

ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ З СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМ ПОЛІАМФОЛІТОМ ФІБАН АК-22, МОДИФІКОВАНИМ SnO₂. ВПЛИВ рН РОЗЧИНІВ

*Перлова О. В.¹, Дзязько Ю. С.², Родивилова Р. А.¹, Мартовий І. С.¹,
Карімова М. Е.¹, Пальчик О. В.²*

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, olga_perlova@onu.edu.ua

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Україна володіє значними запасами уранових руд, які зосереджені у Кіровоградській області. На Східному ГОК для переведення урану з руди у розчин використовується сірчаноокисле розкриття уранових руд. Після вилучення з рідкої фази основної кількості урану на окремих стадіях технологічного процесу утворюються великі об'єми сірчаноокислих розчинів, що містять незначну кількість урану. Перед скиданням у відкриті водойми чи спрямування до хвостосховищ ці розчини мають бути ретельно очищені, оскільки містять залишкові концентрації урану, що перевищують його ГДК. Це закріплено в Законах України «Про охорону навколишнього природного середовища» та «Про видобування і переробку уранових руд», а також у Нормах радіаційної безпеки України.

Відносно низькі концентрації урану в розчинах, які підлягають очистці, зумовлюють доцільність використання сорбційного методу для вилучення розчинних сполук урану (VI). Як сорбенти урану гарно зарекомендували себе волокнисті іоніти ФІБАН. Для підвищення селективності їх дії щодо урану, розширення робочої області рН та упорядкування пористої структури було проведено їх модифікування наночастинками неорганічної компоненти – SnO₂. Отже, актуальним завданням є вивчення сорбційної здатності модифікованих волокнистих іонітів щодо сполук урану в широкому інтервалі рН розчинів.

Мета роботи: з'ясувати вплив рН сірчаноокислих урановмісних розчинів на ефективність і кінетику вилучення сполук урану (VI) волокнистим поліамфолітом ФІБАН АК-22, модифікованим наночастинками SnO₂. Як було встановлено з термодинамічної точки зору, яку детально розглянуто у [1], саме цей оксид осаджується у порах іонообмінного полімеру у вигляді неагрегованих наночастинок аналогічно гідратованому оксиду цирконію [1, 2]. Водночас, за відсутності специфічних умов осадження (застосування комплексоутворювачів тощо) гідратовані оксиди титану [2] та феруму (III) [3] утворюють агрегати та агломерати, які суттєво зменшують швидкість сорбції. Осадження гідратованого оксиду стануму саме у вигляді неагрегованих наночастинок підтверджено методом трансмісійної електронної мікроскопії. Встановлено, що введення модифікатора до полімеру призводить до зменшення його питомої поверхні. Як показано нижче, наявність модифікатора впливає на сорбційні властивості волокнистого матеріалу.

В якості сорбату служили сполуки урану (VI), що знаходились в сірчаноокислих розчинах з концентрацією урану 0,0001 моль/л, та містили 0,02 моль/л H₂SO₄. Вихідне значення рН утворених розчинів дорівнювало 1,3. В інтервалі рН 1-5 уран знаходився в розчинах у вигляді суміші сульфатних комплексів уранілу складу [UO₂(SO₄)₂]₂ і [UO₂(SO₄)₃]₄²⁻, а також катіону уранілу UO₂²⁺, в інтервалі рН 5-7 – у вигляді суміші гідроксокомплексів уранілу UO₂(OH)⁺, UO₂(OH)₂ і частково UO₂(OH)₃⁻, а при рН > 7 – виключно у вигляді UO₂(OH)₃⁻ [4]. Як сорбент використовували волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22, модифікований наночастинками SnO₂. Обмінна ємність поліамфоліту за аміногрупами не перевищувала 3,5 мг-екв/г, за карбоксильними групами – 1,0 мг-екв/г. Вміст SnO₂ складав близько 10%.

Сорбцію урану (VI) проводили в статичному режимі при 20 ± 2°C і безперервному струшуванні при витраті сорбенту 1 г/л протягом 1-60 хв. Концентрацію урану (VI) в розчині після сорбції визначали фотометричним методом у середовищі нітратної кислоти з використанням як реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм в кюветі з товщиною поглинаючого шару 0,5 см.

Проведені дослідження показали, що при збільшенні рН сірчаноокислих розчинів урану від 1,3 до 8, найвищий ступінь сорбції урану спостерігається при рН 6 (99,5%), а високий ступінь сорбції урану (88-90%) - в інтервалі рН 5-7. Збільшення ефективності сорбції урану при зростанні рН зв'язано зі зміною форм знаходження урану в розчині – руйнуванням сульфатних комплексів уранілу та утворенням гідроксокомплексів уранілу, а також зростанням ступеня дисоціації карбоксильних груп сорбенту. Найбільшою сорбційною здатністю володіють гідроксокомплекси уранілу UO_2OH^+ ; $UO_2(OH)_2$ і $[UO_2(OH)_3]$, які спроможні взаємодіяти з функціональними групами поліамфоліту ФІБАН АК-22 (карбоксильними та аміногрупами), а також з неорганічною складовою сорбенту.

Вивчення кінетики вилучення урану з розчинів з різними значеннями рН показало, що час досягнення сорбційної рівноваги для усіх розчинів складає 15-20 хв (рН 1,3-6) і 45 хв (рН 7 і рН 8). Встановлено, що при вилученні урану з розчинів з рН 4-6 основна частка урану від максимально можливої за даних умов вилучається протягом першої хвилини контакту фаз. Наприклад, 53% з 84% (рН 4) і 78,5% з 98% (рН 6). Подальше збільшення часу сорбції призводить до менш значного підвищення ступеня сорбції урану - на 31% (рН 4) та 19,5% (рН 6). В той же час при вилученні урану з розчинів з рН 1,3; 3; 7 і 8 спостерігається поступове збільшення ступеня вилучення урану, наприклад, від 18 до 70% (рН 3), від 14 до 88% (рН 7) і від 11 до 53% (рН 8), після чого настає стан рівноваги. Одержані результати, на наш погляд, пов'язані з як наявністю в досліджуваних розчинах форм урану, різних за своєю сорбційною здатністю, так і зміною заряду поверхні сорбенту внаслідок зміни ступеня дисоціації функціональних груп органічної та неорганічної складової сорбенту.

Для встановлення впливу хемосорбції на загальну швидкість процесу були використані моделі псевдо-першого і псевдо-другого порядку та експоненціальна модель Єловича. Встановлено, що експериментальні кінетичні криві найкраще описуються моделлю Єловича, про що свідчать високі коефіцієнти лінійної кореляції прямих та мінімальні величини середньої відносної похибки. Розрахунки констант використаних моделей показали, що хемосорбційні взаємодії сорбату з сорбентом найшвидше відбуваються при вилученні урану з розчинів з рН 6.

Для визначення внеску дифузійних процесів у загальну швидкість сорбції використовували моделі зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Думбвальда-Вагнера і Вебера-Морріса. Обробка інтегральних кінетичних кривих даними дифузійними моделями дозволило зробити висновок, що кінетика сорбції сполук урану (VI) з сірчаноокислих розчинів досліджуваним сорбентом протікає за змішано-дифузійним механізмом. Розраховані значення констант швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії мінімальні при вилученні урану з розчинів з рН 1,3, ймовірно, внаслідок значних розмірів частинок сорбату.

Таким чином, встановлено, що сполуки урану з розбавлених сірчаноокислих розчинів волокнистим поліамфолітом ФІБАН АК-22, модифікованим SnO_2 , найдоцільніше вилучати з розчинів з рН 6, оскільки при даних умовах уран вилучається найповніше з максимальною швидкістю.

1. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U (VI) compounds // Springer Proc. Phys. - 2017. - V. 210. – P. 3-15.

2. Dzyazko Y., Borysenko Y., Zmievskii Y., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry // Mater. Today Proc. – 2022. - V. 50. - P. 496-501.

3. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Y.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // Appl. Nanosci. – 2019. - V. 9(5). - P. 997–1004.

4. Yaroshenko N.A., Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, №6. – P. 856-862.