

СОРБЦИЯ ИОНОВ УРАНИЛА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ИОНИТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Н.А.Перлова¹, О.В.Перлова¹, Ю.С.Дзязько², В.Ф.Сазонова¹, И.Ю.Галуцкая¹, В.В.Менчук¹

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

*²Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
г. Киев, Украина*

Решение проблемы разработки эффективных и доступных методов извлечения соединений урана из вод природного и техногенного происхождения имеет большое значение как для улучшения экологической обстановки (ПДК растворимых соединений урана в водоемах хозяйственно-бытового назначения составляет $0,015 - 0,6 \text{ мг/дм}^3$), так и для утилизации данного ценного компонента. Для извлечения соединений урана из больших объемов водных растворов различного ионного состава широко применяются сорбционные методы. В литературе имеются сведения об использовании различных сорбционных материалов (природных и синтетических (как органических, так и неорганических) ионообменников, комплексообразующих, композиционных, биологических и др. сорбентов). Особый интерес представляет расширение ассортимента сорбентов, которые сочетали бы доступность, высокую сорбционную способность в широком диапазоне кислотности (щелочности) среды, температуры и концентрации сорбата, селективность, возможность регенерации и многократного использования. Кроме изученных нами ранее [1-4], перспективными в этом отношении являются органо-неорганические сорбенты [5]. Такие материалы характеризуются более высокой скоростью сорбции по сравнению с неорганической составляющей, а по сравнению с их органической составляющей проявляют более выраженную селективность процесса, повышенную химическую и радиационную устойчивость.

Цель работы – установить закономерности сорбции катионов уранила из модельных растворов органо-неорганическими ионитами, содержащими наночастицы гидрофосфата циркония.

В качестве сорбентов использовались опытные образцы *KC-1*, *KC-2*, *KC-3*, синтезированные в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины путем модификации поверхности сильнокислотной гелевой катионообменной смолы Dowex HCR-S (*KC*) гидрофосфатом циркония (*ГФЦ*). Образцами сравнения служили *ГФЦ* и немодифицированный катионит (*KC-0*). Образцы *KC-1*, *KC-2*, *KC-3* отличались кратностью обработки исходного катионита неорганическими реагентами (хлористым

цирконилом и ортофосфатной кислотой), содержанием ГФЦ, мольным соотношением $Zr:P$, размером частиц ГФЦ в фазе смолы, средним диаметром гранул и удельной поверхностью ($S_{уд}$) сорбента (табл. 1).

Сорбатами являлись соединения урана (VI), присутствующие в модельных растворах состава, моль $дм^{-3}$: $U(VI)$ 0.21; HCl 20 (модельный раствор 1) или $U(VI)$ 0.21; $Fe(III)$ 4.5; HCl 20 (модельный раствор 2). С подобными растворами приходится сталкиваться в практике очистки разбавленных технологических растворов уранодобывающей промышленности. В исследуемых растворах уран (VI) находился преимущественно в виде уранил-ионов [6].

Таблица 1

Образец	Характеристика сорбентов				
	ГФЦ	КС-0	КС-1	КС-2	КС-3
Кратность модифицирования полимерной матрицы	-	-	1	1	7
Содержание ГФЦ, %	100	0	10	50	15
Мольное соотношение $Zr:P$	1:1	-	1:0.3	1:0.43	1:0.25
Размер частиц ГФЦ в фазе смолы, мм					
Неагрегированные	-	-		20–50	
Агрегированные	-	-	70–300	≈ 700	≈ 100
Средний диаметр гранул, мм	0.75	0.53	0.63	0.88	0.64
$S_{уд}$, $м^2 г^{-1}$	-	294	311	261	280

Сорбцию катионов уранила исследуемыми ионитами проводили в статических условиях в течение 0.5–72 часов при расходах сорбентов 1–10 $г дм^{-3}$. Содержание урана (VI) в растворах после сорбции определяли фотометрически с использованием в качестве реагента арсенazo III.

Об эффективности процесса судили по степени сорбции урана (VI)

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \% \quad (1)$$

где C_0 и C – концентрация урана (VI) в растворе, соответственно, до и после сорбции.

Десорбцию урана (VI) проводили в статическом режиме при непрерывном встряхивании денонзированной водой, 1 М растворами H_2SO_4 , HCl или $NaHCO_3$ в течение 60–120 мин. Степень десорбции урана (VI) рассчитывали по уравнению:

$$S_{дес.} = \frac{C_{дес.}}{C_0 - C} \cdot 100, \% , \quad (2)$$

где $C_{дес.}$ – концентрация урана(VI) в растворе после десорбции.

Проведенные исследования показали, что исследуемые иониты (за исключением ГФЦ) обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам уранила. Так, из модельных растворов 1 при 293 К, рН растворов 2.5 и расходе сорбентов 2 $г дм^{-3}$ уран (VI) может быть извлечен на 93–100% в течение 140–180 мин (табл. 2). Установлено, что сорбция катионов уранила исследуемыми катионитами при данных условиях протекает в смешанно-диффузионном режиме и описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. При повышении температуры от 283 до 303 К время установления сорбционного равновесия уменьшается до 60–90 мин (табл. 2). С помощью уравнения Аррениуса рассчитаны численные значения энергии активации процесса, которые составляют, $кДж моль^{-1}$: 57.8 (КС-0), 62.0 (КС-1), 34.4 (КС-2) и 82.1 (КС-3).

При сорбции соединений урана (VI) из модельных растворов 2 наблюдалось изменение кинетического уравнения на уравнение псевдовторого порядка. В данном случае

сорбция урана (VI) существенно зависит от расхода сорбента, поскольку происходит совместная сорбция ионов Fe^{3+} и UO_2^{2+} (табл. 2). Таким образом, для эффективного проведения сорбционного процесса и достижения требуемой глубины поглощения сорбата необходимо в каждом конкретном случае решать вопрос о приоритетности продолжительности процесса или минимально необходимого расхода сорбента. Подщелачивая модельный раствор 2 до pH 4–6 (образцы КС-0 и КС-1) или до pH 8–10 (образцы КС-2 и КС-3) можно извлечь уран (VI) на 95–100 % при меньшем расходе катионита (4 г дм⁻³) за меньшее время (табл. 2).

Таблица 2

Сорбция соединений урана (VI) из модельных растворов									
Сорбент	Условия сорбции					Условия сорбции			
	S, %	Расход		Время, ч	T, К	S, %	Расход		Время, ч
		сорбента, г дм ⁻³	pH				сорбента, г дм ⁻³	pH	
Модельный раствор 1					Модельный раствор 2				
ГФЦ	35	2	2.5	>7 сут	293	-	-	-	-
КС-0	98	2	2.5	140	293	95-100	7.5-10	2	8
	99			60	303	98-100	4	4-6	0.5-3
КС-1	99	2	2.5	160	293	95-99	10	2	2-8
	100			70	303	95-100	4	4-6	0.5-2
КС-2	93	2	2.5	180	193	90-95	10	2	10-30
	98			90	303	98-100	4	8-10	7-8
	100			160	293	98	5	2	50
КС-3	92	2	8.0	160	293	95-98	10	2	24-30
	100			75		303	95-100	4	8-10

При использовании в качестве сорбентов образцов КС-1 и КС-3 наночастицы ГФЦ, входящие в их состав, способствуют повышению сорбционной способности по сравнению с немодифицированной смолой, а в случае образца КС-2 – ухудшают, хотя этот образец содержит больше фосфора, чем КС-1 и КС-3 (табл. 1). Вероятно, улучшение сорбции урана (VI) связано с влиянием неорганической составляющей, которая характеризуется повышенной сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов, а ухудшение – с уменьшением удельной поверхности полимерной составляющей (табл. 1).

Опыты по десорбции уранил-ионов с поверхности исследуемых катионитов показали, что уран (VI) не десорбируется деионизированной водой, что указывает на прочное связывание катионов уранила функциональными группами сорбентов. Наиболее полно (95–100%) десорбция уранил-ионов происходит после обработки сорбентов растворами NaHCO_3 и H_2SO_4 , несколько хуже (60–66%) – раствором HCl . Способность UO_2 -формы катионитов к регенерации тем выше, чем более устойчивые комплексы уранила с соответствующими лигандами образуются в растворе. Исходный полимерный катионит регенерируется менее полно и за большее время, чем органо-неорганические катиониты, что объясняется содержанием в их составе слабокислотного, легко регенерируемого катионита ГФЦ. Установлено, что сорбенты, регенерированные 1М H_2SO_4 , сохраняют высокую сорбционную способность по отношению к катионам уранила после, как минимум, 10 циклов сорбции-регенерации.