

РАСТВОРИМОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С КАТИОННЫМИ ПАВ

Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А.

*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, Украина
e-mail olga_perlova@onu.edu.ua*

Образование осадков в сульфатных и карбонатных урансодержащих растворах при введении в них катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеет как практическое (очистка сточных вод и технологических растворов), так и теоретическое значение (особенности взаимодействия ПАВ с растворенными соединениями сложного переменного состава).

Целью работы явилось определение растворимости осадков, образующихся при введении в карбонатные и сульфатные урансодержащие растворы катионных ПАВ – хлоридов алкиламмония и галогенидов алкилпиридиния.

Объектами исследования служили «идеальные» $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы ацетата уранила в присутствии 0,02 моль/дм³ сульфатной кислоты (сульфатные растворы, pH 2) или бикарбоната натрия (карбонатные растворы, pH 8), а также два вида модельных растворов: 1) имитирующие шахтные карбонатные воды состава: (мг/дм³) U – 7, Cl⁻ – 140, NaHCO₃ – 462, Ca²⁺ – 10, Mg²⁺ – 65, SO₄²⁻ – 40; 2) имитирующие технологические растворы, образующиеся при сернокислотном вскрытии «бедных» урановых руд состава (мг/дм³): U – 100, Ca²⁺ – 500, Mg²⁺ – 500, Fe – 500, Al – 2000, SO₄²⁻ – 15000. В качестве осадителей использовали 0,01 М растворы катионных ПАВ – галогенидов алкилпиридиния и хлоридов алкиламмония, содержащих в алкильном радикале от 12 до 18 атомов Карбона. Взаимодействие осадителей с ацидокомплексами уранила протекало быстро и сопровождалось образованием труднорастворимых осадков состава [UO₂(SO₄)₂]R₂ и [UO₂(CO₃)₃]R₄, где R – поверхностно-активный катион. Состав осадков подтвержден результатами химического анализа и ИК спектроскопических исследований. Растворимость осадков определяли методом ультрафильтрации. Анализ ультрафильтратов на содержание урана (VI) осуществляли фотометрически с помощью арсеназо III.

Проведенные исследования показали (табл.), что на растворимость (S) осадков оказывают влияние длина алкильного радикала (n) и природа полярной группы осадителя, заряд ацидокомплекса уранила, концентрация фоновых электролитов.

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения растворимости (S) осадков в «идеальных» и модельных растворах

n	S, моль/дм ³		
	«Идеальный» раствор	Модельный раствор	
		Расч.	Эксп.
Осадители – хлориды алкиламмония			
Сульфатный раствор			
12	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
16	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
18	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Карбонатный раствор			
12	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
16	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
18	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Осадители – галогениды алкилпиридиния			
Сульфатный раствор			
15	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
16	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
18	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Карбонатный модельный раствор			
15	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
16	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
18	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Так, с увеличением числа атомов Карбона в алкильном радикале осадителя растворимость осадков уменьшается в связи с повышением их гидрофобности. Зависимости $\lg S = f(n)$ являются прямолинейными с высокими значениями коэффициентов линейной корреляции (0,98-0,99). Растворимость осадков в карбонатных растворах ниже, чем в сульфатных, очевидно, вследствие более высокого заряда карбонатных комплексов уранила по сравнению с его сульфатными комплексами. Осадки, образованные ацидокомплексами уранила и хлоридами алкиламмония, менее растворимы, чем осадки, образованные ацидокомплексами уранила и галогенидами алкилпиридиния, что связано с различными величинами полярности и размера полярной группы ПАВ: чем более полярна и больше по размерам полярная группа, тем выше растворимость образованных ею осадков. При переходе от идеальных к модельным растворам различие в растворимости осадков, образованными разными по природе катионными ПАВ, становится менее существенным – присутствующие в модельных растворах электролиты нивелируют влияние природы полярной группы осадителя на растворимость осадков.

Актуальной задачей является прогнозирование растворимости осадков в модельных растворах. Установлено, что растворимость осадков в модельных растворах может быть рассчитана с использованием теории Дебая-Гюккеля (первого и второго приближения) и данных о растворимости осадков в «идеальных» растворах. Рассчитанные значения растворимости осадков в модельных растворах (табл.) удовлетворительно совпадают с определенными экспериментально.

Проведен термодинамический анализ процесса образования осадков в «идеальных» и модельных растворах, результаты которого могут быть использованы для расчета растворимости других членов гомологического ряда без проведения прямых экспериментов.