования нерастворимого гидроксида U(IV) и/или карбонатных комплексов.

При НФ водных растворов тория при увеличении рН от 1 до 3.5 R возрастает с 94 до 99%, что связано с гидролизом ионов тория с образованием оксигидратных комплексов различного состава. В диапазоне рН 3–9 степень задержания тория остается постоянной за счет образования нерастворимого гидроксида тория. В щелочных растворах (рН > 9) R снижается за счет образования отрицательно заряженных гидрокси- и/или карбонатных комплексов.

В целом наночастицы являются эффективным методом очистки сточных и природных вод от примесей урана и тория.

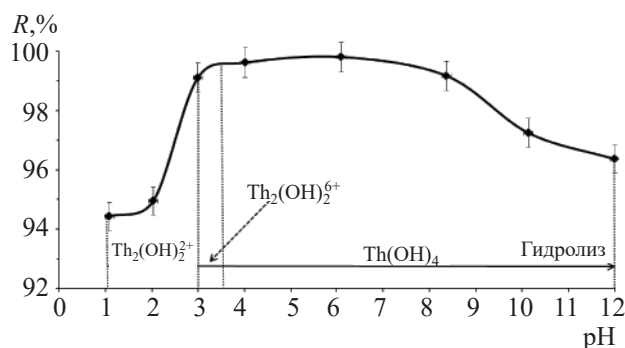


Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по торью от рН раствора.

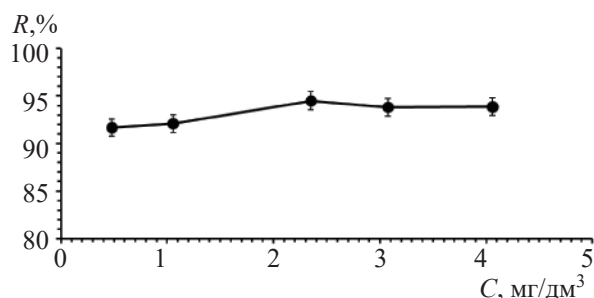


Рис. 4. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по торью от его исходной концентрации, рН 1.0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: Учебник для вузов. М: Атомиздат, 1978. 336 с.
2. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
3. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 552–555.
4. Каптаков В.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 152–155.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30–33.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 482 с.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
8. Кобец С.А., Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н. // Химия и технология воды. 2012. Т. 34, № 6. С. 469–480.
9. Shen J., Schaefer A. // Chemosphere. 2014. Vol. 117. P. 679–691.