

РЕАГЕНТ «АЗОЛ 1019, МАРКА В» как ФЛОТАЦИОННЫЙ КОЛЛЕКТОР СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) и ТОРИЯ (IV)

Показана высокая эффективность использования реагента «Азол 1019, марка В» в качестве флотационного коллектора естественных радионуклидов на примере соединений урана (VI) и тория (IV), присутствующих в разбавленных сульфатных растворах. Установлены оптимальные условия проведения флотации, при которых соединения тория (IV) извлекаются на 93 %, а соединения урана (VI) – на 97 %.

Предложен механизм взаимодействия соединений урана (VI) и тория (IV) с реагентом «Азол 1019, марка В».

Введение

Шахтные воды, содержащие естественные радионуклиды, и территория вблизи предприятий, добывающих и перерабатывающих уран и торий, опасны для окружающей среды [1]. На таких производствах расходуют большие объемы воды, в результате чего образуются жидкие радиоактивные отходы с повышенным содержанием [2–4]. Одним из методов дезактивации больших объемов сточных вод уран- и торийперерабатывающей промышленности является метод ионной флотации [5, 6], отличающийся простотой, экономичностью и высокой производительностью при обработке больших объемов разбавленных водных растворов.

Проблема поиска и подбора флотационных коллекторов – одна из наиболее важных при реализации ионной флотации. На сегодняшний день подбор коллекторов осуществляется, в основном, эмпирически, что требует больших временных и материальных затрат. В работе [7] была изучена возможность применения QSAR/QSPR анализа к проблеме выбора флотационных коллекторов соединений урана (VI), проведено построение валидных моделей флотационной активности коллек-

торов, осуществлена проверка их эффективности на ранее неизученных коллекторах, принадлежащих к гомологическому ряду алкилполиаминов с длиной углеводородной цепи от 16 до 22 атомов углерода. Одними из таких коллекторов является реагент «Азол 1019, марка В».

Целью данной работы явилось экспериментальное подтверждение высокой эффективности использования реагента «Азол 1019, марка В» (далее **Азол**) в качестве флотационного коллектора соединений урана (VI) и тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов.

О.В. Перлова*,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

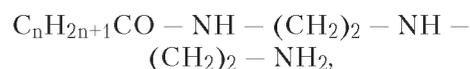
В.В. Чернецкая,
аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Е.Г. Мокшина,
аспирант, Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины

Материалы и методы исследования

Оbjectами исследования служили сульфатные растворы урана (VI) и тория (IV), содержащие 50 мг/дм³ металла и имеющие pH 1,8. Концентрация сульфат-ионов составляла 0,02 моль/дм³. Для приготовления растворов использовали химически чистые соли $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ производства фирмы «Chemapol» (Чехия). Формы нахождения урана и тория в исследуемых растворах менялись в зависимости от pH и состава раствора [8, 9].

В качестве флотационного коллектора использовали реагент Азол, имеющий следующее строение:



где $n = 10-19$.

Реагент Азол производится в промышленных масштабах на ОАО «Котласский химический завод» и применяется в качестве эмульгатора при периодическом способе получения битумных эмульсий марки ЭБК-3.

Коллектор вводили в растворы солей урана (VI) или тория (IV) в виде 1 % рас-

*Адрес для корреспонденции: olga_perlova@onu.edu.ua

твора в этаноле в количестве 0,05–1,2 г/дм³ по каплям, при тщательном перемешивании за 1–2 мин до начала флотации (исключение составляли опыты, направленные на изучение влияния времени агитации (выдерживания) на эффективность процесса флотации). В результате образовывались дисперсии сублатов [5] – продуктов взаимодействия соединений урана (VI) или тория (IV) (коллигенды [5]) с коллектором.

Флотационную обработку дисперсий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха, описанной в работе [8]. Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 5·10⁻² дм³; время флотации – 15 мин (исключение составляли опыты, направленные на изучение кинетических характеристик процесса флотации), расход воздуха – 5·10⁻⁵ м³/с. Опыты проводили при комнатной температуре.

Дисперсии в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них соединений урана (VI) или тория (IV). Анализ осуществляли фотоколориметрически по стандартным методикам [10, 11]. Об эффективности процесса флотации судили по:

степени извлечения соединений урана (VI) и тория (IV) из раствора

$$\alpha = \frac{C^0 - C}{C^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C^0 и C – концентрация соединений урана (VI) или тория (IV) в растворе (дисперсии) соответственно до и после флотации;

степени перехода раствора в пену

$$\beta = \frac{V^0 - V}{V^0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где V^0 и V – объем растворов (дисперсий), содержащих соединения урана (VI) и тория (IV), соответственно, до и после флотации;

степени извлечения дисперсной фазы

$$\alpha_{д.ф.} = \frac{\tau^0 - \tau}{\tau^0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где τ^0 и τ – мутность (см⁻¹) дисперсий до и после флотации.

Мутность дисперсий определяли турбидиметрическим методом [12]. Оптическую плотность дисперсий (A) измеряли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП при длине волны 440 нм и толщине поглощающего слоя (l) 1 см. Мутность дисперсий рассчитывали по уравнению [12]

Ключевые слова: ионная флотация, коллектор, уран, торий

$$\tau = 2,3 \cdot \frac{A}{l} \quad (4)$$

ИК спектры исследуемых образцов (коллектора, коллигендов и сублатов) получали с помощью ИК спектрофотометра с Фурье преобразователем фирмы «Perkin Elmer 2011» в таблетках с KBr в интервале волновых чисел 4400–350 см⁻¹. Интерпретацию ИК спектроскопических данных проводили в соответствии с известными корреляциями [13, 14].

Значения pH растворов изменяли с помощью 0,1 М растворов КОН и HCl и измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что реагент Азол может быть использован в качестве флотационного коллектора соединений урана (VI) и тория (IV), присутствующих в разбавленных сульфатных растворах (рис. 1–5). Эффективность процесса зависит от pH раствора соли металла, количества введенного коллектора, условий проведения процесса (время флотации, время агитации).

Максимальная степень флотационного извлечения соединений урана (VI) наблюдается в интервале pH 7–10 и составляет 85–92 % при степени перехода раствора в пену 21–25 %. Максимальная степень флотационного извлечения соединений тория (IV) имеет место в интервале pH 9–11 и составляет 89–93 % при степени перехода раствора в пену 55–58 % (рис. 1).

Сопоставляя степень флотационного извлечения соединений урана (VI) и то-

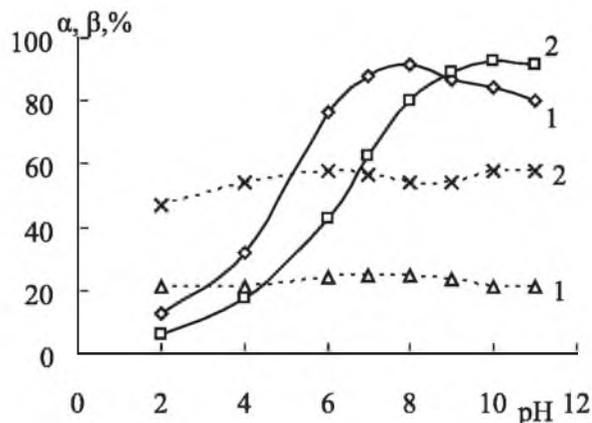


Рис. 1. Влияние pH растворов на: степень (α) флотационного извлечения соединений урана (VI) (1) и тория (IV) (2); степень (β) перехода раствора в пену (пунктирные кривые).

рия (IV) и степень извлечения дисперсной фазы, которая при оптимальных pH составляет 75–80 % (соединения урана (VI)) и 60–62 % (соединения тория (IV)), можно полагать, что при данных условиях опытов избыток коллектора выделяется в отдельную (мицеллярную) фазу. Мицеллы коллектора являются гидрофильными, не адсорбируются на поверхности пузырьков воздуха при флотации, что приводит к невысокой степени извлечения дисперсной фазы при практически полном извлечении коллигенда.

Анализируя содержание форм нахождения урана (VI) и тория (IV) при различных значениях pH [8, 9], можно сделать вывод о том, что при оптимальных pH данные естественные радионуклиды извлекаются в виде гидроксидов уранила и тория, способных взаимодействовать с входящими в состав реагента ионизированными и неионизированными аминогруппами, а также с атомом кислорода карбонильной группы в результате электростатических и координационных взаимодействий. В интервале pH 2–4 извлечение соединений урана и тория незначительно, т.к. присутствующие в данных растворах частицы (уранил-ион, моносulfатный комплекс уранила, моно- и бисульфатные комплексы тория [8, 9]) не способны к эффективному взаимодействию с ионизированными (положительно заряженными) аминогруппами собирателя. Снижение степени извлечения соединений урана (VI) в интервале pH 8–11 связано, очевидно, с уменьшением критической концентрации мицеллообразования коллектора, что отрицательно сказывается на возможности образования сублата и степени флотационного извлечения соединений урана (VI).

Для подтверждения вышеизложенного проведен ИК спектроскопический анализ коллигендов, коллектора и сублатов. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что в ИК спектрах сублатов присутствуют полосы поглощения, характерные для исходных веществ (коллектора и соответствующего коллигенда), что подтверждает их взаимодействие между собой с образованием сублата. Смещение полосы поглощения при 1663 см⁻¹ (коллектор) в область меньших частот (1647 см⁻¹, сублаты) и полосы поглощения при 1516 см⁻¹ (коллектор) в область больших частот (1555 см⁻¹, сублаты) свидетельствует о взаимодействии, соответственно, карбонильной и аминогрупп коллектора с коллигендами путем образования координационных и водородных связей.

ИК спектр коллектора характеризуется наличием сильной узкой полосы поглощения с максимумом при 1115 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи C–N. С другой стороны, в ИК спектрах коллигендов полоса поглощения при 1115 см⁻¹ (уран) и 1117 см⁻¹ (торий) также присутствует, но ее интенсивность меньше, а ширина больше. В данном случае эта полоса может быть отнесена к деформационным колебаниям группы Me–OH. В ИК спектрах сублатов также присутствует полоса поглощения при 1115 см⁻¹, характеризующаяся промежуточными значениями интенсивности и значительно большей шириной по сравнению с описанными выше. На наш взгляд, это может быть связано с наложением полос, соответствующих валентным колебаниям связи C–N и деформационным колебаниям группы Me–OH. К деформационным колебаниям группы Me–OH можно отнести также полосы поглощения средней интенсивности с максимумами поглощения при 983 см⁻¹ (уран (VI) и торий (IV)) и 825 см⁻¹ (торий (IV)).

Таблица 1

Отнесение полос в ИК спектрах коллектора, уран- и торийсодержащих коллигендов и сублатов

Отнесение полос	Исследуемые образцы				
	Коллектор	Урансодержащий		Торийсодержащий	
		Коллигенд (pH 8)	Сублат (pH 8)	Коллигенд (pH 10)	Сублат (pH 10)
$\tilde{\nu}$, см ⁻¹					
ν (OH)	-	3435	3430	3436	3413–3315
ν (NH ₂)	-	-	-	-	-
ν_{as} (CH ₂)	-	-	2923	-	2923
ν_s (CH ₂)	-	-	2852	-	2852
δ_{as} (CH ₂)	1476	-	1467	-	1467
ν (C=O) δ (NH)	1663	-	1647	-	1647
δ (NH ₂) δ (NH ₃) ⁺	1516	-	1555	-	1555
δ (OH)	-	1385	1363	1384	1384
ν (C–N)	1115	-	1115 983	-	1115 983 825
δ (Me–OH)	-	1115	887	1117	-
ν (UO ₂)	-	888	-	-	721
ρ (–CH ₂ –) _n	740	-	723	618	618
ν (Me–O)	-	618	618	-	-

Примечание: «-» означает отсутствие указанных полос поглощения.

Необходимо отметить, что интерпретация полос поглощения с максимумом при 3430 см^{-1} (урансодержащий сублат) и широкой расщепленной полосы поглощения $3413\text{--}3315 \text{ см}^{-1}$ (торийсодержащий сублат) затруднено, т.к. в этих областях спектров проявляются валентные колебания NH_2 и OH групп.

Совокупность полученных данных доказывает, что исходные коллигенды представляют собой гидроксиды уранила и тория, которые входят в состав сублатов. Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм взаимодействия гидроксидов металлов с собирателем (рис. 2):

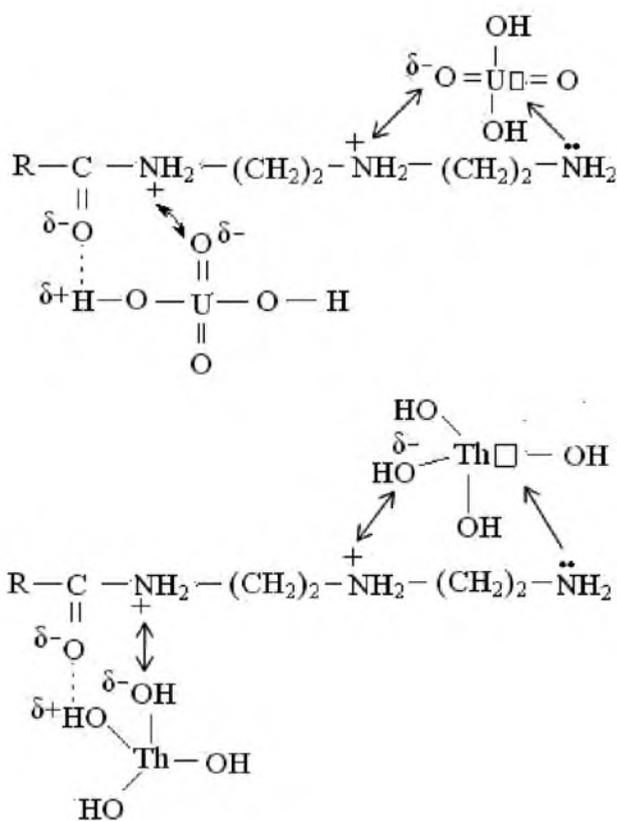


Рис. 2. Механизм взаимодействия соединений урана (VI) и тория (IV) с коллектором.

Максимальная степень флотационного извлечения гидроксида уранила из растворов с pH 8 достигается при введении $0,1 \text{ г/дм}^3$ коллектора, при этом степень перехода раствора в пену равняется 15 %, степень извлечения дисперсной фазы составляет 80 %. Максимальная степень извлечения гидроксида тория из растворов с pH 10 достигается при введении $0,8 \text{ г/дм}^3$ коллектора. В данном случае степень перехода раствора в пену составляет 67 %, степень извлечения дисперсной фазы – 50 %. При

дальнейшем увеличении расхода коллектора степень извлечения соединений урана (VI) и тория (IV) уменьшается, степень перехода раствора в пену увеличивается в связи с конкуренцией между частицами коллектора и сублата за место на поверхности пузырьков воздуха (рис. 3).

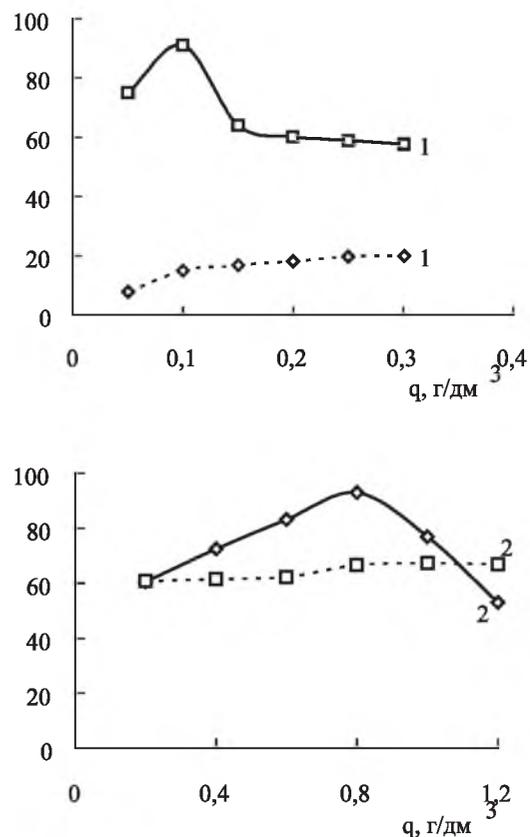


Рис. 3. Влияние расхода коллектора (q) на: степень (α) флотационного извлечения соединений урана (VI) (1) и тория (IV) (2); степень (β) перехода раствора в пену (пунктирные кривые).

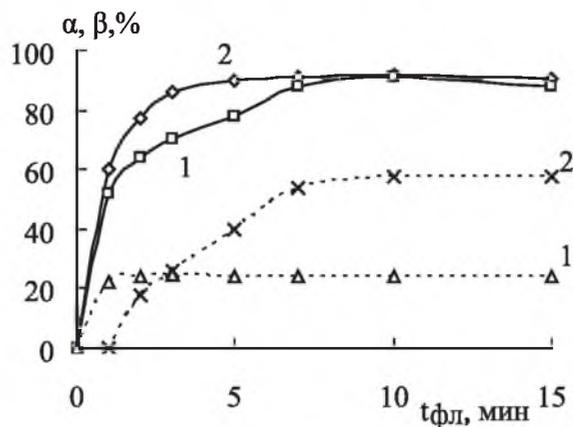


Рис. 4. Влияние времени флотации ($t_{\text{фл}}$) на: степень (α) флотационного извлечения соединений урана (VI) (1) и тория (IV) (2); степень (β) перехода раствора в пену (пунктирные кривые).

Время, необходимое для достижения максимально возможной степени флотационного извлечения соединений урана (VI) с помощью реагента Азол составляет 10–15 мин, соединений тория (IV) – 5–7 мин (рис. 4).

Процесс описывается дифференциальным уравнением реакции первого порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot t, \quad (5)$$

решение которого имеет вид:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t, \quad (6)$$

где C_0 и C – концентрация (моль/дм³) урана в растворе (дисперсии), соответственно, в начальный момент времени и в момент времени t ; K – константа скорости процесса, мин⁻¹.

Значения констант скорости процесса, найденные путем графического решения уравнения (6), составляют 0,262 мин⁻¹ (уран (VI), pH 8) и 0,418 мин⁻¹ (торий (IV), pH 10). Наблюдаемый первый порядок процесса свидетельствует о том, что лимитирующими стадиями флотации являются стадии диффузии частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха и адсорбции частиц сублата на границе раздела фаз жидкость – газ.

Одним из путей повышения эффективности флотационного извлечения частиц коллоидной степени дисперсности является агитация (выдерживание) раствора перед флотацией. Эта операция способствует укрупнению частиц сублата в связи с дегидратацией их поверхности и потерей агрегативной устойчивости. Показано (рис. 5), что урансодержащие растворы с pH 8 после добавления к ним 0,1 г/дм³ коллектора

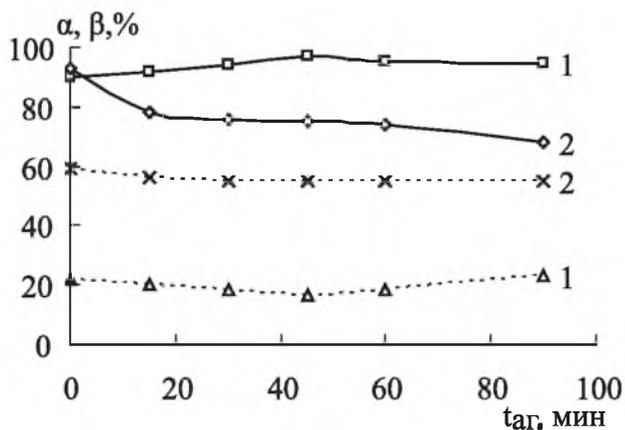


Рис. 5. Влияние времени агитации ($t_{ар}$) на: степень (α) флотационного извлечения соединений урана (VI) (1) и тория (IV) (2); степень (β) перехода раствора в пену (пунктирные кривые).

целесообразно выдержать перед флотацией в течение 45 мин. При этом наблюдается увеличение степени извлечения соединений урана (VI) на 4–5 % и возрастание степени извлечения дисперсной фазы на 10–12 % при уменьшении степени перехода раствора в пену на 6–10 %. В случае флотационного извлечения соединений тория (IV) агитация дисперсии перед флотацией отрицательно сказывалась на степени извлечения соединений данного металла (рис. 5) и дисперсной фазы. Это можно объяснить укрупнением частиц гидроксида тория, масса которых, вероятно, превышала подъемную силу пузырьков воздуха.

Сопоставляя полученные данные относительно собирательной способности реагента Азол по отношению к соединениям урана (VI) и тория (IV), присутствующим в разбавленных сульфатных растворах, можно сделать вывод о том, что с помощью данного реагента более целесообразно извлекать соединения урана (VI), поскольку высокая степень перехода раствора в пену при флотации соединений тория (IV) приводит к понижению его степени концентрирования.

Заключение

Таким образом, экспериментально показана высокая эффективность использования технического реагента «Азол 1019, марка В» в качестве флотационного коллектора соединений урана (VI) и тория (IV), присутствующих в разбавленных сульфатных растворах, что доказывает возможность использования QSAR/QSPR анализа для выбора флотационных коллекторов. Определены оптимальные условия проведения процесса флотации, при которых степень извлечения соединений урана (VI) и тория (IV) составила 93–97 %. На основании ИК спектроскопических исследований установлено, что при оптимальных условиях процесса уран (VI) и торий (IV) извлекаются из растворов в форме соответствующих гидроксидов, взаимодействующих с собирателем путем образования координационных и водородных связей.

Литература

1. Шаталов В.В. Химия естественных радионуклидов и вопросы защиты окружающей среды / В.В. Шаталов, Б.Н. Ласкорин // Химия урана. М.: Наука, 1989. С. 17–24.

2. Бахуров В.Г. Радиоактивные отходы урановых заводов / В.Г. Бахуров, И.К. Луцко. М.: Атомиздат, 1965. 150 с.
3. Никифоров А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. М.: Энергоатомиздат, 1985. 234 с.
4. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных сточных вод. М.: Атомиздат, 1974. 110 с.
5. Кузькин С.Ф. Флотация ионов и молекул / С.Ф. Кузькин, А.Н. Гольман. М.: Недра, 1971. 136 с.
6. Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова. Киев: УМК ВО, 1992. 215 с.
7. Мокшина Е.Г. QSPR-анализ ионогенных ПАВ в процессах флотации соединений урана VI / Е.Г. Мокшина, В.Е. Кузьмин, О.В. Перлова. GmbH: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 53 p.
8. Перлова О.В. Флотоэкстракционное выделение урана (VI) с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в уайт-спирите / О.В. Перлова, А.А. Ширикалова // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. №3. С. 385-400.
9. Перлова О.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине / О.В. Перлова, Е.В. Кацарская // Вопр. химии и хим. технологии. 2007. №3. С. 199-202.
10. Марков В.К. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елисон / Под ред. В.К. Маркова. М.: Атомиздат, 1964. 503 с.
11. Лукьянов В.Ф. Фотометрическое определение тория в цирконах с новым реагентом арсеназо III / В.Ф. Лукьянов, С.Б. Саввин, И.В. Никольская // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. №10. С. 1155-1157.
12. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 215 с.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. иностр. лит. 1963. 590 с.

O.V. Perlova, V.V. Chernetskaya, Ye.G. Mokshina

THE AZOL 1019 REAGENT, GRADE B AS A FLOTATION COLLECTOR OF URANIUM COMPOUNDS (VI) AND THORIUM COMPOUNDS (IV)

High efficiency of use of the Azol 1019 reagent, grade B as a flotation collector of natural radionuclides based on example of uranium compounds (VI) and thorium compounds (IV) available in diluted sulphate solutions has been shown. Optimal conditions of flotation, under which thorium compounds (IV) are extracted for 93 % and uranium compounds (VI) - for 97 % are established. Mechanism of interaction of uranium compounds (VI), thorium compounds (IV) and the Azol 1019 reagent, grade B has been offered.

Key words: ionic flotation, collector, uranium, thorium