

УДК 544.723:546.791.6

О. В. Перлова¹, А. О. Ширикалова²¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua² Одеський національний медичний університет, медичний факультет, кафедра клінічної хімії і лабораторної діагностики, Валіховський пров., 2, м. Одеса, 65000, Україна; e-mail: shirykalovaa@ukr.net

РІВНОВАГА ТА ТЕРМОДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ УРАНУ (VI) ЧАСТИНКАМИ ПАРАФІНУ, МОДИФІКОВАНИМИ ТРИАЛКІЛАМІНОМ

Встановлено закономірності адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, у рівноважних умовах. Здійснено моделювання експериментальних ізоTERM адсорбції з використанням моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна і Дубініна-Радускевича. Доведено, що ізоТЕРми адсорбції урану краще описуються моделлю Ленгмюра (рН 4) та моделями Фрейндліха і Дубініна-Радускевича (рН 8). Розраховано адсорбційну ємність адсорбенту і константи зазначених моделей залежно від рН розчинів адсорбату та температури. Встановлено, що процес адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, є самочинним ($\Delta G_{\text{адс.}} < 0$), екзотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}} < 0$), супроводжується упорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}} < 0$).

Ключові слова: адсорбція; адсорбент; уран; ізоТЕРми адсорбції; моделювання адсорбції; термодинаміка адсорбції.

Пошкодження та руйнування об'єктів енергетичної інфраструктури України зумовлює необхідність стабільної роботи атомної енергетики, яка в найближчі роки буде базовою енергетичною галуззю нашої держави. Для цього слід забезпечити атомні електростанції ураном власного виробництва (насьогодні лише близько 30% АЕС задовільняються паливом за рахунок власного видобутку урану [1-2]), що цілком реально, адже Україна посідає 9 місце у світі за запасами уранових руд [3].

Закон України «Про видобування і переробку уранових руд» [4] передбачає забезпечення очистки шахтних вод та вод спеціальних пралень відповідних підприємств від урану (VI). Отже, однією з найважливіших еколого-хімічних проблем є необхідність розробки ефективних і економічно доцільних технологій та удосконалення існуючих методів очищення великих об'ємів шламів, забруднених вод, ґрунтів. Зокрема, актуальною задачею є пошук ефективних і доступних методів вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів, розв'язання якої дозволить запобігти викидам у відкриті водойми токсичних сполук урану (VI) (гранично-допустима концентрація розчинних сполук урану (VI) у питній воді складає 0,015 мг/л [5-7]) та рекуперувати уран, що міститься в шахтних і технологічних водах. Для вилучення незначних кількостей розчинних сполук важких металів, зокрема урану, з розбавлених водних розчинів найбільш доцільно використовувати методи адсорбції та сорбційної флотації (флотації з носієм), які є доступними,

ефективними, не призводять до вторинного забруднення води, легко регенеруються, що супроводжується концентруванням розчину, що очищається. Ефективними адсорбентами та флотаційними носіями лантаноїдів і актиноїдів є частинки парафіну, модифіковані поверхнево-активними речовинами, які використовуються у вигляді високодисперсних водних суспензій [8-13]. Базовою інформацією для розрахунку та оптимізації методу сорбційної флотації є відомості про закономірності адсорбції сполуки, що вилучається, на поверхні частинок носія.

Мета роботи – встановити закономірності адсорбції сполук урану (VI) частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, у рівноважних умовах залежно від рН розчинів адсорбату та температури, а також здійснити порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радущкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції шляхом визначення параметрів, які характеризують адсорбційний процес.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Адсорбатами у роботі були сполуки урану (VI), присутні у розчинах, що містили $2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л нітрату уранілу і 0,02 моль/л сульфатної кислоти. Вихідне значення рН розчинів дорівнювало 2. Сірчаноокислі розчини урану утворюються при сірчаноокислому розкритті уранових руд, яке є основною технологічною схемою переробки урановмісної сировини на Східному гірничо-збагачувальному комбінаті (м. Жовті Води, Кіровоградська область, Україна) [1]. Адсорбційні дослідження проводили при рН 4, 6, 8 і 10. В розчинах з рН 2 уран знаходився у вигляді суміші катіонів уранілу UO_2^{2+} , та його аніонних $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ та нейтральних $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)]^0$ сульфатних комплексів [14]. При рН 4 до згаданих вище форм знаходження урану додалася невелика кількість комплексів складу $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$. При рН 6 у розчині наявна суміш комплексів уранілу складу $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)]^0$, також були присутні катіони UO_2^{2+} . При рН 8 уран знаходився в розчині переважно у вигляді $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ і $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$. При рН 10 спостерігався майже 100 % вміст аніонних комплексів складу $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ [14].

В якості адсорбентів використовували дисперсну фазу 0,5% водної суспензії парафіну, модифікованого триалкіламіном (ТАА). Вміст ТАА у парафіні складав 0,5 моль/кг. Раніше [15] було показано, що середній розмір частинок дисперсної фази одержаних суспензій складав 4,6 мкм, питома поверхня дорівнювала 0,73 м²/г, ізоелектрична точка знаходилась при рН 10,5.

Для приготування розчинів адсорбату використовували $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), а для приготування суспензії парафіну, модифікованого ТАА, – лабораторний гомогенізований парафін кваліфікації «ч.» та триалкіламін (ТАА) з середньою молярною масою 360 г/моль і ККМ $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. ТАА уявляє собою технічний продукт [16], який є сумішшю третинних, вторинних та первинних аліфатичних амінів, що містять в алкільному ланцюгу 7-9 атомів карбону. Масова частка третинних, вторинних та первинних аліфатичних амінів складала, відповідно 70%, 25% і 5%.

Модифікування парафіну триалкіламіном здійснювали наступним чином. Наважку парафіну розплавляли на водяній бані при 60-70°C, додавали необхідну

кількість ТАА, перемішували та охолоджували. Парафін виступав в якості розчинника ТАА.

Суспензії парафіну, модифікованого ТАА, одержували методом ультразвукового диспергування за допомогою ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 з частотою стриктора 22 кГц. Перед диспергуванням воду і речовину, що диспергували (для її плавлення), нагрівали до 60-70°C, а отриману в результаті диспергування емульсію охолоджували до кімнатної температури, в результаті чого отримували суспензію. При диспергуванні молекули амінів, що входять до складу ТАА, орієнтувалися на поверхні кульок парафіну таким чином, що полярні аміногрупи орієнтувалися у водну фазу, а вуглеводневі радикали – у фазу парафіну. За даних умов суспензія була агрегативно та седиментаційно стійкою впродовж робочого дня.

Досліди з вивчення адсорбції урану (VI) частинками парафіну, модифікованого ТАА, проводили наступним чином. У скляну колбу ємністю 50 мл, що містила 25 мл водного розчину нітрату уранілу з певним рН, вводили таку кількість адсорбенту, яка відповідала 1 моль ТАА на 1 моль металу. Колбу закривали притертою пробкою, поміщали в термостат, в якому підтримувалася температура 25, 37 або 45°C, і струшували протягом 60 хв (цього часу струшування, як показали спеціально проведені дослідження, було достатньо для встановлення в системі адсорбційної рівноваги). Потім вміст колби центрифугували на лабораторній центрифугі ЦЛС - 3 зі швидкістю 6000 об/хв. Центрифугат відокремлювали від осаду, збирали в окрему колбу і аналізували на вміст урану. Концентрацію урану (VI) в розчині після адсорбції визначали фотометричним методом за методикою [17] з використанням в якості реагенту арсеназо (III) при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 0,5 см.

Величину адсорбції (A , моль/г) урану знаходили за різницею його концентрацій у розчині до та після адсорбції:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

де C_0 і C_p – концентрація урану в розчині, відповідно, до адсорбції та в стані рівноваги, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, г.

Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. В роботі використовували електронні аналітичні терези ОНАУС AR 3130. Значення рН розчинів визначали за допомогою універсального йометру І-160 МІ зі скляним електродом. Для зміни рН розчинів використовували 0,1 М розчини КОН.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведені дослідження показали (рис. 1, 2), що частинки парафіну, модифіковані ТАА, виявляють високу адсорбційну здатність щодо сполук урану, присутніх у сульфатних розчинах. Адсорбційна здатність сполук урану у значному ступені залежить від умов здійснення процесу, зокрема, температури і рН розчинів адсорбату. Ізотерми адсорбції урану з його сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими ТАА, відносяться до ізотерм L-типу за класифікацією Джайлса [18],

що вказує на високу спорідненість адсорбату до адсорбенту та незначну взаємодію між частинками адсорбату в адсорбційному шарі. При адсорбції урану з сульфатних розчинів з рН 4 спостерігається насичення моношару частинками адсорбату в широкому інтервалі рівноважних концентрацій урану $(0,2 - 0,74) \cdot 10^{-4}$ моль/л (298 К) та $(0,1 - 0,68) \cdot 10^{-4}$ моль/л (318 К). При адсорбції урану з розчинів з рН 4 і 310 К, а також з розчинів з рН 6 і 298 К ця ділянка розмита і значно вужча, а при здійсненні адсорбції урану з підлужених до рН 8 та 10 розчинів адсорбату зникає зовсім. Наявність більш чи менш вираженого плато на ізотермах адсорбції урану з розчинів з рН 4 і 6 можуть вказувати на зміну орієнтації частинок адсорбату на поверхні адсорбенту від паралельної до перпендикулярної [18].

Аналіз ізотерм адсорбції урану з розчинів рН 4 та 6 (рис. 1, 2) досліджуваними адсорбентами показав, що за цих умов після ділянки насичення моношару спостерігається різке зростання величини адсорбції урану, причому при збільшенні рН розчину адсорбату це зростання більш різке і має місце у меншому інтервалі рівноважних концентрацій адсорбату.

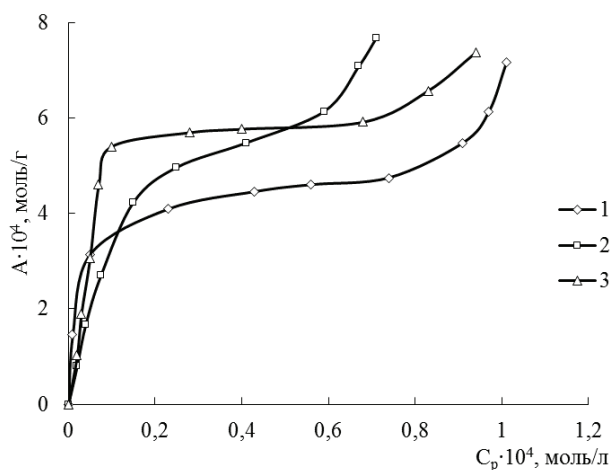


Рис. 1. Ізотерми адсорбції урану (VI) частинками парафіну, модифікованого ТАА. Значення рН розчинів 4. Температура, К: 298 (1), 310 (2), 318 (3).

Fig. 1. Uranium (VI) adsorption isotherms by paraffin particles modified with TAA. The solutions pH was 4. Temperature, K: 298 (1), 310 (2), 318 (3).

Різде зростання адсорбції урану пов'язане, вочевидь, з полімолекулярним характером адсорбції, обумовленим проходженням поверхневого полімерного гідролізу іонів уранілу (рН 4) та його катіонних гідроксокомплексів (рН 6) [10] внаслідок локального підвищення концентрації адсорбату на поверхні адсорбенту.

Залежно від рівноважної концентрації адсорбату температура по-різному впливає на величину адсорбції урану на поверхні частинок парафіну, модифікованих ТАА (рис. 1). В області малих рівноважних концентрацій (до

$(0,05-0,075) \cdot 10^{-4}$ моль/л) питома адсорбція урану зменшується при збільшенні температури. В області рівноважних концентрацій урану $(0,1 - 0,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л спостерігається зворотна залежність, а при більш високих рівноважних концентраціях урану максимальні значення адсорбції урану мають місце при адсорбції з розчинів при 310 К, а мінімальні – при 298 К. Можна припустити, що при адсорбції урану з розчинів з рН 4 відбувається зміна механізму адсорбції при збільшенні рівноважної концентрації адсорбату – фізична адсорбція змінюється на хемосорбцію і далі на змішаний характер адсорбції.

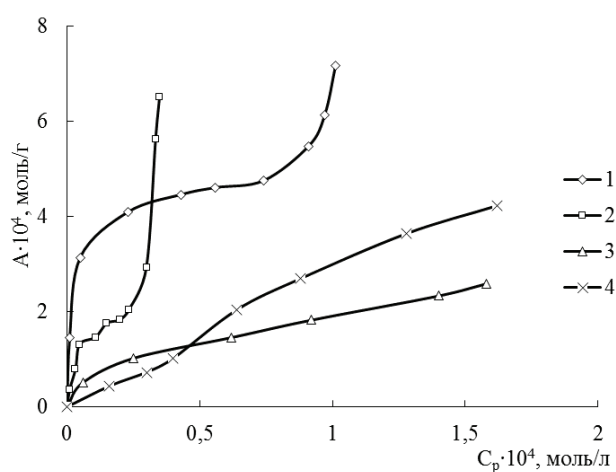


Рис. 2. Ізотерми адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованого ТАА. Значення рН розчинів 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4). Температура 298 К.

Fig. 2. Adsorption isotherms of uranium (VI) from sulfate solutions by paraffin particles modified with TAA. The solutions pH were 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4). The temperature was 298 K.

При збільшенні рН урановмісних розчинів від 4 до 10 (рис. 2) спостерігається зменшення адсорбційної здатності адсорбенту відносно сполук урану при малих рівноважних концентраціях урану. В той же час, при великих рівноважних концентраціях урану чіткої залежності адсорбції від рН розчинів не спостерігається. Одержані результати можна пояснити, якщо взяти до уваги зміну форм знаходження урану у розчинах з різними рН, підсилення гідролізу катіонів уранілу при розбавленні його розчинів, а також зменшення ступеня іонізації аміногруп ТАА. Мінімальні значення адсорбції урану з розчинів з рН 8 при значних рівноважних концентраціях урану пов'язані з наявністю у розчині адсорбату частинок $[UO_2(OH)_2]$ різного ступеня дисперсності (молекулярного, ультрамікрогетерогенного (колоїдного), мікрогетерогенного) [1]. Адсорбція останніх ускладнена внаслідок їх значного розміру.

З метою одержання основних кількісних характеристик адсорбції урану на поверхні частинок парафіну, модифікованих ТАА, експериментальні ізотерми було

описано деякими відомими адсорбційними моделями (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) [18-20], які найширше використовуються сучасними дослідниками при вивченні адсорбції сполук f-елементів. Перевірку відповідності тієї чи іншої моделі характеру експериментальної залежності здійснювали методом лінеаризації (рівняння 2-5):

$$\checkmark \quad \text{модель Ленгмюра} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (2)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Фрейндліха} \quad \ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p \quad (3)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Дубініна-Радушкевича} \quad \ln A = \ln A_{DR} - \frac{[RT \ln(1 + 1/C_p)]^2}{E^2} \quad (4)$$

$$\checkmark \quad \text{модель Тьомкіна} \quad A = \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln K_{Te} + \frac{RT}{b_{Te}} \cdot \ln C_p \quad (5)$$

В рівняннях (2) - (5) присутні константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра (β) і Тьомкіна (K_{Te}), сталі величини, що входять до рівняння Фрейндліха (K_F ; $1/n$); гранична адсорбція Ленгмюра (A_{∞}) і Дубініна-Радушкевича (A_{DR}), характеристична енергія адсорбції (E), а також константа моделі Тьомкіна (b_{Te}), пов'язана з тепловою адсорбції (Q_{adc}).

Встановлено, що усі застосовані в роботі моделі в певних концентраційних межах добре описують експериментальні ізотерми адсорбції, про що свідчать відповідні прямолінійні залежності, а також високі значення коефіцієнтів лінійної кореляції прямих (табл. 1-4).

З використанням одержаних рівнянь ліній тренда (табл. 1-4) було розраховано константи використаних моделей адсорбції (табл. 1-4) та термодинамічні характеристики процесу адсорбції (табл. 1):

ΔG_{adc} – зміну вільної енергії Гібса адсорбції:

$$\Delta G_{adc} = -RT \ln K, \quad (6)$$

ΔH_{adc} – зміну ентальпії адсорбції:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{adc}}{RT} + const, \quad (7)$$

ΔS_{adc} – зміну ентропії адсорбції:

$$\Delta S_{adc} = \frac{\Delta H_{adc} - \Delta G_{adc}}{T}, \quad (8)$$

де K – термодинамічна константа адсорбційної рівноваги, яку розраховували з використанням константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра за рівнянням $K = 55,5 \cdot \beta$

На рис. 3 наведено графічну залежність $\ln K = f(1/T)$, яка була використана для визначення $\Delta H_{\text{адс.}}$ урану з розчинів з рН 4 частинками парафіну, модифікованими ТАА.

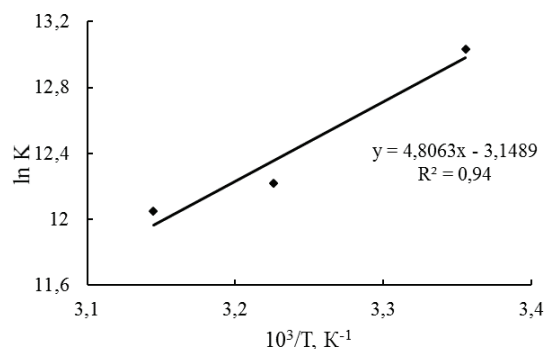


Рис. 3. Залежність $\ln K$ від $1/T$ для адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими ТАА, з розчинів з рН 4.

Fig. 3. Dependence of $\ln K$ on $1/T$ for uranium adsorption by paraffin particles modified with TAA from solutions with pH 4.

Проведені розрахунки показали, що модель Ленгмюра добре описує експериментальні ізоТЕРМИ адсорбції урану (табл. 1). Значення вільної енергії Гіббса адсорбції $\Delta G_{\text{адс.}}$, які є мірою спорідненості адсорбату до адсорбенту (табл. 1) лежать в межах від -21,24 до -32,29 кДж/моль і свідчать про самочинне здійснення процесу адсорбції, досить значну спорідненість урану до досліджуваного адсорбенту і переважно фізичний характер даного процесу.

Таблиця 1

Моделирование изотерм адсорбции урана с использованием уравнения Ленгмюра

Table 1

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Langmuir equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	$K \cdot 10^{-5}$	$A_{\text{с}} \cdot 10^4$, моль/г	$\Delta G_{\text{адс.}}$	$\Delta H_{\text{адс.}}$	$\Delta S_{\text{адс.}}$, Дж/(моль·К)
				кДж/моль		
pH 4, 298 К	$y = 0,0047x + 2146,2$ $R^2 = 0,9981$	4,57	4,66	-32,29	-39,96	-25,75
pH 4, 310 К	$y = 0,0068x + 1373,7$ $R^2 = 0,9843$	2,03	7,28	-31,50		-27,30
pH 4, 318 К	$y = 0,0071x + 1212,9$ $R^2 = 0,9241$	1,71	8,24	-31,85		-25,49
pH 6, 298 К	$y = 0,0233x + 4156,5$ $R^2 = 0,9904$	1,78	2,41	-29,96	-	-
pH 8, 298 К	$y = 0,0862x + 5386,4$ $R^2 = 0,9864$	0,62	1,86	-27,36	-	-
pH 10, 298 К	$y = 0,3388x + 1791,4$ $R^2 = 0,9931$	0,53	5,58	-21,24	-	-

Константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра зменшуються, а адсорбційна ємність кульок парафіну, модифікованих ТАА, збільшується при підвищенні температури та зростанні рН розчинів адсорбату від 8 до 10. Процес адсорбції урану з розчинів з рН 4 є екзотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}} < 0$), що свідчить на користь фізичного характеру адсорбції; супроводжується упорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}} < 0$).

Модель ізотерми адсорбції Фрейндліха добре описує ізотерми адсорбції урану (табл. 2).

Таблиця 2

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Фрейндліха

Table 2

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Freundlich equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	K_F моль ^{1-1/n} л ^{-1/n}	1/n
рН 4, 298 К	$y = 0,2811x - 4,8376$	0,9281	0,0079	0,28
рН 4, 310 К	$y = 0,5601x - 1,7922$	0,9494	0,167	0,56
рН 4, 318 К	$y = 0,6510x - 0,286$	0,8032	0,751	0,65
рН 6, 298 К	$y = 0,5365x - 2,6663$	0,9455	0,070	0,54
рН 8, 298 К	$y = 0,4587x - 4,3567$	0,9978	0,013	0,46
рН 10, 298 К	$y = 0,8344x + 0,1235$	0,9710	1,131	0,83

Згідно з [20], при адсорбції урану досліджуванним адсорбентом по мірі заповнення поверхні відбувається зростання енергії зв'язку адсорбент-адсорбат ($1/n < 1$). Зі збільшенням температури константи Фрейндліха (K_F) і Дубініна-Радускевича (A_{DR}) (табл. 2, 3) зростають.

Таблиця 3

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Дубініна-Радускевича

Table 3

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Dubinin-Radushkevich equation

Умови дослідів	Рівняння лінії тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	E , кДж/моль	$A_{DR} \cdot 10^3$, моль/г
рН 4, 298 К	$y = -0,0114x - 6,5471$	0,9546	16,4	1,43
рН 4, 310 К	$y = -0,0251x - 4,871$	0,9647	11,5	7,66
рН 4, 318 К	$y = -0,0280x - 4,0389$	0,8913	11,2	17,61
рН 6, 298 К	$y = -0,0223x - 5,8618$	0,9525	11,7	2,84
рН 8, 298 К	$y = -0,0232x - 6,5619$	0,9894	11,5	1,41
рН 10, 298 К	$y = -0,0526x - 3,7025$	0,9887	7,7	24,66

Величини характеристичної енергії адсорбції (E), знайдені при використанні моделі Дубініна-Радускевича, лежать в інтервалі 8-16 кДж/моль, що характерно [20-22] для іонообмінного механізму адсорбції.

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Тьомкіна (табл. 4) дозволило розрахувати чисельні значення констант цієї моделі (a_{Te} і b_{Te}), які характеризують константу адсорбційної рівноваги (a_{Te}) та теплоту адсорбції ($Q_{адс.} = b_{Te} / RT$). Суворозалежність константи a_{Te} від температури при адсорбції урану не спостерігається, хоча загальна тенденція до зменшення a_{Te} при зростанні температури має місце (табл. 4). Це пов'язане, на наш погляд, зі складним характером впливу температури на величину адсорбції урану в широкому інтервалі його рівноважних концентрацій (рис. 1).

Порівняння відповідних значень, одержаних за допомогою моделей Ленгмюра і Тьомкіна (відповідно, K і a_{Te} ; $\Delta H_{адс.}$ і $Q_{адс.}$) показує, що для більшості досліджуваних систем вони не співпадають, що пояснюється, вочевидь, різними вихідними положеннями використаних моделей, зокрема, енергетичною однорідністю (модель Ленгмюра) чи неоднорідністю (модель Тьомкіна) адсорбенту; оборотністю (модель Ленгмюра) чи необоротністю (модель Тьомкіна) процесу; відсутністю (модель Ленгмюра) чи наявністю (модель Тьомкіна) взаємодії адсорбат – адсорбат.

Таблиця 4

Моделювання ізотерм адсорбції урану з використанням рівняння Тьомкіна

Table 4

Modelling of uranium adsorption isotherms using the Temkin equation

Умови дослідів	Рівняння ліній тренда	Коефіцієнт лінійної кореляції	a_{Te} , л/моль	$b_{Te} \cdot 10^{-7}$, Дж/(моль ² г)	$Q_{адс.}$, кДж/моль
pH 4, 298 К	$y = 0,00008x + 0,0012$	0,9716	$3,27 \cdot 10^6$	3,54	14,3
pH 4, 310 К	$y = 0,0002x + 0,0024$	0,9741	$1,63 \cdot 10^5$	1,29	5,0
pH 4, 318 К	$y = 0,0001x + 0,0020$	0,8786	$3,17 \cdot 10^5$	0,88	3,3
pH 6, 298 К	$y = 0,00003x + 0,0005$	0,9985	$1,73 \cdot 10^7$	8,26	33,3
pH 8, 298 К	$y = 0,00005x + 0,0007$	0,9337	$6,17 \cdot 10^5$	4,13	16,7
pH 10, 298 К	$y = 0,0002x + 0,0019$	0,9401	$1,34 \cdot 10^4$	1,24	5,0

Таким чином, усі застосовані моделі добре описують експериментальні ізотерми адсорбції з високими коефіцієнтами лінійної кореляції. Кожна з моделей дає певну інформацію щодо механізму адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном.

Для встановлення адекватності використання тієї чи іншої моделі для опису експериментальних ізотерм адсорбції урану було здійснено графічне порівняння експериментальних і теоретичних ізотерм адсорбції, розрахованих з використан-

ням знайдених констант (табл. 1-4) моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича і Тьомкіна (рис. 4, 5, як приклад).

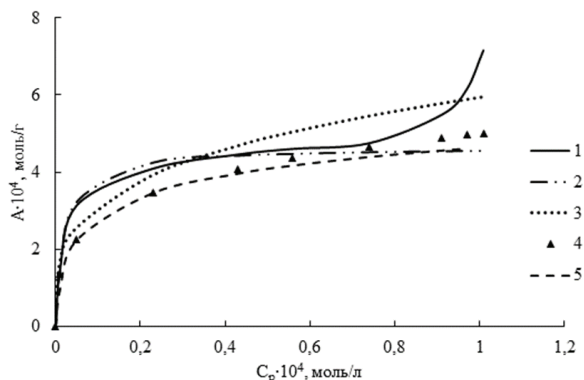


Рис. 4. Порівняння експериментальних ізоTERM адсорбції (1) урану (VI) на поверхні частинок парафіну, модифікованого ТАА, з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Ленгмюра (2), Фрейндліха (3), Дубініна-Радушкевича (4) і Тьомкіна (5). рН розчинів 4, $T=298$ К.

Fig. 4. Comparison of the experimental adsorption isotherms (1) of uranium (VI) on the paraffin particles modified with TAA surface with theoretical ones calculated using the Langmuir (2), Freundlich (3), Dubinin-Radushkevich (4), and Temkin (5) models. Solutions pH was 4, temperature was 298 K.

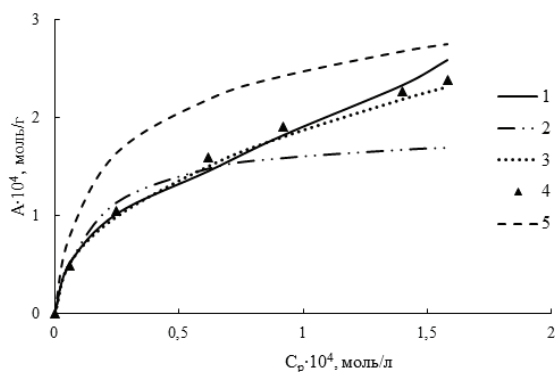


Рис. 5. Порівняння експериментальних ізоTERM адсорбції (1) урану (VI) на поверхні частинок парафіну, модифікованого ТАА, з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Ленгмюра (2), Фрейндліха (3), Дубініна-Радушкевича (4) і Тьомкіна (5). рН розчинів 8, $T=298$ К.

Fig. 5. Comparison of the experimental adsorption isotherms (1) of uranium (VI) on the paraffin particles modified with TAA surface with theoretical ones calculated using the Langmuir (2), Freundlich (3), Dubinin-Radushkevich (4), and Temkin (5) models. Solutions pH was 8, temperature was 298 K.

З рис. 4, 5 видно, що ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, а з розчинів з рН 8 – моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича. Вочевидь, це пояснюється зміною властивостей поверхні адсорбенту і форм знаходження адсорбату у розчині.

Оскільки ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, можна припустити, що у цьому випадку процес здійснюється на енергетично однорідній поверхні адсорбенту. На наш погляд, в даному випадку великі за розміром сульфатні комплекси уранілу [14] взаємодіють виключно з аміногрупами третинних амінів, вміст яких у ТАА найвищий.

В той же час, відповідність експериментальної ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 8 моделям Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича свідчить про неоднорідність поверхні адсорбенту за цих умов. Ймовірно, більш компактні гідроксокомплекси уранілу, присутні в розчинах з рН 8 [14], здатні взаємодіяти з аміногрупами не тільки третинних амінів, але й з аміногрупами вторинних і первинних амінів.

ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності адсорбції урану (VI) з сульфатних розчинів частинками парафіну, модифікованими технічним продуктом триалкіламіном, у рівноважних умовах залежно від рН розчинів адсорбату та температури. Розчини, аналогічні таким, що вивчалися, утворюються при сірчаноокислому розкритті уранових руд, яке є основною технологічною схемою переробки урановмісної сировини на Східному гірничо-збагачувальному комбінаті (м. Жовті Води, Кіровоградська область, Україна).

Аналіз впливу температури на адсорбцію урану з розчинів з рН 4 показав, що відбувається зміна механізму адсорбції при збільшенні рівноважної концентрації адсорбату – фізична адсорбція змінюється на хемосорбцію і далі на змішаний характер адсорбції. Збільшення температури розчинів адсорбату з рН 4 призводить до збільшення адсорбційної ємності адсорбенту, а підлогування розчинів від 4 до 8 – до її зменшення. Адсорбційна ємність адсорбенту складає, мг U/г: 110,9 (рН 4, 298 К), 173,3 (рН 4, 303 К), 196,1 (рН 4, 313 К), 57,4 (рН 6, 298 К), 14,8 (рН 8, 298 К), 132,8 (рН 10, 298 К).

Здійснено порівняльне дослідження можливості використання низки моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича, Тьомкіна) для опису ізотерм адсорбції шляхом визначення параметрів, які характеризують адсорбційний процес. Доведено, що ізотерми адсорбції урану з розчинів з рН 4 краще описуються моделлю Ленгмюра, а з розчинів з рН 8 – моделями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича. Встановлено, що процес адсорбції урану частинками парафіну, модифікованими триалкіламіном, є самочинним ($\Delta G_{\text{адс.}} < 0$, лежать в межах від -21,24 до -32,29 кДж/моль), екзотермічним ($\Delta H_{\text{адс.}} = -36,96$ кДж/моль), супроводжується упорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{адс.}} < 0$, складає від -25,5 до -27,3 Дж/(моль·К)). Величини характеристичної енергії адсорбції (модель Дубініна-Радушкевича) знаходяться в інтервалі 7,7-16,4 кДж/моль, що характерно для іонообмінного механізму адсорбції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
2. Шаталов М.М. Уран надр України: геохімія урану та історія створення мінерально-сировинної бази // Вісник НАН України. – 2015. – № 10. – С. 50-59.
3. Сорокін О. Проблеми розвитку уранової промисловості. Презентація в рамках Міжнародної конференції «Український ядерний форум 2019: ядерна енергетика – стан та тенденції розвитку». Київ, 3-4 липня 2019.
4. Закон України Про видобування і переробку уранових руд від 19.11.1997 р. (чинна редакція від 01.01.2024 р.) // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – № 11-12. – Ст. 39.
5. WHO. Guidelines for drinking-water quality, third ed. Incorporating the First and Second Addenda, V. 1. Recommendations. – Geneva, 2008. 668 p.
6. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. - Geneva, 2024. – 220 p.
7. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Napich H. A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine // J. Environ. Radioact. – 2023. – Vol. 268–269. – An 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
8. Перлова О.В., Кацарская Е.В. Флотационное выделение тория (IV) из разбавленных сульфатных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов трибутилфосфата в парафине // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С.199-202.
9. Патент України на корисну модель UA27261, МПК С 02 F 1/00 Спосіб очистки води від урану. Перлова О.В., Менчук В.В., Ширикалова А.О. –№ u200706112, заявл. 04.06.07; опубл. 25.10.07, Бюл. № 17.
10. Ширикалова А.О. Колоїдно-хімічні закономірності флотацийного вилучення сполук урану (VI) із водних розчинів: автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2009. – 23 с.
11. Перлова О.В. Термодинаміка і механізм адсорбції соединений тория (IV) частицами твердых растворов триалкиламина в парафине // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 140-144.
12. Perlova O.V., Chernetskaja V.V. The flotation recovery of the rare-earth metals compounds from dilute aqueous solutions // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol. 37, N 2. – P. 167-178.
13. Перлова О.В., Чернецкая В.В. Адсорбция соединений лантана и церия (III) на поверхности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 3. – С. 12-19.
14. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
15. Перлова О.В., Півнева В.В., Ширикалова А.О. Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів триалкіламіну в парафіні // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2005. – Т. 10, № 8. – С. 60-68.
16. Черних В.П., Авраменко Н.М. Фармацевтична енциклопедія. – К.: МОРІОН, 2016. – 1632 с.
17. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
18. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
20. Солдаткіна Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод) : практикум для студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 100 с.
21. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review // Open Colloid Sci. J. – 2011. – N 4. – P. 19-31.
22. Ayawei N., Ebbeleji A., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // Hindawi J. Chem. – 2017. – 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

Стаття надійшла до редакції 22.08.2024

O. V. Perlova¹, A. O. Shyrykalova²

¹ Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Physical and Colloid Chemistry, 2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Odesa National Medical University, Faculty of Medicine, Department of Clinical Chemistry and Laboratory Diagnostics, 2, Valikhovsky Ln, Odesa, 65000, Ukraine, e-mail: shyrykalovaa@ukr.net

EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS OF URANIUM (VI) ADSORPTION BY PARAFFIN PARTICLES MODIFIED WITH TRIALKYLAMINE

Paraffin particles modified with surfactants, in particular the technical product trialkylamine, are affordable, effective adsorbents and flotation carriers of lanthanides and actinides. Such adsorbents are easily regenerated, which is accompanied by the concentration of the solution to be purified. Their use also does not lead to secondary contamination of the treated water. The regularities of uranium (VI) adsorption from sulfate solutions by paraffin particles modified with trialkylamine under equilibrium conditions depending on the pH of the adsorbate solutions and temperature have been established. Solutions similar to those studied are formed during the sulfuric acid stripping of uranium ores, which is the main technological scheme for processing uranium-containing raw materials at the Eastern Mining and Processing Plant (Zhovty Vody, Kirovohrad Oblast, Ukraine). The analysis of the effect of temperature on uranium adsorption from solutions with pH 4 showed that the adsorption mechanism changes with an increase in the equilibrium concentration of the adsorbate - physical adsorption changes to chemisorption and then to a mixed adsorption. Increasing the pH of uranium-containing solutions from 4 to 8 leads to a decrease in the adsorption capacity of the adsorbent. The adsorption capacity of the adsorbent has been proved, mg U/g: 110.9 (pH 4, 298 K), 173.3 (pH 4, 303 K), 196.1 (pH 4, 313 K), 57.4 (pH 6, 298 K), 14.8 (pH 8, 298 K), 132.8 (pH 10, 298 K). A comparative study of the possibility of using a number of models (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin) to describe adsorption isotherms was carried out by determining the parameters characterizing the adsorption process. It was proved that uranium adsorption isotherms from solutions with pH 4 are better described by the Langmuir model, and from solutions with pH 8 – by the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. It was found that the process of uranium adsorption by paraffin particles modified with trialkylamine is spontaneous ($\Delta G_{ads} < 0$, ranges from -21.24 to -32.29 kJ/mol), exothermic ($\Delta H_{ads} = -36.96$ kJ/mol), and is accompanied by the ordering of the system ($\Delta S_{ads} < 0$, ranges from -25.5 to -27.3 J/(mol·K)). The values of the characteristic energy of adsorption (Dubinin-Radushkevich model) lie in the range of 7.7–16.4 kJ/mol, which is characteristic of the ion exchange mechanism of adsorption.

Keywords: adsorption; adsorbent; uranium; adsorption isotherms; adsorption modelling; adsorption thermodynamics.

REFERENCES

1. Kornilovych B.Yu., Sorokin O.H., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.Y. *Pryrodookhoronni tekhnolohiy v uranovydobuvnyi ta pererobnyi promyslovosti*, Libra, Kyiv, 2011, 156 p. (in Ukrainian)
2. Shatalov M.M. *Uran nadr Ukrainy: heohimiya uranu ta istoriya stvorenniya mineralno-syrovynnoy bazy*. Visnyk NAN Ukrainy, 2015, no 10, pp. 50-59. (in Ukrainian)
3. Sorokin O. *Problemy rozvytku uranovoy promyslovosti. Prezentatsiya v ramkakh Mizhnarodnoy konferentsiyi «Ukrainskyi yadernyi forum 2019: yaderna enerhetyka – stan ta tendentsii rozvytku»*. Kyiv, 3-4 July 2019. (in Ukrainian)

4. *Zakon Ukrainy Pro vydobuvannya i pererobku uranovyh rud* vid 19.11.1997 (chynna redaktsiya vid 01/01/2024). Vidomosti Verkhovnoyi Rady Ukrainy, 1998, no 11-12, p. 39. (in Ukrainian)
5. WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, third ed. Incorporating the First and Second Addenda, vol. 1. Recommendations. Geneva, 2008, 668 p.
6. WHO. *Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies*. Geneva, 2024, 220 p.
7. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. *A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine*. J. Environ. Radioact., 2023, vol. 268–269, an 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
8. Perlova O.V., Katsarskaya E.V. *Flotatsionnoe vydelenie toriya (IV) iz razbavlenykh sulfatnykh rastvorov s pomoshchyu tonkodispersirovannykh tverdykh rastvorov trybutilfosfata v parafyne*. Voprosy himii i hiyicheskoy tekhnologii, 2007, no 3, pp.199-202. (in Russian)
9. Patent na korysnu model UA27261 Ukraina; MPK S 02 F 1/00. *Sposib ochystky vody vid uranu*. Perlova O.V., Menchuk V.V., Shyrykalova A.O.. no u200706112, Ziavl. 04.06.07; opubl. 25.10.07, Biul. № 17. (in Ukrainian)
10. Shyrykalova A.O. *Koloidno-himichni zakonomirnosti flotatsynoho vyluchennia spoluk uranu (VI) iz vodnykh rozchyniv*: avtoref. dys. ... kand. khim. nauk., Kyiv, 2009, 23 p. (in Ukrainian)
11. Perlova O.V. *Termodinamika i mehanizm adsorbtsii soedineniy toiya (IV) chastitsami tverdykh rastvorov trialkilamina v parafyne*. Voprosy himii i him. tekhnologii, 2012, no 5, pp 140-144. (in Russian)
12. Perlova O.V., Chernetskaya V.V. *The flotation recovery of the rare-earth metals compounds from dilute aqueous solutions*. J. Water Chem. Technol., 2015, vol. 37, no 2, pp. 167-178.
13. Perlova O.V., Chernetskaya V.V. *Adsorbtsiya soedineniy lantana i tseriya (III) na poverhnosti chastyts parafina, modifitsirovannykh fosfinoksidom raznoradikalnym*. Ukr. Chem. J., 2016, vol. 82, no 3, pp. 12-19. (in Russian)
14. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849-855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
15. Perlova O.V., Pivneva V.V., Shyrykalova A.O. *Deyaki koloyidno-himichni vlastyvoli tonkodysperhovanykh tverdykh rozchyniv tryalkilaminu v parafini*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 8, pp. 60-68. (in Ukrainian)
16. Chernykh V.P., Avramenko N.M. *Farmatsevtichna entsyklopediia*. MORION, Kyiv, 2016, 1632 p. (in Ukrainian)
17. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskoho opredeleniya redkih i aktinidnykh elementov*, Atomizdat, Moskva, 1966, 256 p. (in Russian)
18. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdikh tel*. pod red. G. Parfita, K. Rochester. Per. s angl. Mir, Moscow, 1986. 488 p. (in Russian)
19. Fridrihsberg D.A. *Kurs kolloidnoy himii*. Himiya, Leningrad, 1984. 368 p. (in Russian)
20. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiyni protsesy (ochystka pryrodnykh ta stichnykh vod)*, praktykum dlia studentiv himichnykh spetsialnostei zakladiv vyshchoy osvity. Odes. nats. un-t im. I. I. Mechnykova, Odesa, 2021, 100 p. (in Ukrainian)
21. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. *Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review*. Open Colloid Sci. J., 2011, vol. 4, pp. 19-31.
22. Ayawei N., Ebbelegi A., Wankasi D. *Modelling and interpretation of adsorption isotherms*. Hindawi J. Chem., 2017, 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>