

# ОЧИСТКА ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ПРИМЕСЕЙ УРАНА И ДРУГИХ ЦЕННЫХ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**A.I. Рябинин\*, Ю.А. Мальченко\*,  
В.Ю. Еркушов\*\***

\*Морское отделение УкрНИГМИ  
г. Севастополь, ул. Советская, 61

\*\*Морской гидрофизический институт  
НАН Украины  
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2  
*E-mail: slaverk@mail.ru*

*Рассматривается метод по очистке вод, содержащих примеси антропогенного, техногенного и нативного происхождения, такие, как U, Li, Ca, Mg, Cu, Co, Ni и другие, и экспериментально определяется степень очистки пробы морской воды с применением данной методики.*

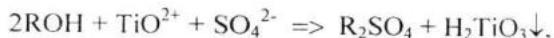
**Введение.** Многолетние исследования природных и техногенных вод с применением нейтронно-активационного анализа позволили установить, что воды Черного моря, пресных вод Крыма и сточных вод г. Ялты, г. Саки, пгт Симеиз и пгт Гурзуф, а также донные отложения шельфовой зоны северо-восточного района Черного моря содержат более 30 элементов, которые относятся к группе микроэлементов, в состав которых входят тяжелые металлы, нормируемые величинами ПДК, редкие и ценные химические элементы [1–6, 8, 14]. К таким элементам относятся U, Th, Au, Ag, Mo, As, Se, Hg, Cr, Ni, Fe, Zn, Co, Pb, Hf, La, Ce, Ng, Sm, Eu, Tb, Sc, Sb, Be, Sn, Cu, Mn, Cd, Ta, Ba, W, Bi, Cs, Sr и другие. К техногенным водам, наряду с указанными сточными водами очистных сооружений, относятся также водные теплоносители реакторов, бассейнов выдержки и хранилища ядерного топлива, а также воды, содержащие реакторные радионуклиды (уран, плутоний и другие трансурановые и осколочные элементы). Поэтому разработка новых методов и способов очистки вод важны и для решения экологических проблем и проблем ядерно-химических технологий.

Одной из таких проблем является разработка сорбционного извлечения микроэлементов с применением сорбента, состоящего из смеси диоксидов церия и кремния. На примере морской воды, являющей-

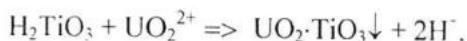
ся по своему химическому составу наиболее сложной, по-сравнению с другими водами, указанными выше, далее представлены результаты изучения извлечения урана, содержащегося в черноморских водах и, как правило, наиболее трудноизвлекаемого известными методами, например [7], из морских вод вследствие его низких концентраций ( $\sim 10^{-6}$  г/л) и анионного состояния в виде  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ . В результате решения поставленных задач разработан способ очистки указанных типов вод от микроконцентраций урана и других микроэлементов [4].

**Цели и задачи исследований.** Ранее известные способы извлечения урана из морской воды с решением технологических задач получения промышленных его количеств описаны в [7].

Один из этих способов разработан для получения сорбентов [9] урана из черноморской воды, согласно которому предложен зернистый сорбирующий материал, содержащий диоксид титана ( $TiO_2$ ), устойчивый к действию морской воды и простой в изготовлении, отличающийся тем, что с целью увеличения его сорбционной емкости использована комбинация  $H_2TiO_3$  с анионнообменной смолой, в которой мало растворимая кислота распределена в объеме нерастворимых гранул анионита, являющегося ее осадителем и носителем. Такой сорбирующий материал отличается еще и тем, что с целью придания материалу способности к сорбции анионной формы растворенного в воде урана, анионит в комбинации с  $H_2TiO_3$  введен как анионнообменная компонента. При этом процесс описывается уравнениями:



где ROH и  $R_2SO_4$  – анионит соответственно в гидроксильной и сернокислой формах;  $TiOSO_4$  – раствор сернокислого титана;



где  $UO_2 \cdot TiO_3$  и  $R_2UO_2(CO_3)_3$  – сорбент, содержащий уран в анионной и катионной формах. Такой сорбент при степени выделения урана из воды на 80% позволяет получить концентрат 1,76 г/кг  $TiO_2$  [10].

Известен термостойкий неорганический сорбент «Термоксид-5™». Это сферогранулированный адсорбент и катализатор на основе диоксидов титана (IV) и циркония (IV) с развитой удельной поверхностью, высокой пористостью и крупнокристаллической структурой. Он характеризуется высокой химической и радиационной стойкостью, каталитической активностью. Высокая механическая прочность материала, стойкость к истиранию, развитая поверхность, практически полное отсутствие набухания способствуют его эффективному использованию при очистке от радионуклидов и осколочных элементов, извлечения урана из морской воды с получением концентратов от 0,5 г/дм<sup>3</sup> по урану. Для других вод, как техногенных (сточных и возвратных), так и океанских вод [11, 12] известны другие модификации сорбентов.

**Методики исследований.** В раствор силиката натрия с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> по SiO<sub>2</sub> вносится при перемешивании раствор уротропина (концентрация 15,4 мас.-%), мочевина (7,7 мас.-%) и порошкообразный Ce(OH)<sub>4</sub>. Образующаяся суспензия смешивается при сильном перемешивании в горячем (90°C) вакуумом масле до образования гранул твердого материала. Гранулы промывают последовательно керосином при 50-60°C и этиловым спиртом. Сорбент с диаметром гранул более 0,25 мм составляет около 80% от исходной массы и имеет состав по CeO<sub>2</sub> 25–50 мас.-%. Прокаливание при 400°C в течение 1–2 часов повышает механическую прочность гранул, но предварительное высушивание сорбента до воздушно-сухого состояния осуществлено при 150°C в течение 30 минут. Предварительное прокаливание сорбента при температуре 400±10°C не изменяет его дисперсность, но увеличивает механическую прочность гранул этого сорбента. Прочность прокаленных гранул, измеренная пластометром Ребиндера, составила 4,87±0,2 г/гранула, после прокаливания в воздушно-сухом состоянии прочность гранул составила 0,87±0,05 г/гранула.

Далее, ИК-спектры при исследовании структуры химических связей в сорбенте показали, что химическое взаимодействие между гидратами SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> не обнаружены ни в воздушно-сухих гранулах, ни в прокаленных.

Эксперименты по очистке воды выполнены в режиме динамической сорбции путем фильтрации через стеклянную колонку, заполненную сорбентом с размером гранул 0,5–1,0 мм. Содержание CeO<sub>2</sub> в сорбенте – 26 мас.-%. При этом масса сорбента равна 10 г, скорость фильтрации 20 дм<sup>3</sup>/сут, диаметр слоя сорбента 20 мм, плотность 2,5 г/см<sup>3</sup> при комнатной температуре (20–25°C). В качестве образцов воды в экспериментах применена черноморская вода с соленостью 18,2 ‰, pH 8,1 и концентрацией U по U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 3,06 мкг/л. Регенерация сорбента осуществлялась фильтрацией через колонку по окончании сорбции раствором 0,3 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, охлажденным до 4°C и объемом 1,5:1, где 1 – объем сорбента.

Испытание сорбции ионов Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в системах: водный раствор их солей – сорбент, проведено в статических условиях при 25±0,1°C. При этом равновесие в системах достигалось в течение 6–8 часов. Анализы образцов воды и растворов осуществлялись по методикам, описанным в [13].

**Результаты исследований.** Результаты очистки черноморской воды от урана сорбцией девяти последовательных проб воды представлены в таблице 1.

Из результатов испытания (таблица 1) следует, что очистка от урана осуществлялась в 190 л морской воды и было извлечено 60% имеющегося в воде урана, что составило 0,345 мг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> или 0,293 мг элементарного урана (содержание последнего в исходной воде составило 2,6 мкг/л). Полученные характеристики опыта по очистке являются высокими, если учитывать столь сложный химический состав морской воды (высокие концентрации ионов макросолей ~18 г/л, и низкие концентрации урана (2,6·10<sup>-6</sup> г)).

По представленным данным была рассчитана сорбционная емкость сорбента, которая составила 0,14 мг/г CeO<sub>2</sub>.

Результаты сорбции ионов Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> представлены в таблице 2. Они показывают, что сорбент обладает высокой сорбционной емкостью и величинами коэффициентов концентрирования по отношению к элементам в катионной и анионной формах. Выбранные условия прокаливания сорбента не снижают эффективность концентрирования.

Таблица 1 – Сорбция урана из морской воды

Номер последовательной экстракции	Объем последовательной пробы на выходе экстракционной колонки, дм <sup>3</sup>	Содержание U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> в пробе на выходе колонки, мкг	Концентрация U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> в пробе на выходе колонки, мкг/л
1	10	30,6	0
2	20	61,2	0,25
3	20	61,2	0,49
4	20	61,2	0,72
5	40	122,4	1,05
6	40	122,4	1,63
7	20	61,2	2,21
8	20	61,2	2,76
9	20	61,2	3,06
Всего в пробах 1-8	<b>190</b>	<b>581,4</b>	<b>1,24</b>

Таблица 2 – Статическая обменная емкость (СОЕ) и коэффициенты концентрирования сорбентом [25% CeO<sub>2</sub> и 75% SiO<sub>2</sub>], при pH=8 и температуре 25°C

Концентрируемые ионы и соли	Термические условия приготовления сорбента	Равновесная концентрация элемента в водной фазе (мМ/дм <sup>3</sup> )	СОЕ (мМ/г гидрата CeO <sub>2</sub> )	Коэффициент концентрирования (мМ/г)
Li <sup>+</sup> в LiCl	прокаленный	20,2	3,5	129
Mg <sup>2+</sup> в MgCl <sub>2</sub>	прокаленный	4980	99,6	19
Mg <sup>2+</sup> в MgCl <sub>2</sub>	возд.- сухой	4900	50	10
Ca <sup>2+</sup> в CaCl <sub>2</sub>	прокаленный	970	14,9	15
Ca <sup>2+</sup> в CaCl <sub>2</sub>	возд.- сухой	970	14,9	15
Co <sup>2+</sup> в CoCl <sub>2</sub>	прокаленный	99	0,98	10
Ni <sup>2+</sup> в NiCl <sub>2</sub>	прокаленный	107	1,08	10
Cu <sup>2+</sup> в CuCl <sub>2</sub>	прокаленный	93	1,24	13
(VO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	прокаленный	0,067	0,034	215
(VO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	возд.- сухой	0,09	0,044	284
(MoO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> NH <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub>	прокаленный	0,032	1,9	440
(MoO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> NH <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub>	возд.- сухой	0,52	4,84	484

С увеличением температуры до 55°C коэффициенты концентрирования возрастают, а с понижением pH от 8,0 до 3,5 эти коэффициенты уменьшаются.

Полная регенерация сорбента и получение концентратов полностью осуществляются охлажденным до температуры 4°C раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с концентрацией 0,3 М и соотношением объемов сорбент – регенирирующий раствор, равным 1:1,5.

**Выходы:** 1. Результаты испытания по очистке натуральной пробы воды Черного моря от растворенного в ней урана с его низкой концентрацией (2,6 мкг/л) с применением сорбента, содержащего 25 мас.%

CeO<sub>2</sub> и 75 мас.% SiO<sub>2</sub> в гидратированной форме показали высокую степень очистки воды. Коэффициент концентрирования при степени сорбции урана 60% составил величину 76000 мл/г CeO<sub>2</sub>.

2. Установлено, что очистка водных растворов от ионов Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с концентрацией более высокой, чем концентрации урана в морской воде с фоном высокой концентрации солевого состава, также характеризуется высокой степенью (коэффициенты концентрирования лежали в пределах 10–484 мл/г сорбента).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Б. Жидкова, Ю.А. Мальченко, А.И. Рябинин, С.А. Боброва. Техногенная составляющая в формировании микроэлементного состава прибрежных вод Южного Крыма. Сборник научных трудов СНУЯЭиП, №6. – С. 79–84.
2. Ю.А. Мальченко, Л.Б. Жидкова, А.И. Рябинин. Особенности формирования полей концентраций некоторых микроэлементов в прибрежных водах ЮБК. Сборник научных трудов СНУЯЭиП, №6. – С. 89–92.
3. А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, С.А. Боброва, Л.В. Салтыкова. Микроэлементный состав природных вод Крыма. Морской гидрофизический журнал НАНУ, №5. – С.35–46.
4. Л.Б. Жідкова, А.І. Рябінін, Ю.А.Мальченко. Спосіб очистки природної та техногенної води від мікроконцентрації урану та інших мікроелементів. СНІЯЕіП. Декларационный патент №14220, Украина МПК C02F 1/28, C02F 1/42, G21F 9/12, заявл. 3.10.2005, опубл.бюл.№5 – 2006.
5. А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, С.А. Шибаева. О содержании урана, тория, церия, самария и европия в шельфовой зоне у Южного Крыма и их извлечение. Сборник научных трудов МГИ НАНУ «Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа», вып.12, 2005. – С. 252–261.
6. А.И. Рябинин, С.А. Шибаева, С.Г. Орловский. Редкие элементы в донных отложениях северо-восточного региона Черного моря. Сборник научных трудов МГИ НАНУ «Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа». вып.8, 2003. – С. 74–83.
7. Ю.А. Афанасьев, А.И. Рябинин. Об извлечении некоторых элементов из морской воды. Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. №4, 1977. – С. 89–95.
8. Л.В. Салтыкова, А.И. Рябинин. Исследование элементного состава твердых отходов очистных сооружений сточных вод Крыма ядерно-физическими методами анализа. Тезисы докладов научной конференции «Ломоносовские чтения». – Севастополь: ЧФ МГУ, 2003. – С. 54.
9. А.И. Рябинин, А.С. Романов, Н.Н. Роменская. Способ приготовления сорбента на основе гидроокиси титана для извлечения урана из морской воды. Зернистый сорбирующий материал для извлечения урана из морской воды. Авторские свидетельства СССР №60071, №61805: МГИ АН УССР, 1971, 1972.
10. А.И. Рябинин, А.С. Романов. Г.А. Дорошенко, Е.А. Лазарева. Сорбционный метод выделения урана и других ценных металлов из морской воды. Радиохимия, том 15, вып. 6, 1973. – С. 884–885.
11. А. Боголепов, Г. Ишинко, Б. Корнилович. Процессы сорбции-десорбции в системе уран (VI) – монтмориллонит в присутствии комплексообразователей. «Ecological chemistry», The third International Conference Ecological Chemistry; May 20-21, Chisinau: Abstracts. Ch.: Tipogr.Acad.St. a Moldovei, 2005. – 564 p.
12. Takanobu Sugo, Masao Tamada, Tadao Seguchi, Takao Shimizu, Masaki Uotani, Ryoichi Kashima. Technical Report. Recovery System for Uranium from Seawater with Fibrous Adsorbent and Its Preliminary Cost Estimation. Nihon Genshiryoku Gakkaishi, vol.43, No.10 (2001). А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. – Москва: Мир, 1976. – 541 с.
14. А.Х. Дегтерев, А.И. Рябинин, Е.М. Филиппов. Ядерно-физические исследования в океанографии. – Москва: Гидрометеоиздат, 1991. – 278 с.