

УДК 544.726:546.791.6-381

О. В. Перлова¹, К. І. Текменжи¹, Н. О. Перлова¹, О. П. Полікарпов²¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, лабораторія синтезу та дослідження властивостей іонообмінних волокон, вул. Сурганова, 13, Мінськ, Республіка Білорусь, 220072

ВОЛОКНИСТІ ІОНІТИ ФІБАН ЯК СОРБЕНТИ СПОЛУК УРАНУ (VI), ПРИСУТНІХ У СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНАХ

Встановлено, що волокнисті іоніти ФІБАН є ефективними сорбційними матеріалами для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі при високій швидкості (25 см³/хв) пропускання розчину крізь іоніти. Показано, що обробка іонітів, насичених сполуками урану, 0,5 М розчинами HCl або H₂SO₄ призводить до концентрування урановмісних розчинів у 2,0 – 10,5 разів та до регенерації сорбентів більш ніж на 95%. Встановлено, що для вилучення та концентрування сполук урану з сульфатних розчинів волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В доцільно використовувати протягом одного циклу сорбція – десорбція, а волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 – протягом двох циклів. Запропоновано механізм взаємодії сполук урану, присутніх в сульфатних розчинах, з функціональними групами волокнистих іонітів ФІБАН.

Ключові слова: сорбція; іонний обмін; сполуки урану (VI); волокнисті іоніти; регенерація іонітів.

Уран є одним з найважливіших елементів, що визначає сучасний стан високотехнологічних галузей промисловості [1]. На основі урану створена атомна та термоядерна зброя; ТВЕЛі з урану, його сполук та сплавів працюють на атомних електростанціях, атомних підводних човнах тощо. Уран є вихідним матеріалом для одержання штучних трансуранових елементів (нептунію, плутонію, америцію та інших) [2]. Отже, у теперішній час в світі існує значний попит на металічний уран та його сполуки (діоксид урану, гексафторид урану тощо) [1].

Україна володіє значними запасами уранових руд, які зосереджені у Кіровоградській області [3]. Потенціальними сировинними ресурсами урану є розчини, які утворюються при комплексній гідрометалургійній переробці традиційної та нетрадиційної уранорудної сировини [4], відпрацьованого ядерного палива. Після вилучення з них основної кількості урану утворюються великі об'єми розчинів різного іонного складу, який залежить від використаної технологічної схеми. Перед скиданням у відкриті водойми ці розчини мають бути ретельно очищені, оскільки містять залишкові концентрації урану, що перевищують його ГДК [5]. Це закріплено на законодавчому рівні в Законах України «Про охорону навколишнього природного середовища» (зі змінами від 22.04.2018 р.) [6] та «Про видобування і переробку уранових руд» (зі змінами від 18.12.2017 р.) [7], а також у Нормах радіаційної безпеки України [8]. В останньому документі наводяться значення допустимих рівнів надходження радіонуклідів, зокрема, U²³⁸, через органи травлення (3·10³ Бк/рік) та допустимої концентрації U²³⁸ у питній воді (1·10⁴ Бк/м³).

Відносно низькі концентрації урану в розчинах, які підлягають очищенню, зумовлюють доцільність використання сорбційного методу для вилучення розчинних сполук урану (VI). У зв'язку з цим актуальним є дослідження сорбційних характеристик волокнистих матеріалів, які відрізняються [9] підвищеною радіаційною стійкістю та покращеними кінетичними властивостями порівняно не тільки з традиційними гранульними органічними іонітами, а й з наноккомпозитами на їх основі [10-12]. В роботах [13-15] нами було досліджено закономірності сорбційного вилучення сполук урану (VI) з модельних розчинів у статичному режимі з використанням волокнистих іонітів ФІБАН, які розроблені Інститутом фізико-органічної хімії НАН Білорусі та виробляються у промислових масштабах. В той же час, дослідження сорбції урану цими іонітами у динамічному режимі в дійсний час не проводились, хоча ці дані вкрай необхідні для конструювання установок і впровадження сорбційного процесу у практику.

Мета роботи: з'ясувати доцільність використання волокнистих сорбентів ФІБАН для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі з можливістю їх регенерації та повторного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сорбатами служили сполуки урану (VI), присутні в розчинах, які містили $0,2 \cdot 10^{-4}$ або $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ урану (VI) та 0,02 моль/дм³ H₂SO₄. Вихідні значення рН розчинів дорівнювали 2,0±0,2. Розрахунки форм знаходження урану (VI) в досліджуваних розчинах показали [16], що за даних умов U (VI) знаходиться в розчинах у вигляді суміші UO₂²⁺, [UO₂SO₄] і [UO₂(SO₄)₂]²⁻. Вибір об'єктів дослідження обумовлений тим, що урановмісні сульфатні розчини утворюються при сірчаноокислому розкритті руд, що містять уран (VI), зокрема таких, що переробляються в Україні на ДП «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» [5].

В якості сорбентів використовували волокнисті іоніти ФІБАН різної природи: монофункціональний сильноокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, багатфункціональний амфотерний іоніт ФІБАН АК-22В, який містив карбоксильні групи, первинні та вторинні аміногрупи, а також багатфункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами (табл. 1).

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. Висоту розчину над фільтруючим шаром підтримували постійною і рівною 150 мм. Об'ємна швидкість пропускання урановмісного розчину через колонку складала 25 см³/хв або 2,3 колонкових об'єми* (к.о.) на хвилину, що відповідало лінійній швидкості 5 м/год. Протягом пропускання урановмісного розчину крізь колонку, заповнену певним сорбентом, відбирали пробирки елюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) фотометричним методом за стандартною методикою [18] з використанням в якості реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм та товщині поглинаючого шару 1 см. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2МП.

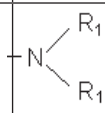
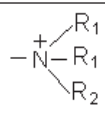
* Колонковий об'єм – відношення об'єму розчину до об'єму іоніту в колонці.

Таблиця 1

Характеристика волокнистих іонітів ФІБАН [17]

Table 1

Characteristics of fibrous ion exchangers FIBAN [17]

Характеристика	ФІБАН К-1	ФІБАН АК-22В		ФІБАН А-6	
Функціональна група	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{COOH}$	$=\text{NH},$ $-\text{NH}_2$		
Повна статична обмінна ємність, ммоль/г	3,0	2,0 – 3,0	1,5 – 2,5	1,0	2,0
Робочий інтервал рН	0 – 14	1 – 12		0 – 12	
Діаметр волокон, мкм	30 – 50	20 – 40		20 – 30	
Робочий інтервал температур, °С	0 – 100	0 – 80		0 – 70	

За результатами дослідів будували вихідні криві – залежність відносного вмісту урану (VI) в розчині (C/C_0) від об'єму розчину, пропущеного через колонку, вираженому в колонкових об'ємах.

Про ефективність процесу судили за величинами [19-20]:

- динамічної обмінної ємності (ДОЄ, моль/г) іонітів:

$$\text{ДОЄ} = V_{\phi} \cdot C / m, \quad (1)$$

де V_{ϕ} – загальний об'єм розчину, пропущений крізь іоніт до появи іонів робочого розчину у фільтраті, дм^3 , m – наважка сорбенту, г, C – концентрація робочого розчину, моль/ дм^3 ;

- повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ, моль/г) іонітів:

$$\text{ПДОЄ} = (V_{\phi}' \cdot C - V_n \cdot C_n) / m, \quad (2)$$

де V_{ϕ}' – загальний об'єм розчину, пропущений крізь іоніт до вирівнювання концентрацій фільтрату і робочого розчину, дм^3 , V_n – об'єм порції фільтрату після появи іонів робочого розчину (проскакування), дм^3 , C_n – концентрація розчину в порції фільтрату після появи іонів робочого розчину (проскакування), моль/ дм^3 ,

- питомої сорбції урану (А, моль/г):

$$A = (C_0 - C) \cdot V / m, \quad (3)$$

де C_0 і C – концентрація (моль/ дм^3) урану в розчині, відповідно, до сорбції та після пропускання певного об'єму V (дм^3) розчину через колонку,

- ступеня вилучення урану (S, %):

$$S = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0. \quad (4)$$

Швидкість сорбції $r = dA / dt$ (моль/(г·с)) знаходили шляхом математичної обробки прямолінійних ділянок залежності питомої сорбції урану від часу.

Для проведення регенерації досліджуваних іонітів використовували зразки сорбентів після сорбції урану (VI), промиті дистильованою водою та висушені на повітрі до постійної маси. Десорбцію проводили в динамічному режимі при кімнатній температурі 0,5 М розчинами HCl або H₂SO₄. Після пропускання розчину елюенту зі швидкістю 25 см³/хв крізь колонку, заповнену урановою формою певного сорбенту, відбирали проби елюату об'ємом 10 см³ і визначали в них вміст урану (VI) за методикою, описаною вище. Про ефективність регенерації сорбентів та десорбції урану (VI) судили за концентрацією урану в елюаті (C_{ел.}, моль/дм³) після пропускання певного об'єму розчину елюенту через колонку та ступенем десорбції урану (S_{дес.}, %):

$$S_{дес.} = (C_0 - C_{ел.}) \cdot 100 / C_0. \quad (5)$$

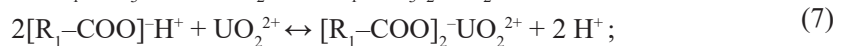
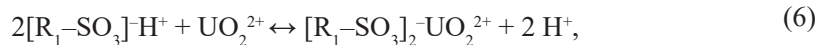
В окремих випадках (після сорбції урану з 0,2·10⁻⁴ М розчинів) регенеровані сорбенти повторно використовували для сорбції урану (VI). Для цього регенерований сорбент промивали дистильованою водою до нейтральної реакції, висушували на повітрі до постійної маси, поміщали у колонку та проводили сорбцію в динамічному режимі при швидкості пропускання розчину через колонку 25 см³/хв.

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою йономіра універсального рН-150 МІ зі скляним електродом.

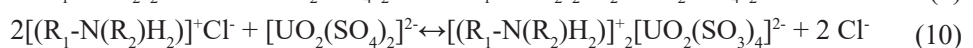
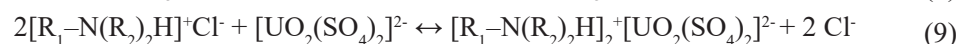
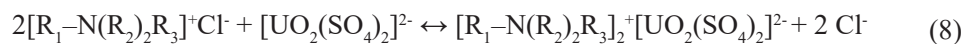
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зважаючи на те, що за даних умов дослідів в сульфатних розчинах уран (VI) знаходиться у вигляді суміші катіонних, нейтральних та аніонних форм, можна припустити, що усі досліджувані волокнисті іоніти мають бути спроможні вилучати уран (VI) з цих розчинів, оскільки містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з певними формами урану (VI). Зокрема, взаємодія сорбату з сорбентом може здійснюватись:

- за катіонообмінним механізмом – ФІБАН К-1; ФІБАН АК-22В;

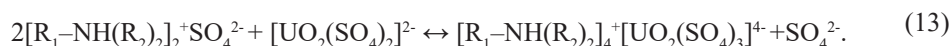
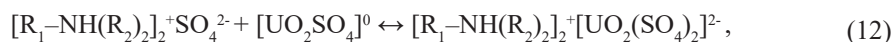
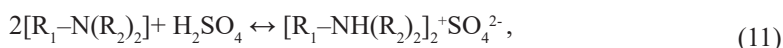


- за аніонообмінним механізмом – ФІБАН А-6 [13], ФІБАН АК-22В:



де R₁ – ланцюг полімеру, R₂ і R₃ – алкільні радикали;

- за механізмом поверхневого комплексоутворення [13, 15] з первинними та вторинними аміногрупами поліамфоліту ФІБАН АК-22В та третинними аміногрупами аніоніту ФІБАН А-6:



Висунуте припущення підтверджено експериментально (рис. 1-3, табл. 2). Наведені дані та результати розрахунків свідчать про те, що сполуки урану можуть бути ефективно вилучені з його сульфатних розчинів за даних умов дослідів усіма дослідженими іонітами в широкому інтервалі вихідних концентрацій сорбату.

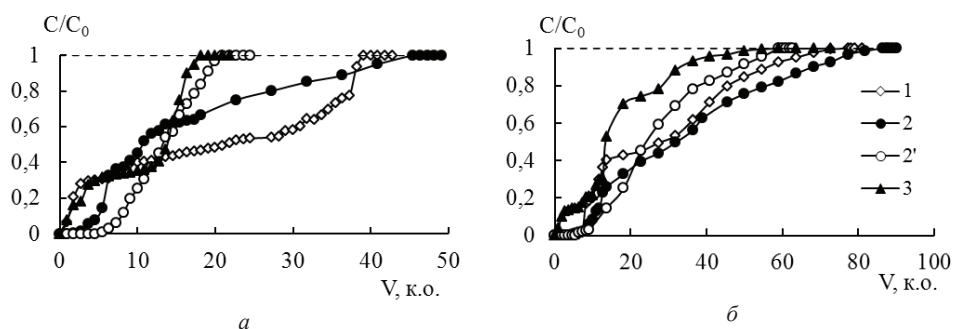


Рис. 1. Вихідні криві сорбції урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) із сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2'). Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: 0,2·10⁻⁴ (а); 2,0·10⁻⁴ (б).

Fig. 1. The breakthrough curves of Uranium(VI) sorption by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2'). Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: 0.2·10⁻⁴ (a); 2.0·10⁻⁴ (b).

В цілому можна зазначити, що ефективність процесу сорбції урану незначним чином залежить від природи використаного іоніту, особливо при вилученні урану з його розчинів більшої концентрації та рН 2 (рис.1-2, табл. 2). Тим не менш, при використанні волокнистого аніоніту ФІБАН А-6 спостерігаються відносно гірші показники ефективності процесу, що пояснюється меншою повною статичною обмінною ємністю даного іоніту порівняно з іншими дослідженими сорбентами.

Час утримування (t) урану у фазі сорбентів ФІБАН К-1 і ФІБАН АК-22В співставний (відповідно, 14 і 16 хв) при вилученні урану з 2,0·10⁻⁴ М розчинів (табл. 2), тоді як при здійсненні сорбції з 0,2·10⁻⁴ М розчинів волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 найдовше (11,6 хв) утримує уран, виявляє максимальну питому сорбцію (A_{max}), в 1,7 – 2,0 рази вищу за інші досліджувані сорбційні матеріали, але сорбує уран у 1,2 – 1,7 разів повільніше за волокнисті аніоніт та поліамфоліт.

Використовуючи волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В, можна повністю очистити від урану 3 колонкових об'єми його сульфатного розчину, що має рН 2

та концентрацію $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, та 9 колонкових об'ємів аналогічного розчину з концентрацією $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Отже, умови використання цього сорбційного матеріалу для вилучення урану потребують оптимізації. Тому було вивчено сорбцію урану в динамічному режимі з сульфатних розчинів з рН 4. За цих умов форми знаходження урану в розчинах не змінюються, а ступінь дисоціації слабкокіслотних карбоксильних груп, наявних у складі сорбенту, підвищується, що, безумовно, сприяє ефективності вилучення урану, особливо з більш розбавлених розчинів (рис. 1-2, табл. 2).

Таблиця 2

Кількісні характеристики сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів вихідними волокнистими іонітами ФІБАН в динамічному режимі

Table 2

Quantitative characteristics of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions by fibrous ion exchangers FIBAN under dynamic conditions

Вихідна концентрація урану (VI), моль/дм ³									
0,2·10 ⁻⁴					2,0·10 ⁻⁴				
ДОЄ	ПДОЄ	A _{max}	t, хв	г·10 ⁹ , моль/(г·с)	ДОЄ	ПДОЄ	A _{max}	t, хв	г·10 ⁸ , моль/(г·с)
·10 ⁶ , моль/г					·10 ⁵ , моль/г				
ФІБАН К-1, рН 2									
0,2	8,6	2,8	11,6	4,1 -	1,0	1,7	3,3	14,0	8,0 2,8
ФІБАН АК-22В, рН 2									
0,4	10,0	1,4	6,4	7,3 0,9	1,2	1,9	4,0	16,0	7,1 1,7
ФІБАН АК-22В, рН 4									
1,2	4,6	1,7	4,8	7,6 1,1	1,4	1,3	3,0	8,0	8,9 4,6
ФІБАН А-6, рН 2									
0,2	4,0	1,7	5,6	5,0	0,2	1,3	2,1	5,8	5,9

Так, зміна рН урановмісного розчину з $C_0(U)=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ від 2 до 4 призводить до збільшення максимальної питомої сорбції урану в 1,2 рази, ДОЄ волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В втричі (рис. 1, табл. 2) та об'єму повністю очищеного розчину вдвічі (рис. 2). Крім того, при цьому дещо зростає швидкість сорбції (табл. 2).

З рис. 3 видно, що для сорбції урану з більш розбавлених розчинів ($C_0(U)=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) з використанням катіоніту ФІБАН К-1 та для сорбції урану з обох досліджених розчинів з використанням аніоніту ФІБАН А-6 залежність кількості сорбованого урану від часу сорбції в межах робочої ємності сорбентів являє собою пряmlinійну залежність, що вказує на здійснення сорбційного процесу з постійною швидкістю (табл. 2), а, отже, і за одним певним механізмом для кожного сорбенту.

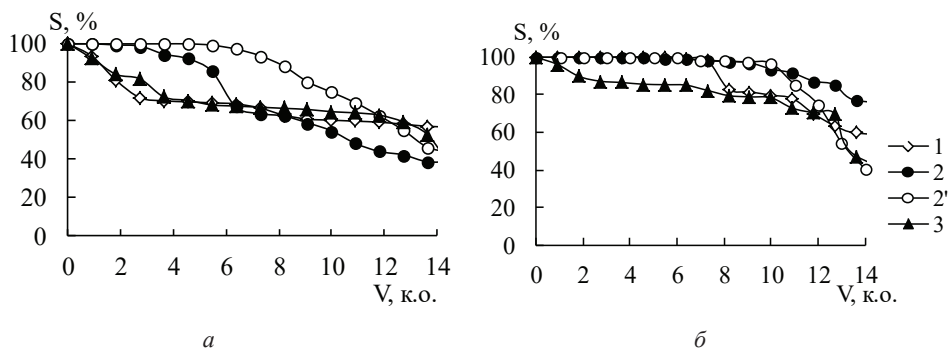


Рис. 2. Вплив об'єму пропущеного розчину (V) на ступінь (S) вилучення урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: 0,2·10⁻⁴ (а); 2,0·10⁻⁴ (б).

Fig. 2. Effect of the passed solution volume (V) on the degree (S) of Uranium(VI) recovery by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: 0.2·10⁻⁴ (a); 2.0·10⁻⁴ (b).

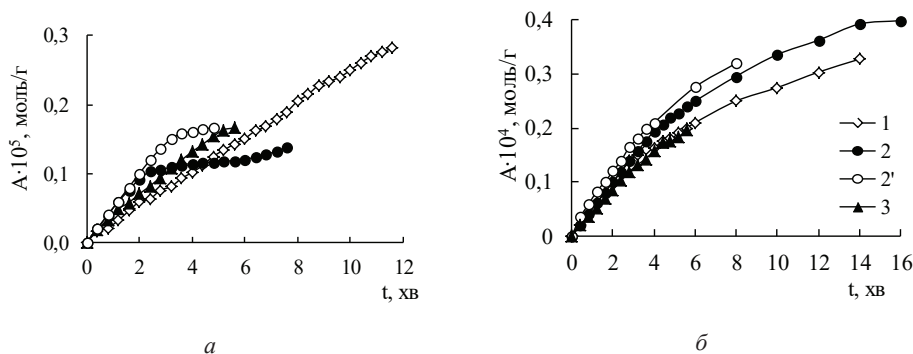


Рис. 3. Вплив часу (t) сорбції на величину питомої сорбції (A) урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині, моль/дм³: 0,2·10⁻⁴ (а); 2,0·10⁻⁴ (б).

Fig. 3. Effect of sorption time (t) on the specific sorption (A) of Uranium(VI) by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution, mol·dm⁻³: 0.2·10⁻⁴ (a); 2.0·10⁻⁴ (b).

Навпаки, для інших досліджених систем зазначена залежність складається з двох прямолінійних ділянок, що свідчить про зміну швидкості сорбції з часом і, вочевидь, про зміну механізму сорбційного процесу, що може бути пов'язане як з наявністю різних за активністю функціональних груп сорбентів, так і з неодно-

рідністю сорбату. Зазначені фактори, а також різна структура полімерної матриці сорбентів [17], різна локалізація сорбційних центрів на її поверхні та необхідність відповідної орієнтації частинок сорбату зумовлюють відмінність швидкості сорбції урану дослідженими іонами (табл. 2).

Як і слід було очікувати, сполуки урану вилучаються швидше з розчинів з вищою концентрацією сорбату (табл. 2). Порівнюючи за цих умов швидкість сорбції урану іонами ФІБАН К-1 та ФІБАН АК-22В, можна припустити, що вилучення урану поліамфолітом ФІБАН АК-22В з розчинів з рН 4 відбувається, в основному, за катіонообмінним механізмом (рівняння (7)), що підтверджується зменшенням рН очищених розчинів порівняно з вихідними (табл. 3).

Таблиця 3

Значення рН елюату після пропускання певного об'єму (V) сульфатного розчину урану крізь поліамфоліт ФІБАН АК-22В

Table 3

The value of the eluate pH after passing a certain volume (V) of Uranium sulfate solution through polyampholyte FIBAN AC-22V

$C_0(\text{U}) \cdot 10^4$, моль/дм ³	V, к.о.				
	0	0,9	4,5	9,0	18,0
	рН				
0,2	4,00	3,86	3,79	3,68	3,37
2,0	4,00	3,92	3,81	3,02	2,89

Вивчення десорбції урану (VI) з поверхні іонітів показало (рис. 4), що усі досліджені сорбенти можуть бути регенеровані та переведені у початкову форму після пропускання через відпрацьовані іоніти 0,5 М розчинів НСІ або Н₂SO₄ (рис. 4, табл. 4). Крім того, відбувається концентрування урановмісних розчинів – вміст урану (VI) у перших 3-5 пробах елюату (рис. 4) перевищує його початкову концентрацію в 2,0 – 10,5 разів. Найповніше (у 5,2 – 10,5 разів) за даних умов дослідів цей процес здійснюється шляхом десорбції урану з фази волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В.

В наступних пробах елюату концентрація урану (VI) різко зменшується, а при певному для кожної дослідженої системи об'ємі – навіть нижче межі виявлення (м.в.) урану (VI), що свідчить про здійснення регенерації іонітів.

Мінімальний колонковий об'єм 0,5 М розчину НСІ, необхідний для повної десорбції сполук урану з фази іонітів, що містять більшу кількість сорбованого урану, знайдено для ФІБАН А-6, а для іонітів, що містять меншу кількість сорбованого урану – для ФІБАН К-1 і ФІБАН А-6 (рис. 4, табл. 4). Одержані дані пояснюються тим, що в цих випадках десорбуються іонообмінно сорбовані сполуки уранілу [14-15], тоді як при регенерації поліамфоліту ФІБАН АК-22В, вірогідно, відбувається десорбція як іонообмінно, так неіонообмінно сорбованих сполук урану, що потребує більшої кількості елюату (табл. 4).

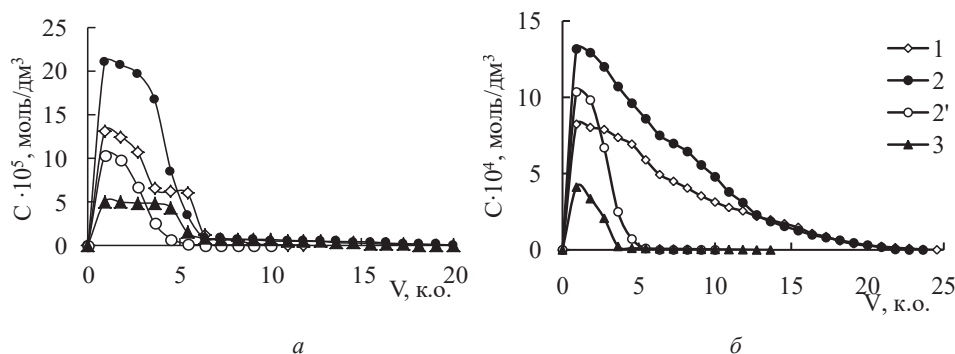


Рис. 4. Вихідні криві елюювання урану з фази волокнистих іонітів ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) 0,5 М розчинами НСІ (1, 2, 3) або Н₂SO₄ (2') після сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').

Вихідна концентрація урану в розчині сорбату, моль/дм³: 0,2·10⁻⁴ (а); 2,0·10⁻⁴ (б).

Fig. 4. The breakthrough curves of Uranium elution from the phase of fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) by 0.5 M HCl (1, 2, 3) or H₂SO₄ (2') after sorption of Uranium(VI) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').

Initial concentration of Uranium in the sorbate solution, mol·dm⁻³: 0.2·10⁻⁴ (a); 2.0·10⁻⁴ (b).

Раніше [13, 14] нами було показано, що кращими десорбуючими реагентами урану з фази волокнистих іонітів ФІБАН А-6 та ФІБАН К-1 у статичному режимі були, відповідно, розчини NaHCO₃ та H₂SO₄. Висока здатність до регенерації уранових форм іонітів цими реагентами пов'язана з протіканням реакцій комплексоутворення [21-22], що призводять до утворення в розчинах стійких карбонатних або сульфатних комплексів уранілу [23]. Отже, було припущено, що заміна елюенту (0,5 М розчину НСІ) на 0,5 М розчин Н₂SO₄ має сприяти полегшенню десорбції урану та підвищенню ступеня концентрування урановмісних розчинів також і в динамічному режимі. На прикладі регенерації волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В після сорбції урану з сульфатних розчинів з рН 4 показано (рис. 4, табл. 4), що, дійсно, для десорбції урану з фази поліамфоліту на 95-100% слід використати менший об'єм елюенту, хоча концентрування урановмісних розчинів відбувається дещо гірше, ніж при використанні 0,5 М розчину НСІ. Цікаво зазначити, що при значному вмісті урану в фазі сорбенту, тобто після сорбції урану з розчинів з більш високою вихідною концентрацією, для регенерації поліамфоліту ФІБАН АК-22В необхідно витратити лише 6 колонкових об'ємів 0,5 М розчину Н₂SO₄, що у 4 рази менше за відповідний об'єм 0,5 М розчину НСІ. При цьому ступінь концентрування урану змінюється несуттєво.

Вивчення можливості повторного використання регенованих волокнистих іонітів ФІБАН для вилучення сполук урану з 0,2·10⁻⁴ М сульфатних розчинів показало (рис. 5, 6, табл. 5), що у випадку регенованих ФІБАН К-1 і ФІБАН А-6 їх сорбційні характеристики змінюються несуттєво, а у випадку ФІБАН АК-22В погіршуються (див. табл. 2), особливо при застосуванні поліамфоліту, регено-

ваного сульфатною кислотою. Останнє пов'язане, ймовірно, з тим, що СІ-форма аніоніту ФІБАН А-6 та аніонообмінної складової поліамфоліту ФІБАН АК-22В повніше взаємодіє з сульфатними комплексами уранілу, ніж SO₄-форма аніонообмінної складової поліамфоліту.

Таблиця 4

Кількісні характеристики регенерації волокнистих іонітів ФІБАН та концентрування урановмісних розчинів з використанням 0,5 М розчинів НСІ (*) та Н₂SO₄ (**)

Table 4

Quantitative characteristics of FIBAN fibrous ion exchangers and concentration of uranium-containing solutions using 0.5 M HCl (*) and H₂SO₄ solutions (**)

Вихідна концентрація урану (VI), моль/дм ³							
0,2·10 ⁻⁴				2,0·10 ⁻⁴			
S _{дес.} , %	V, к.о.	C(U) в елюаті ·10 ⁶ моль/дм ³	C(U) в першій пробі елюату ·10 ⁵ моль/дм ³	S _{дес.} , %	V, к.о.	C(U) в елюаті ·10 ⁶ моль/дм ³	C(U) в першій пробі елюату ·10 ⁴ моль/дм ³
ФІБАН К-1, рН 2*							
98,5	10	0,3	13,0	98,9	24	2,3	8,2
100	11	< м.в.		100	25	< м.в.	
ФІБАН АК-22В, рН 2*							
97,5	19	0,5	21,1	98,3	22	3,5	13,2
100	20	< м.в.		100	23	< м.в.	
ФІБАН АК-22В, рН 4**							
98,0	14	0,4	11,2	95,1	5	9,9	10,4
100	15	< м.в.		100	6	< м.в.	
ФІБАН А-6, рН 2*							
99,0	12	0,2	5,0	99,2	6	1,7	4,1
100	13	< м.в.		100	7	< м.в.	

Хід вихідних кривих сорбції урану іонітами ФІБАН АК-22В і ФІБАН А-6, регенованими 0,5 М розчином НСІ, майже ідентичний при пропусканні 1-20 колонкових об'ємів сульфатного розчину урану з рН 2 (рис. 5), крім того, кількісні показники сорбції урану цими сорбентами (за винятком швидкості сорбції) співставні (табл. 5), що свідчить про однаковий механізм сорбції урану даними іонітами. Іншими словами, поліамфоліт ФІБАН АК-22В, регенований 0,5 М розчином НСІ, виявляє відносно сполук урану переважно аніонообмінні властивості.

Саме цим, вочевидь, можна пояснити зниження сорбційної здатності регенованої форми поліамфоліту порівняно з його вихідною формою (табл. 2), для якої реалізуються усі можливі механізми взаємодії сорбату з функціональними групами сорбенту (рівняння 7, 9-13).

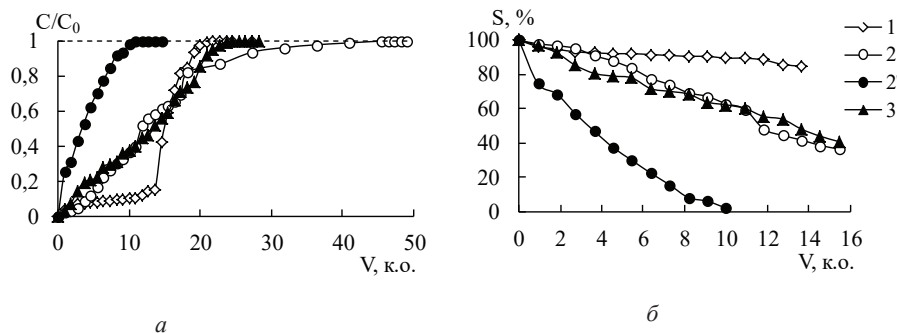


Рис. 5. Вплив об'єму пропущеного розчину (V) на величину C/C_0 (a) та ступінь (S) вилучення урану (VI) (б) регенованими волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Fig. 5. Effect of the passed solution volume (V) on C/C_0 (a) and on degree (S) of Uranium(VI) recovery (b) by regenerated fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution was $0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.

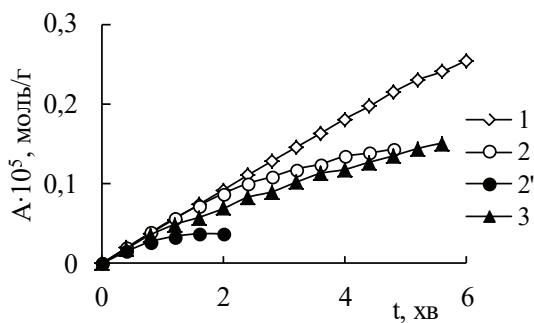


Рис. 6. Вплив часу (t) сорбції на величину питомої сорбції (A) урану (VI) регенованими волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (1), ФІБАН АК-22В (2, 2'), ФІБАН А-6 (3) з сульфатних розчинів з рН 2 (1, 2, 3) та 4 (2').
Вихідна концентрація урану в розчині $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Fig. 6. Effect of sorption time (t) on the Uranium(VI) specific sorption (A) by regenerated fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (1), FIBAN AC-22V (2, 2'), FIBAN A-6 (3) from sulfate solutions with pH 2 (1, 2, 3) and pH 4 (2').
Initial concentration of Uranium in solution was $0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.

Таким чином, встановлено, що волокнисті іоніти ФІБАН є перспективними сорбційними матеріалами для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних розчинів в динамічному режимі при значній швидкості пропускання розчину через іоніт.

Таблиця 5

Кількісні характеристики сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів регенованими волокнистими іонітами ФІБАН в динамічному режимі ($C_0(U)=0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

Table 5

Quantitative characteristics of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions by regenerated fibrous ion exchangers FIBAN under dynamic conditions ($C_0(U)=0.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³)

Іоніт	рН розчину сорбату	ДОС	ПДОС	A_{max}	t, хв	$r \cdot 10^9$, моль/(г·с)
		·10 ⁶ , моль/г				
ФІБАН К-1	2	0,2	10,4	2,6	6,0	7,2 -
ФІБАН АК-22В	2	0,2	5,4	1,4	4,8	7,0 3,3
	4	0,2	2,4	0,4	2,0	4,8 1,4
ФІБАН А-6	2	0,2	5,2	1,5	5,6	4,3

Суттєвою перевагою досліджених іонітів є можливість регенерації їх початкової форми та концентрування урановмісних розчинів. Враховуючи показники сорбції та десорбції урану, а також вартість досліджених сорбентів, для вилучення урану (VI) з сульфатних розчинів протягом одного циклу сорбція – десорбція доцільніше застосовувати волокнистий поліамфоліт ФІБАН АК-22В. Порівнюючи кількісні характеристики сорбції урану з сульфатних розчинів вихідними і регенованими волокнистими іонітами ФІБАН, можна констатувати, що для багаторазового використання з метою вилучення та концентрування сполук урану з його сульфатних розчинів в динамічному режимі можна рекомендувати волокнистий катіоніт ФІБАН К-1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Uranium: From Exploration to Remediation*. – Vienna: IAEA Bulletin, 2018. – Vol. 59-2. – 36 p.
2. *Акатов А., Коряковский Ю.* Краткая энциклопедия урана. – СПб.: Фонд развития модульного обучения «Петерфонд», 2013. – 114 с.
3. *Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples*. – Vienna: IAEA-TEC-DOC-1842, 2018. – 428 p.
4. *Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья* / Под ред. Д.И. Скороварова. – М.: Атомиздат, 1979. – 280 с.
5. *Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.І.* Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
6. *Закон України Про охорону навколишнього природного середовища*. – К.: Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1991. – № 41. – 546 с.
7. *Закон України Про видобування і переробку уранових руд*. – К.: Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1998. – № 11-12. – 39 с.
8. *Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)*: державні гігієнічні нормативи. – К.: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 121 с.
9. *Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.* Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. – Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, 2012. – P. 299-371.
10. *Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V.* Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water

- from U(VI) cations // Desalination Water Treatment. – 2017. – Vol. 69. – P. 142-152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0686>
11. Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – Vol. 12. – P. 209-217. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
 12. 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. – 2018. – Vol. 210. – P. 3-15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1
 13. azonova 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. – Vol. 79, N 2. – P. 270-277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
 14. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред // Вода: химия и экология. – 2016. – № 3. – С. 53-59.
 15. Перлова Н.А., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Граненко Т.С., Черемных О.С., Поликарпов А.П., Галуцкая И.Ю. Сорбционная очистка воды от соединений урана (VI) волокнистыми ионитами ФИБАН // Материалы IX Международного водно-химического форума. – Минск: Ковчег, 2016. – С. 105-109.
 16. 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>
 17. Soldatov V.S. Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers // Solvent Extr. Ion Exch. – 2008. – Vol. 26, N 5. – P. 457-513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
 18. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application // Rus. J. Gen. Chem. – 2017. – Vol. 87, N 6. – P. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
 19. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
 20. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
 21. Helfferich F. Ion Exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
 22. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
 23. Gapel G. Speciation of actinides // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. – Chichester, UK : Wiley, 2005. – P. 509-563.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2019

О. В. Перлова¹, Е. И. Текменжи¹, Н. А. Перлова¹, А. П. Поликарпов²

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, факультет химии и фармации, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Институт физико-органической химии НАН Беларуси, лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, ул. Сурганова, 13, Минск, Республика Беларусь, 220072

ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ ФИБАН КАК СОРБЕНТЫ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI), ПРИСУТСТВУЮЩИХ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Установлено, что волокнистые иониты ФИБАН являются эффективными сорбционными материалами для извлечения соединений урана (VI) из сульфатных растворов в динамическом режиме при высокой скорости (25 см³/мин) пропускания раствора через иониты. Показано, что обработка ионитов, насыщенных соединениями урана, 0,5 М растворами HCl или H₂SO₄ приводит к концентрированию урансодержащих растворов в 2,0 – 10,5 раз и к регенерации сорбентов более чем на 95%. Установлено, что для извлечения и концентрирования соединений урана из сульфатных растворов в дина-

мическом режиме волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В целесообразно использовать в течение одного цикла сорбция – десорбция, а волокнистый катионит ФИБАН К-1 – в течение двух циклов. Предложен механизм взаимодействия соединений урана, присутствующих в сульфатных растворах, с функциональными группами волокнистых ионитов ФИБАН.

Ключевые слова: сорбция; ионный обмен; соединения урана (VI); волокнистые иониты; регенерация ионитов.

O. V. Perlova¹, K. I. Tekmenzi¹, N. A. Perlova¹, A. P. Polikarpov²

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, 2 Dvoryanska str., Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, 13 Surganov str., Minsk, 220072, Belarus

FIBROUS ION EXCHANGERS FIBAN AS SORBENTS OF URANIUM(VI) COMPOUNDS PRESENT IN SULFATE SOLUTIONS

Some regularities of Uranium(VI) compounds sorption recovery from model sulfate solutions by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (strongly acidic cation exchanger with –SO₃H groups), FIBAN AC-22V (polyampholyte with amino- and carboxyl groups) and FIBAN A-6 (anion exchanger with strongly basic and weakly basic aminogroups) under dynamic conditions were established. It was shown that effective recovery and concentration of Uranium(VI) are combined with a high rate of Uranium(VI) sorption. Quantitative characteristics of Uranium sorption under dynamic conditions such as dynamic exchange capacity, total dynamic exchange capacity, degree of Uranium recovery, Uranium content in the phase of the sorbent, sorption rate were calculated. It was established that the fibrous polyampholyte FIBAN AC-22V demonstrated the better indicators of Uranium(VI) sorption from sulfate solutions and concentration of these solutions (5.2 – 10.5 times) than other fibrous ion exchangers. It was shown that a 10-fold increase in the Uranium concentration in solutions leads to a considerable improvement of the sorption quantitative characteristics. It was found that the initial form of the fibrous ion exchangers can be completely restored by passing through the ion exchangers in Uranium form of a 0.5 M HCl or H₂SO₄ solutions. It was established that the fibrous polyampholyte FIBAN AC-22V advantageously be used for one cycle of Uranium(VI) sorption – desorption, and the fibrous cation exchanger FIBAN C-1 can be used during two cycles of Uranium(VI) sorption – desorption. The interaction mechanism of the Uranium(VI) compounds present in sulfate solutions (uranyl cations, neutral and negative sulfate complexes) with functional groups of studied sorbents was proposed.

Keywords: sorption; ion exchange; Uranium(VI) compounds; fibrous ion exchangers; regeneration of ion exchangers.

REFERENCES

1. *Uranium: From Exploration to Remediation*, IAEA Bulletin, Vienna, 2018, vol. 59-2, 36 p.
2. Akatov A., Korjakovskij Ju. *Kratkaja jenciklopedija urana*. Fond razvitija modul'nogo obuchenija «Peterfond», St. Petersburg, 2013, 114 p. (in Russian)
3. *Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples*, IAEA-TECDOC-1842, IAEA, Vienna, 2018, 428 p.
4. *Gidrometallurgicheskaja pererabotka uranorudnogo syr'ja*; pod red. D.I. Skorovarova. Atomizdat, Moscow, 1979, 280 p. (in Russian)

5. Kornilovych B.Ju., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Ju.I. *Pryrodoohoronni tehnologii v uranovydobuvnij ta pererobnij promyslovosti*. Libra, Kyiv, 2011, 156 p. (in Ukrainian)
6. *Zakon Ukrai'ny Pro ohoronu navkolyshn'ogo pryrodного seredovyssha*. Vidomosti Verhovnoi' Rady Ukrai'ny (VVR), Kyiv, 1991, no 41, 546 p. (in Ukrainian)
7. *Zakon Ukrai'ny Pro vydobuvannja i pererobku uranovyh rud*. Vidomosti Verhovnoi' Rady Ukrai'ny (VVR), Kyiv, 1998, no 11-12, 39 p. (in Ukrainian)
8. *Normy radiacijnoi' bezpeky Ukrai'ny (NRBU-97) : derzhavni gigijenični normatyvy*. Vydil poligrafii' Ukrai'ns'kogo centru derzhsanepid-nagljadu MOZ Ukrai'ny, Kyiv, 1997, 121 p. (in Ukrainian)
9. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. *Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Material*. Springer Science+Business Media, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2012, pp. 299-371.
10. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. *Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations*. Desalination Water Treatment, 2017, vol. 69, pp. 142-152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0686>
11. Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. *Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations*. Nanoscale Res. Lett., 2017, vol. 12, pp. 209-217. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
12. 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., 2018, vol. 210, pp. 3-15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1
13. 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, vol. 79, pp. 270-277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
14. Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Polikarpov A.P. *Sorbciija soedinenij urana (VI) voloknistym kationitom FIBAN K-1 iz kislyh sred. Voda: Himija i ekologija*, 2016, no 3, pp. 53-59. (in Russian)
15. Perlova N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Granenko T.S., Cheremnyh O.S., Polikarpov A.P., Galutskaya I.Ju. *Sorbciionnaja ochistka vody ot soedinenij urana (VI) voloknistymi ionitami FIBAN*. Materialy IX Mezhdunarodnogo vodno-himicheskogo foruma. Minsk, Kovcheg, 2016, pp. 105-109. (in Russian)
16. 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>
17. Soldatov V.S. *Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers*. Solvent Extr. Ion Exch., 2008, vol. 26, no 5, pp. 457-513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
18. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Rus. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 6, pp. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
19. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskogo opredelenija redkih i aktinidnyh jelementov*. Atomizdat, Moscow, 1966. 256 p. (in Russian)
20. GOST 20255.2-89. *Ionity. Metody opredelenija dinamicheskoy obmennoj emkosti*. (in Russian)
21. Helfferich F. *Ion Exchange*. Dover, New York, 1995, 836 p.
22. Zapol's'kij A.K. *Vodopostachannja, vodovidvedennja ta jakist' vody*. Vyshha shkola, Kyiv, 2005, 671 p. (in Ukrainian)
23. Gapel G. *Speciation of actinides. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*. Wiley, Chichester, UK, 2005, pp. 509-563.