

МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ УРАНУ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН

Перлова О.В., Текменджи К.І., Карімова М.Е.

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

Використання моделей динаміки сорбції дозволяє вирішувати як пряму задачу динаміки сорбції – знаходження функції просторового розподілу речовини в сорбційній системі до будь-якого моменту часу, так і зворотню задачу – визначення фізико-хімічних параметрів сорбції, в тому числі рівноважних (констант сорбційної рівноваги) і кінетичних (коефіцієнтів дифузії) характеристик процесу. Одним з найбільш ефективних методів вирішення завдань кінетики і нерівноважної динаміки сорбції є феноменологічна квазіхімічна адсорбційна модель Томаса [1], яка широко використовується у прогнозуванні продуктивності колонки. Модель Томаса математично виражає залежність між концентрацією речовини в елюаті і часом сорбції при заданій швидкості пропускання розчину через колонку.

Адсорбційна модель Томаса представляється виразом [1]

$$C/C_0 = 1 / \{1 + \exp[K_{Th} \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot V) / U]\} \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація робочого розчину, ммоль/дм³; C – концентрація розчину після пропускання через колонку об'єму розчину V , дм³; m – маса адсорбенту, мг; U – швидкість потоку, см³·с⁻¹; q_0 – максимальна ємність сорбенту, ммоль/г, K_{Th} – константа Томаса, см³/(ммоль·с).

Для визначення кінетичних параметрів, що описують сорбцію в динамічних умовах, рівняння (1) використовували у лінійному вигляді:

$$\ln(C/C_0 - 1) = K_{Th} \cdot (q_0 \cdot m / U - C_0 \cdot t) \quad (2)$$

Лінійна форма рівняння (1) дозволяє визначити константу Томаса (K_{Th}) і максимальну ємність сорбенту (сорбційна ємність загрузки колонки), використовуючи залежність $\ln(C/C_0 - 1)$ від часу контакту фаз t . Модель Томаса може бути використана для моделювання вихідних кривих сорбції, якщо зовнішньо- і внутрішньо дифузійне перенесення не лімітують швидкість сорбції йону з потоку розчину; сорбційний процес розглядається як реакція псевдодругого порядку і процес сорбції здійснюється в ізотермічних та ізобаричних умовах.

Мета роботи – експериментально дослідити сорбцію урану волокнистими іонітами ФІБАН у динамічних умовах, одержати вихідні криві сорбції та здійснити їх моделювання за допомогою моделі Томаса.

Сорбатами служили сполуки урану (VI), присутні в нітратних, сульфатних та карбонатних розчинах, які містили 5 або 50 мг урану (VI) в літрі та 0,02 моль/л одного з реагентів (HNO₃, H₂SO₄ або NaHCO₃). Вихідні значення рН кислих розчинів дорівнювали 2,2-2,5, а карбонатних – 8,0-8,2. В якості сорбентів використовували волокнисті іоніти ФІБАН різної природи: монофункціональний сильно кислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, багатофункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами, багатофункціональний амфотерний іоніт ФІБАН АК-22В, який містив карбоксильні групи, первинні та вторинні аміногрупи.

Сорбцію урану (VI) проводили в динамічному режимі при кімнатній температурі у колонці діаметром 20 мм і висотою 200 мм. Маса повітряно-сухого сорбенту складала 1 г, висота фільтруючого шару дорівнювала 35 мм, об'єм іоніту в колонці складав 11 см³, швидкість пропускання урановмісного розчину через колонку підтримували 25 см³/хв. Протягом пропускання урановмісного розчину крізь колонку, заповнену певним сорбентом, відбирали проби елюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) фотометричним методом з використанням в якості реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм та товщині поглинаючого шару 1 см.

Проведено моделювання 21 експериментально одержаної вихідної кривої сорбції моделлю Томаса, розраховано константи використаної моделі, здійснено графічне

співвіднесення експериментальних та теоретичних (розрахованих за моделлю Томаса) вихідних кривих, що дозволило визначити область концентрацій урановмісних розчинів, в межах яких вихідні криві підпорядковуються моделі Томаса.

Розраховано сорбційну ємність волокнистих іонітів ФІБАН за ураном, константи Томаса, одержано коефіцієнти лінійної кореляції прямих, побудованих у координатах моделі Томаса (R^2 високі, лежать в межах 0,90-0,99). Аналіз одержаних даних показує, що при збільшенні концентрації розчину, з якого вилучається уран, сорбційна ємність сорбентів зростає, а константа Томаса зменшується. Наприклад, при вилученні карбонатних комплексів уранілу волокнистим аніонітом ФІБАН А-6 з розчинів, що містили 5 і 50 мг/дм³ урану, розрахована за моделлю Томаса сорбційна ємність іону складає, відповідно, 0,127 і 1,29 ммоль/дм³, а константи Томаса дорівнюють 10,5 і 2,46 см³/(ммоль·с). Аналогічна закономірність спостерігається і в межах однієї досліджуваної системи, якщо вихідна крива у координатах моделі Томаса складається з двох прямолінійних ділянок з певним набором констант моделі Томаса для кожної з них. Останнє пов'язане зі зміною механізму сорбції з часом, що, в свою чергу, зумовлене наявністю у складі сорбентів різних за активністю функціональних груп.

Значення сорбційної ємності, розраховані за рівнянням Томаса, не співпадають з експериментально одержаними значеннями ПДОС [2-4], що вказує на те, що дифузійні процеси здійснюють певний вплив на швидкість сорбції урану в динамічних умовах. Проте, одержані результати добре узгоджуються з результатами вивчення кінетики сорбції урану волокнистими іонітами у статичних умовах [5].

Встановлено, що модель Томаса добре узгоджується з експериментальними даними при вилученні урану з сульфатних розчинів поліамфолітом ФІБАН АК-22В як на початковій ділянці кривих, що дуже важливо для практики, оскільки визначає ДОС колонки, так і на ділянці насичення сорбенту. В той же час, при вилученні урану з карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6 модель Томаса адекватно описує експериментальну вихідну криву лише на ділянці C/C_0 від 0,1 до 0,85, а з нітратних розчинів катіонітом ФІБАН К-1 – на ділянці $C/C_0 > 0,7$. Розбіжність одержаних даних можна пояснити тим, що у випадку сорбції урану з сульфатних розчинів поліамфолітом ФІБАН АК-22В дифузійні процеси не впливають на швидкість сорбції сполук урану з потоку розчину сорбентом, а при вилученні урану з карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6, ймовірно, здійснюють певний вплив на початку та наприкінці процесу. Відхилення теоретичних кривих від експериментальних вказує на обмеженість придатності феноменологічної моделі Томаса для моделювання динаміки сорбції урану волокнистими іонітами ФІБАН, оскільки в межах цієї моделі враховується лише один кінетичний коефіцієнт і не розглядається механізм сорбції.

1. Alberti G., Amendola V., Pesavento M. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – V. 256. – P. 28-45.

2. Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А. Извлечение и концентрирование соединений урана (VI) из нитратных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – № 5. – С. 104-111.

3. Перлова О.В., Текменжи К.И., Перлова Н.О., Полікарпов О.П. Волокнисті іоніти ФІБАН як сорбенти сполук урану (VI), присутніх у сульфатних розчинах // *Вісник ОНУ. Серія "Хімія"*. – 2019. – Т. 24 (3). – С. 75-89.

4. Perlova O.V., Tekmenzhi E.I., Perlova N.A., Polikarpov A.P. Dynamic Sorption of Carbonate Formsof Uranium(VI) with FIBAN Fibrous Ion Exchangers // *Radiochemistry*. – 2021. – Т. 63 (6). – P.762-773.

5. Sazonova V. F., Perlova O. V., Perlova N. A., Polikarpov A. P. Sorption of Uranium(VI) Compounds on Fibrous Anion Exchanger Surface from Aqueous Solutions // *Colloid J.* – 2017. – V. 79, N 2. – P. 270-277.