

СОРБЦИЯ КАРБОНАТНЫХ ФОРМ УРАНА(VI) В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ ФИБАН

© 2021 г. О. В. Перлова ^{а, *}, Е. И. Текменжи^а, Н. А. Перлова^а, А. П. Поликарпов^б

^а Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Украина, Одесса, ул. Дворянская, д. 2

^б Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, д. 13

* e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 27.08.2020, после доработки 24.11.2020, принята к публикации 30.11.2020

Установлена высокая эффективность использования волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 для извлечения карбонатных комплексов уранила из разбавленных карбонатных растворов, а также из модельных растворов, содержащих избыток фоновых электролитов, в динамическом режиме с возможностью регенерации и повторного использования ионитов. Проведено сравнительное изучение сорбционно-десорбционных свойств волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 относительно карбонатных форм урана(VI). Найдено, что волокнистый анионит ФИБАН А-6 демонстрирует более высокие показатели динамики сорбции по сравнению с волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В. Показано, что с помощью волокнистого анионита ФИБАН А-6 можно очистить от урана 8–50 колоночных объемов карбонатных растворов и 160 колоночных объемов модельных растворов, а при осуществлении десорбции урана с поверхности данного анионита растворами NaHCO_3 и HNO_3 можно получить элюаты, концентрация урана(VI) в которых выше в 60–100 раз (карбонатные растворы) и более чем в 300 раз (модельные растворы) по сравнению с исходными растворами. Регенерированный анионит ФИБАН А-6 может быть использован многократно для сорбции урана из карбонатных растворов.

Ключевые слова: уран(VI), сорбция, ионный обмен, волокнистые иониты, регенерация ионитов, десорбция.

DOI: 10.31857/S0033831121060058

Очистка техногенных вод, образующихся при переработке бедных урановых руд [1–5] от соединений урана(VI), является важной экологической проблемой ввиду высокой химической токсичности урана [6] и его радиобиологического воздействия [6–8], причем согласно документу [9] химическая токсичность преобладает над радиологической. Предельно допустимая концентрация (ПДК) растворимых соединений природного урана (основную часть (99.2745%) которого составляет изотоп ^{238}U) в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 15 [10], а питьевой воде – 20 [11] и 30 [9] мкг/дм³. Согласно

монографии [12], уран оказывает хемотоксическое действие на человека, влияя на нервную систему вследствие его накопления непосредственно в головном мозге. Кроме того, урановая интоксикация вызывает функциональные и морфологические изменения почек [9], печени, желудочно-кишечного тракта, щитовидной железы и пр. [8], снижает активность ферментов [6, 12, 13].

Высокая склонность уранил-ионов к комплексообразованию с различными лигандами природного и техногенного происхождения [14], а также образование растворимых анионных комплексных соединений в области рН, характерной для природных

и сточных вод, обуславливает значительную подвижность U(VI) в экосистемах и трудность удаления соответствующих соединений традиционными методами очистки [3].

В связи с этим актуальной задачей является поиск эффективных методов извлечения анионных комплексов уранила из разбавленных водных растворов, в том числе образующихся при добыче и переработке урановых руд, накопленных в хвостохранилищах, а также из морских и озерных вод, являющихся потенциальными источниками урана. Наиболее простыми, высокопроизводительными и эффективными методами являются сорбция и ионный обмен, поскольку эти методы позволяют снизить концентрацию урана(VI) в воде до норм ПДК, рекуперировать уран из фазы сорбента, многократно использовать последний. Кроме того, в результате обработки воды этими методами не происходит ее вторичного загрязнения токсичными веществами (как при использовании жидкостной экстракции [2–4]) или образования значительных объемов твердых нерастворимых отходов (как при использовании химического осаждения [2–5]). Для внедрения сорбционного метода в практику необходимы современные сорбционные материалы, характеризующиеся высокой сорбционной емкостью по урану, улучшенными кинетическими характеристиками, невысоким расходом, простотой и полнотой регенерации.

Неорганические сорбенты для извлечения анионных комплексов уранила представлены в основном материалами, содержащими в своем составе соединения элементов IV группы, в частности кремния [15–17], циркония [16, 17], олова [16] и титана [16, 18–20], а также слоистыми двойными гидроксидами [21, 22], гидроксидом никеля [23], оксидами железа [24]. Указанные сорбенты эффективно извлекают анионные комплексы уранила и характеризуются высокой селективностью относительно урана. Недостатком данного вида сорбентов является низкая скорость сорбции (от 60 мин [23] до 72 ч [16]) и десорбции в статических условиях, значительный расход сорбентов [21, 23], а также достижение максимальной сорбционной емкости по урану в узком интервале pH. Кроме того, большинство неорганических сорбентов тонкодисперсные, что не позволяет использовать их в колонках.

Преимуществом природных сорбентов, например, глины [25, 26], кремнеземов [27], палыгорскита [28], гетита [29], кварца [30], является их доступность и невысокая стоимость, а недостатками – незначительная сорбционная емкость по урану [25, 26], низкая скорость сорбции [26, 29], высокий расход. Авторы работ [25, 28] модифицировали природные сорбенты для улучшения их сорбционных характеристик. Необходимо отметить, что использование природных сорбентов для извлечения анионных комплексов урана существенно ограничено в связи с высокой степенью дисперсности в природном состоянии, поэтому только в отдельных случаях, например, в работе [30], была изучена сорбция карбонатных комплексов уранила в динамическом режиме.

Преимуществом использования магнитных сорбентов [31–33] при извлечении урана(VI) из водных сред, в частности, из морской воды [32], является простота разделения фаз, а недостатком – невысокая степень извлечения [31] и относительная длительность установления сорбционного равновесия [33].

Использование синтетических ионообменных смол – анионитов различной основности [2–5, 34–39], хелатных сорбентов [34, 40–43], в том числе обладающих волокнистой структурой [40, 41, 43], для извлечения карбонатных и сульфатных анионных комплексов уранила из водных растворов изучено наиболее детально. Товарные марки анионитов применяются на практике при переработке урановых руд [2–5], поскольку характеризуются постоянством состава, высокой обменной емкостью, химической устойчивостью, механической прочностью, возможностью использования в колонках благодаря гранулированной форме зерен [44]. Применение органических анионитов позволяет извлекать анионные комплексы урана из водных растворов с высокой скоростью, но недостаточной селективностью, для повышения которой было проведено импрегнирование ионитов наночастицами органических и неорганических веществ [45–47]. Модифицированные аниониты характеризуются более высокой скоростью сорбции по сравнению с неорганической составляющей, а по сравнению с их органической составляющей проявляют более выраженную селективность [48, 49].

Использование волокнистых ионитов ФИБАН, разработчиком и производителем которых является Институт физико-органической химии НАН Беларуси, позволяет ожидать значительного увеличения скорости сорбции за счет короткого пути диффузии от поверхности к середине волокна. Согласно работам [50, 51] скорость сорбции на волокнистых ионитах с диаметром волокна 20–40 мкм на порядок и более выше, чем на гранулированных ионитах, используемых на практике (например, размер зерен высокоосновного анионита Amberlite IRA-400 составляет 600–750 мкм). Малый диаметр элементарного волокна обуславливает также более развитую поверхность и большую доступность ионогенных групп для обмениваемых ионов по сравнению с гранулированными ионитами. Кроме того, волокнистые иониты ФИБАН характеризуются повышенной радиационной устойчивостью [50–52]. Указанные факторы должны способствовать высокой эффективности извлечения различных веществ, в частности, разных форм урана, волокнистыми ионитами ФИБАН по сравнению с гранулированными ионитами.

Ранее [53, 54] было показано, что высокая скорость сорбции урана волокнистыми ионитами ФИБАН К-1 и ФИБАН А-6 из азотно-, соляно-, сернокислых и карбонатных растворов в статическом режиме сочетается в высокой степени извлечения урана (99.9%) при небольшой дозе сорбента (до 1 г/дм³) и возможностью регенерации сорбентов. Высокая эффективность использования волокнистых ионитов ФИБАН в динамическом режиме из нитратных и сульфатных растворов установлена в работах [55, 56]. Изучение закономерностей динамики сорбции карбонатных форм урана волокнистыми ионитами ФИБАН ранее изучено не было, однако является актуальной задачей для практического использования данных ионитов.

Цель данной работы – установить возможность использования волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 для извлечения карбонатных комплексов уранила в динамическом режиме с последующей регенерацией и повторным использованием ионитов, а также провести сравнительное изучение сорбционно-десорбционных свойств волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 относительно карбонатных форм урана(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию урана изучали из его карбонатных растворов, содержащих 2×10^{-5} или 20×10^{-5} моль/дм³ урана(VI) (4.8 или 48 мг/дм³ в пересчете на уран) и 0.02 моль/дм³ NaHCO₃. Для приготовления карбонатных растворов урана использовали соли UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O и NaHCO₃ квалификации х.ч.

Значение pH исследуемых растворов было близко к 8.0. Согласно расчетам форм нахождения урана(VI) в исследуемых растворах [17], данный элемент находится в них в виде би- и трикарбонатных анионных комплексов состава [UO₂(CO₃)₂]²⁻ и [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что растворы подобного состава образуются при содовом выщелачивании бедных урановых руд [2].

В качестве сорбентов использовали многофункциональный волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В и многофункциональный анионит ФИБАН А-6. Полиамфолит ФИБАН АК-22В содержит в своем составе карбоксильные группы, первичные и вторичные аминогруппы. Полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) по катионообменным группам лежит в пределах 2.0–3.0, а по анионообменным – 1.5–2.5 ммоль/г. Волокнистый анионит ФИБАН А-6 содержит сильно- и слабоосновные аминогруппы, ПСОЕ по которым равна 2.0 и 1.0 ммоль/г соответственно [50, 51]. Диаметр волокон ионитов, используемых в работе, составлял 20–40 мкм.

Сорбцию урана(VI) проводили в динамическом режиме при комнатной температуре в колонке диаметром 20 и высотой 200 мм. Масса воздушно-сухого сорбента составляла 1 г, высота фильтрующего слоя равнялась 35 мм, объем ионита в колонке – 11 см³. Высоту раствора над фильтрующим слоем поддерживали постоянной и равной 150 мм. Урансодержащий раствор пропускали через колонку с объемной скоростью 25 см³/мин (2.3 к.о. (колоночных объема)/мин), что соответствовало линейной скорости 5 м/ч.

Во время пропускания исследуемого раствора через колонку отбирали пробы фильтрата объемом 10 см³, каждую из которых анализировали на содержание урана(VI) по методике [57] фотометрическим

методом в среде 6 М HNO_3 с использованием в качестве реагента арсеназо III. Оптическую плотность определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП (Загорский ОМЗ, РФ) при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 1–5 см (в зависимости от концентрации исследуемых растворов). Используемая методика позволила определять уран с чувствительностью 0.01–0.05 мкг/мл; ошибка определения не превышала 1%. По результатам опытов строили выходные кривые.

Для осуществления регенерации исследуемых ионитов и десорбции урана использовали образцы сорбентов после сорбции урана(VI), промытые дистиллированной водой и высушенные на воздухе до постоянной массы. Десорбцию урана проводили в динамическом режиме при комнатной температуре путем пропускания через колонку, содержащую 1 г урановой формы определенного ионита, растворов 0.5 М HNO_3 или NaHCO_3 со скоростью 25 см³/мин. Во время пропускания раствора элюента через колонку отбирали пробы элюата объемом 10 см³, в каждой из них определяли содержание урана(VI) по методике [57].

Об эффективности процесса сорбции урана судили по динамической (ДОЕ) [4, 58, 59] и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) [4, 58, 59], содержанию урана в фазе сорбента массой 1 г (удельной сорбции A), степени извлечения урана из раствора (S), скорости сорбции (r). Перечисленные величины рассчитывали по уравнениям:

$$\text{ДОЕ} = V_{\phi} C_0 / m, \quad (1)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V'_{\phi} C_0 - V_{\pi} C_{\pi}) / m, \quad (2)$$

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

$$S = (C_0 - C) \times 100 / C_0, \quad (4)$$

$$r = dA/dt, \quad (5)$$

где C_0 , C и C_{π} – соответственно концентрация урана в растворе до сорбции, после пропускания определенного объема V (дм³) раствора через колонку и в порции фильтрата после проскока, моль/дм³; m – масса сорбента, г; V_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до проскока, дм³; V'_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до выравнивания концентраций фильтрата и исходного раствора, дм³; V_{π} – объем порции фильтрата после проскока, дм³.

Об эффективности регенерации насыщенных (при данных условиях опытов) ураном сорбентов и десорбции урана(VI) судили по концентрации урана в элюате ($C_{эл}$, моль/дм³) и степени десорбции урана ($S_{дес}$, %):

$$S_{дес} = C_{дес} \times 100 / C_{адс}, \quad (6)$$

где $C_{адс}$ и $C_{дес}$ – концентрация урана(VI) на поверхности сорбентов до и после десорбции.

Скорость сорбции находили путем математической обработки прямолинейных участков зависимости удельной сорбции от времени (t).

Регенерированные сорбенты повторно использовали для извлечения урана из карбонатных растворов. Для этого регенерированный сорбент промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы, помещали в колонку и проводили сорбцию в динамическом режиме при скорости пропускания раствора через колонку 25 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали (рис. 1, 2; табл. 1), что волокнистые иониты ФИБАН А-6 и АК-22В являются эффективными материалами для извлечения урана из карбонатных растворов при заданных исходных концентрациях растворов и высокой скорости пропускания растворов через иониты, которая была в 8–100 раз выше, чем при использовании неорганических [16, 19] и природных [30] сорбентов, а также синтетических органических анионитов [34, 38, 39, 42]. Численные характеристики сорбции урана (ДОЕ, $A_{\max}^1$, степень извлечения, объем очищенного раствора, время проскока и насыщения) из более концентрированных растворов превышают соответствующие значения, полученные для более разбавленных растворов, в 6 и более раз. Увеличение эффективности очистки растворов от соединений урана и объема очищенной воды с повышением исходной концентрации урана в растворе связано, по-видимому, с большим градиентом концентраций в растворах, а, следова-

¹ $A_{\max}$ – максимальное содержание урана в фазе ионита в области рабочей емкости сорбентов (максимальное значение, полученное при расчетах); соответствует максимальной точке на графиках зависимости $A = f(t)$ (см. рис. 3, 6).

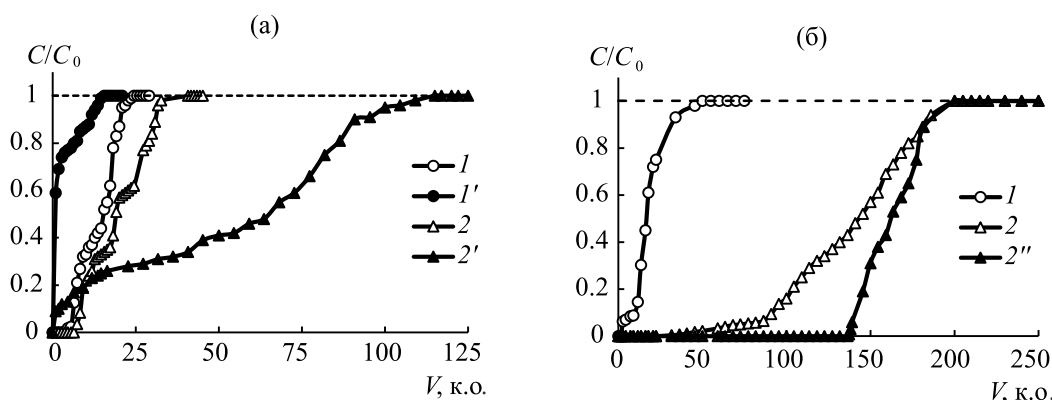


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана(VI) исходными (1, 2) и регенерированными (1', 2', 2'') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 2'') из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

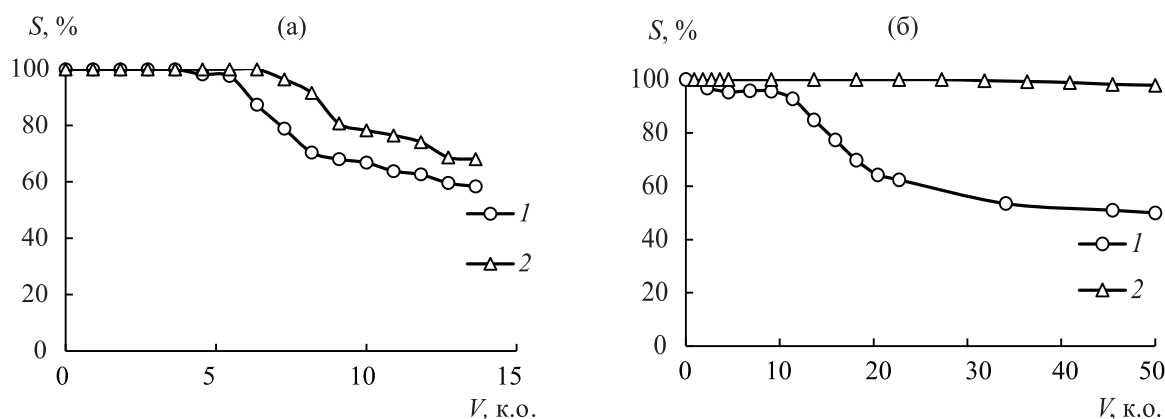


Рис. 2. Влияние объема пропущенного раствора (V) на степень (S) извлечения урана(VI) волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1) и ФИБАН А-6 (2) из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

тельно, и большей диффузией анионных комплексов уранила к поверхности ионита, а также с волокнистой структурой сорбентов и большим избытком (100–1000-кратным) гидрокарбонат-ионов по сравнению с содержанием урана в исследуемых растворах. Можно предположить [60], что за счет короткого пути диффузии (диаметр волокон 20–40 мкм) в условиях постоянно обновляющегося раствора имеет место вытеснение карбонатных комплексов уранила из фазы сорбента ионами, находящимися в избытке (гидрокарбонат-ионы). Поскольку в растворах урана с его концентрацией 2×10^{-5} моль/дм³ избыток гидрокарбонат-ионов в 10 раз больший, чем в растворах с концентрацией 20×10^{-5} моль/дм³, вытеснение карбонатных комплексов уранила гидрокарбонат-ионами в более разбавленных растворах протекает интенсивнее, чем в более концентрированных, что и приводит к понижению эффективности извлечения урана из более разбавленных карбонатных растворов.

Установлено, что волокнистый анионит ФИБАН А-6 демонстрирует более высокие значения количественных характеристик динамики сорбции по сравнению с полиамфолином ФИБАН АК-22В. Хотя механизм сорбции в обоих случаях аналогичный (ионный обмен) [4, 34–36, 38, 54], а ПСОЕ по аминок группам для обоих ионитов имеют сравнимые величины, очевидно, первостепенное значение имеет основность аминок групп, входящих в состав ионитов: наличие в составе ФИБАН А-6 сильноосновных функциональных групп способствует повышенной сорбционной емкости данного ионита по карбонатным комплексам уранила. Необходимо отметить, что влияние природы сорбционного материала на эффективность процесса выражено более существенно при сорбции урана из более концентрированных растворов.

Время удерживания (t_R) урана в фазе сорбентов ФИБАН АК-22В и А-6 при извлечении урана из более разбавленных растворов (табл. 1) сопоставимо

Таблица 1. Количественные характеристики сорбции урана(VI) из карбонатных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН в динамическом режиме

Параметр	$C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм ³		$C_0(\text{U}) = 20 \times 10^{-5}$ моль/дм ³		
	ФИБАН АК-22В				
	исходный	регенерированный	исходный		
	Точка проскока $t_{\text{п}}$, мин	2.4	0.4	3.2	
	Точка насыщения $t_{\text{н}}$, мин	10.2	6.3	19.8	
	Время удерживания в фазе сорбента, t_R , мин	6.4	8.4	6.5	
	ДОЕ $\times 10^5$, моль/г	0.12	0.02	8.0	
	ПДОЕ $\times 10^5$, моль/г	—	—	17.0	
	$A_{\text{max}} \times 10^5$, моль/г	0.14	0.03	2.0	
	$r \times 10^9$, моль/(г·с)	7.6 (3.0)	1.5	5.5	
		ФИБАН А-6			
исходный		регенерированный	исходный	регенерированный	
Точка проскока $t_{\text{п}}$, мин		3.4	0.5	19.8	60.1
Точка насыщения $t_{\text{н}}$, мин		14.2	45.4	79.0	87.0
Время удерживания в фазе сорбента, t_R , мин		7.6	54.4	46	86
ДОЕ $\times 10^5$, моль/г		0.16	0.04	7.0	3.0
ПДОЕ $\times 10^5$, моль/г		—	—	40.0	40.0
$A_{\text{max}} \times 10^5$, моль/г		0.24	0.72	18.5	30.0
$r \times 10^9$, моль/(г·с)		8.2 (3.0)	4.5	7.2	8.0

(соответственно, 6.4 и 7.6 мин), тогда как при осуществлении сорбции урана из более концентрированных растворов волокнистый анионит ФИБАН А-6 наиболее долго удерживает уран в своей фазе (46 мин), а также демонстрирует в 9 раз большее максимальное содержание урана в фазе ионита (A_{max}).

При использовании исследуемых волокнистых ионитов можно полностью очистить от урана 6–8 к.о. его карбонатных растворов с концентрацией 2×10^{-5} моль/дм³ (рис. 2). При извлечении кар-

бонатных комплексов уранила из растворов с концентрацией 20×10^{-5} моль/дм³ более целесообразно использовать волокнистый анионит ФИБАН А-6, поскольку в этом случае ресурса сорбента хватает для очистки 50 к.о. урансодержащего раствора. В то же самое время повышение в 10 раз исходной концентрации урана незначительно влияет на объем раствора (10 к.о.), очищаемый от урана с помощью полиамфолита ФИБАН АК-22В (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что зависимость количества сорбированного урана от времени сорбции в обла-

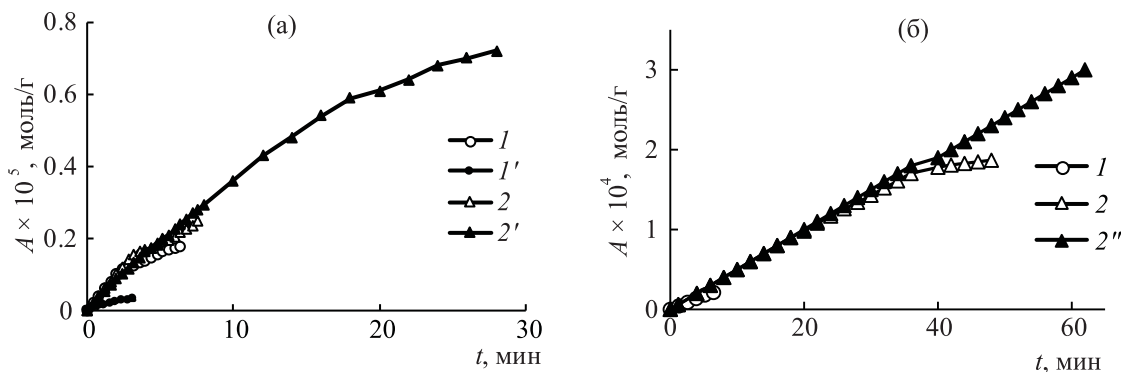


Рис. 3. Влияние времени (t) сорбции на величину удельной сорбции (A) урана(VI) исходными (1, 2) и регенерированными (1', 2', 2'') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 2'') из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

Таблица 2. Количественные характеристики десорбции урана(VI) и регенерации волокнистых ионитов ФИБАН с использованием 0.5 М раствора NaHCO_3

$C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм ³				$C_0(\text{U}) = 20 \times 10^{-5}$ моль/дм ³			
$S_{\text{дес.}}$, %	$V_{\text{элюента}}$, к.о.	$C(\text{U})$ в элюате $\times 10^6$, моль/дм ³	$C(\text{U})$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³	$S_{\text{дес.}}$, %	$V_{\text{элюента}}$, к.о.	$C(\text{U})$ в элюате $\times 10^6$, моль/дм ³	$C(\text{U})$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³
ФИБАН АК-22В							
95	11	1.1	12	97	9	0.07	27
100	12	<п.о.		100	10	<п.о.	
ФИБАН А-6							
97	15	0.6	122	98	6	0.03	1978
100	16	<п.о.		100	7	<п.о.	

сти рабочей емкости сорбентов, независимо от исходной концентрации растворов, состоит из двух прямолинейных участков, что свидетельствует об изменении скорости процесса с течением времени его протекания и, очевидно, об изменении механизма сорбционного процесса. Последнее может быть обусловлено как наличием различных по активности функциональных групп сорбентов, так и неоднородностью сорбата. При низкой начальной концентрации урана в растворе скорость сорбции и протяженность начального участка рассматриваемой зависимости во времени меньше, чем при высокой начальной концентрации (рис. 3).

Изучение десорбции урана(VI) с поверхности ионитов показало (рис. 4), что оба сорбента могут быть регенерированы и переведены в начальную форму после пропускания через отработанные иониты 0.5 М раствора NaHCO_3 (рис. 4, табл. 2). Было обнаружено (рис. 4), что содержание урана(VI) в первых 4–6 (ФИБАН АК-22В) и 9–13 (ФИБАН

А-6) пробах элюата (рис. 4) превышает его начальную концентрацию в 1.5–6.0 (ФИБАН АК-22В) и в 60–100 раз (ФИБАН А-6). В последующих порциях элюата концентрация урана(VI) резко уменьшается, а при определенном для каждой исследуемой системы объеме становится даже ниже предела обнаружения (п.о.) урана(VI), что свидетельствует о регенерации ионитов.

Исследование повторного использования регенерированных волокнистых ионитов (рис. 1, табл. 1) показало, что ФИБАН АК-22В существенно теряет сорбционную способность относительно карбонатных комплексов уранила. Очевидно, необходимо более детально исследовать условия регенерации урановой формы данного ионита (выбор элюента, оптимизация его концентрации, скорости пропускания через колонку и пр.), а также условия сорбции урана регенерированным полиамфолитом ФИБАН АК-22В в динамических условиях.

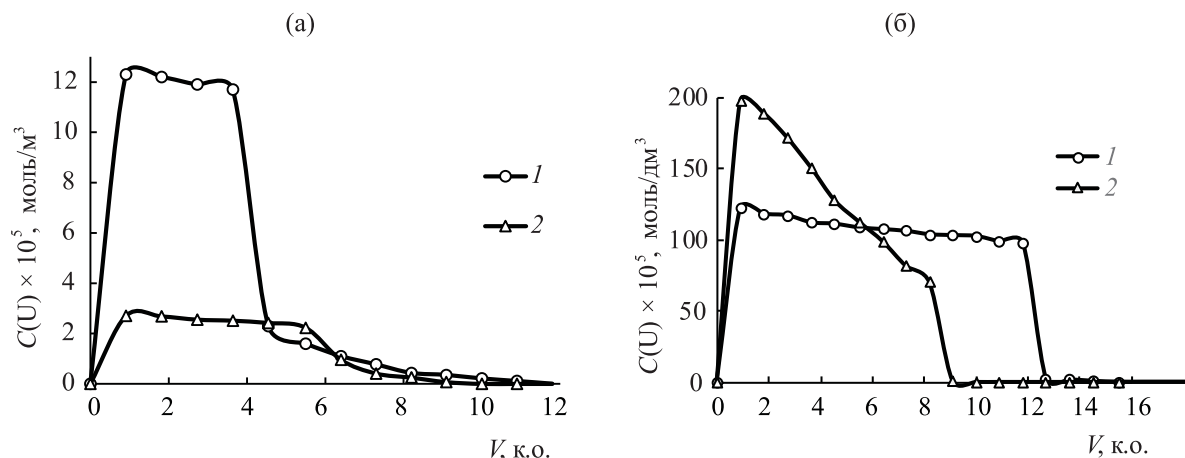
**Рис. 4.** Выходные кривые элюирования урана из фазы волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В (а) и ФИБАН А-6 (б) после сорбции урана(VI) из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (1) 2×10^{-5} , (2) 20×10^{-5} .

Таблица 3. Количественные характеристики сорбции урана(VI) волокнистыми ионитами ФИБАН из модельных растворов

Параметр	ФИБАН АК-22В		ФИБАН А-6		
	исходный	регенерированный	исходный	регенерированный	исходный
$C_0(\text{U}) \times 10^5$, моль/дм ³	2		2		0.4
Точка проскока t_n , мин	2.7	0.4	71.1	5.9	2.7
Точка насыщения t_n , мин	31.6	25.7	104.3	51.4	91.3
Время удерживания в фазе сорбента, t_R , мин	22	12	68	22	56
ДОЕ $\times 10^5$, моль/г	0.1	0.02	3.4	0.02	0.4
$A_{\max} \times 10^5$, моль/г	0.7	0.3	3.3	0.8	0.6
$r \times 10^9$, моль/(г·с)	5.3	4.4	8.3	6.4	2

В то же время при использовании регенерированного волокнистого анионита ФИБАН А-6 наблюдается улучшение его сорбционных характеристик относительно карбонатных комплексов уранила (рис. 1, табл. 1). Наиболее существенно этот эффект заметен при извлечении урана из растворов с большей концентрацией. Для объяснения полученных результатов можно предположить, что при использовании в качестве элюента раствора гидрокарбоната натрия аминогруппы ионита переходят в гидроксильную и карбонатную форму вместо исходной хлоридной формы. По-видимому, в этом случае кроме ионообменного механизма сорбции возможно дополнительное взаимодействие функциональных групп сорбента с частицами сорбата по механизму поверхностного комплексообразования (аналогично описанному в работах [20, 33, 61]), что приводит к возрастанию эффективности сорбции урана.

В заключение была проведена серия исследований, направленных на изучение возможности извлечения в динамическом режиме соединений урана из модельных растворов, имитирующих шахтные воды, образующиеся при содовом вскрытии бедных урановых руд [62]. Исследуемые модельные растворы (рН 7.45) содержали, наряду с 0.4×10^{-5} или 2×10^{-5} моль/дм³ урана(VI), избыток смеси фоновых электролитов:

Ион	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-
C , ммоль/дм ³	1.1	2.8	3.0	0.76

В модельных растворах указанного состава, т.е. при одновременном присутствии в растворе ионов кальция, магния, уранила и бикарбонат- (карбонат-) ионов, уран(VI) присутство-

вал в виде гидрокарбонатных комплексов уранила $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, а также в виде комплексов $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ [14, 26, 32, 63].

Установлено (рис. 5, табл. 3), что и при извлечении урана из модельных растворов более высокие показатели динамики сорбции демонстрирует ФИБАН А-6, с помощью которого можно очистить 160 к.о. модельного раствора, содержащего 2×10^{-5} моль/дм³ урана. Количественные характеристики динамики сорбции урана из модельных растворов в большинстве случаев значительно лучше (рис. 1–7, табл. 1–4) по сравнению с аналогичными величинами, полученными ранее (рис. 1–3, табл. 1) при изучении сорбции урана из карбонатных растворов такой же концентрации по урану.

Так, при использовании ФИБАН АК-22В для извлечения урана из модельных растворов максимальная сорбция, время, необходимое для полного насыщения ураном сорбента, а также время удерживания урана в фазе ионита в 2–3 раза выше, чем из карбонатных растворов, ресурс полиамфолита возрастает почти в 6 раз, а скорость сорбции – в 8 раз. При использовании ФИБАН А-6 перечисленные показатели сорбции возрастают более существенно – в 6–15 раз, а интервал времени, необходимый для проскока урана в фильтрат, ДОЕ и ресурс анионита – в 20 раз. Полученные результаты связаны, по-видимому, с меньшим (почти в 7 раз) содержанием гидрокарбонат-ионов в составе модельных растворов по сравнению с карбонатными растворами. В последнем случае гидрокарбонат-ионы, находящиеся в большом избытке, могут конкурировать с карбонатными комплексами уранила за функцио-

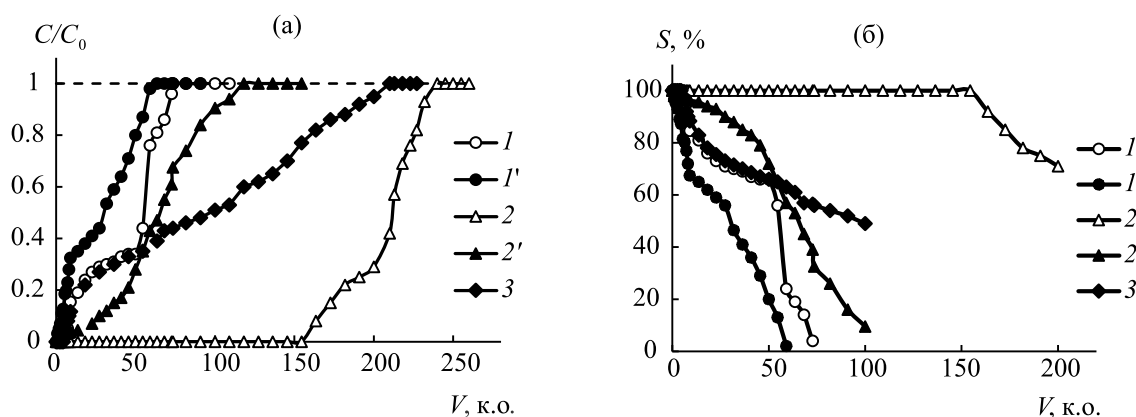


Рис. 5. Влияние объема пропущенного раствора (V) на величину C/C_0 (а) и степень (S) извлечения урана (б) исходными (1–3) и регенерированными (1', 2') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 3) из модельных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: 1, 2, 1', 2' – 2×10^{-5} ; 3 – 0.4×10^{-4} .

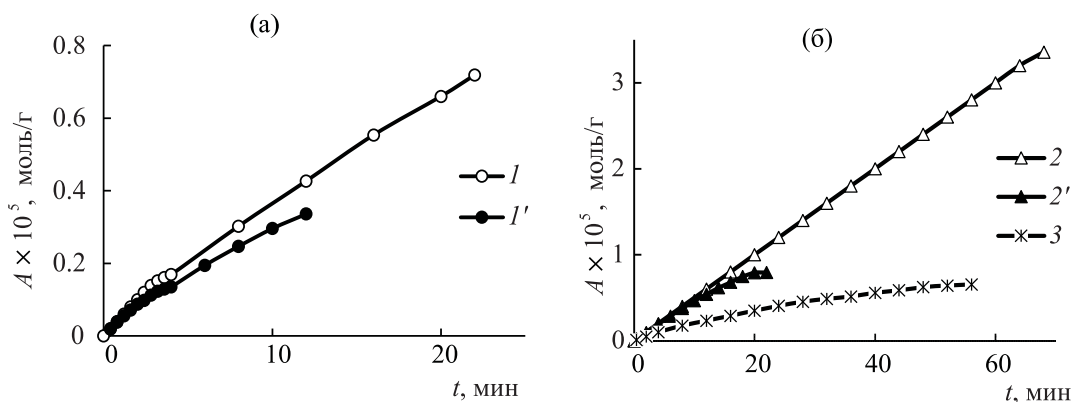


Рис. 6. Влияние времени (t) сорбции на величину удельной сорбции (A) урана(VI) исходными (1–3) и регенерированными (1', 2') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 3) из модельных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: 1, 2, 1', 2' – 2×10^{-5} ; 3 – 0.4×10^{-4} .

нальные группы ионитов [15, 17, 24, 34–36], а также смещать равновесие комплексообразования уранил- и карбонат-ионов в сторону образования четырехзарядных трикарбонатных комплексов уранила, взаимодействие которых с функциональными группами ионитов усложнено вследствие значительного размера и высокого заряда.

Волокнистый анионит ФИБАН А-6 был испытан также для извлечения урана из модельных растворов, содержащих 0.4×10^{-5} моль/дм³ урана (табл. 3). Полученные результаты хуже, чем при содержании урана в модельных растворах 2×10^{-5} моль/дм³, но, несмотря на это, вода может быть очищена от урана и в этом случае (рис. 5). Интересно отметить, что количественные характеристики динамики сорбции урана (кроме скорости сорбции) при извлечении урана из модельных растворов, содержащих

0.4×10^{-5} моль/дм³ урана, с помощью ФИБАН А-6 лучше, чем при извлечении урана из модельных растворов, содержащих 2×10^{-5} моль/дм³ урана, с помощью ФИБАН АК-22В. Указанный факт свидетельствует о чрезвычайно высокой сорбционной способности (табл. 3) волокнистого анионита ФИБАН А-6 по отношению к соединениям урана, присутствующим в разбавленных модельных растворах.

Для регенерации ионитов и десорбции урана в данной серии исследований использовали раствор 0.5 M HNO_3 . Выбор данного элюента был обусловлен необходимостью десорбции с поверхности полиамфолита ФИБАН АК-22В не только соединений урана, но и катионов кальция и магния для восстановления первоначальной формы сорбента. Этот же десорбент использовали и при изучении десорбции

Таблица 4. Количественные характеристики десорбции урана(VI) и регенерации волокнистых ионитов ФИБАН. $C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³

$S_{\text{дес}}, \%$	$V_{\text{элюента}}, \text{к.о.}$	$C(\text{U})$ в элюате $\times 10^5$, моль/дм ³	$C(\text{U})$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³
ФИБАН АК-22В			
84	12.7	0.3	243.6
100	13.6	<п.о.	
ФИБАН А-6			
98	18.1	0.1	630.5
100	19.0	<п.о.	

соединений урана(VI) с поверхности анионита ФИБАН А-6 для возможности сопоставления полученных результатов. Возможность применения 0.01–1 М HNO_3 для десорбции карбонатных комплексов уранила показана в работах [15, 20, 34, 35, 46]. Используемая в данной работе концентрация раствора азотной кислоты для десорбции (0.5 М) была выбрана на основании результатов предварительных исследований, согласно которым это наименьшая концентрация, обеспечивающая максимальную степень десорбции урана при минимальном объеме элюента.

Установлено, что путем пропускания через насыщенные ураном волокнистые иониты ФИБАН раствора данного элюента возможно восстановить их начальную форму и десорбировать уран с их поверхности. По данным выходных кривых десорбции (рис. 7) видно, что основное количество урана переходит в элюат при пропускании 4 к.о. элюента через урановую форму анионита ФИБАН А-6 и 6 к.о. элюента через урановую форму полиамфолита ФИБАН АК-22В. Существенным является тот факт, что концентрация урана в указанных порциях элюата превышает первоначальную в среднем в 300 раз (ФИБАН А-6) и 120 раз (ФИБАН АК-22В). Для регенерации полиамфолита ФИБАН АК-22В, достаточной для проведения следующего сорбционного цикла, требуется 12.7–13.6 к.о. десорбирующего раствора, а для регенерации анионита ФИБАН А-6 – 18–19 к.о. (табл. 4).

Изучение возможности повторного использования регенерированных волокнистых ионитов ФИБАН показало (рис. 5, табл. 3), что регенерированная форма ионитов теряет свою сорбционную способность относительно соединений урана, присутствующих в модельных растворах. Так, для ФИБАН

АК-22В ДОЕ снижается в 5 раз, максимальная сорбция и время удерживания урана в фазе сорбента – примерно в 2 раза, время, необходимое для полного насыщения ураном данного сорбента – менее, чем на 20%. При использовании ФИБАН А-6 указанные показатели снижаются еще существенно (табл. 3). В то же время скорость сорбции для обоих ионитов изменяется незначительно. Снижение сорбционной способности регенерированных волокнистых ионитов относительно урана, присутствующего в модельных растворах со значительным избытком фоновых электролитов, по-видимому, может быть связана с частичным блокированием функциональных анионообменных групп ионитов не полностью разрушившимися при регенерации кальций(магний)-уранилкарбонатными комплексами. Для доказательства сделанного предположения необходимо проведение дополнительных исследований. Кроме того, очевидно, следует оптимизировать условия использования регенерированной формы волокнистых ионитов в динамических условиях (загрузка

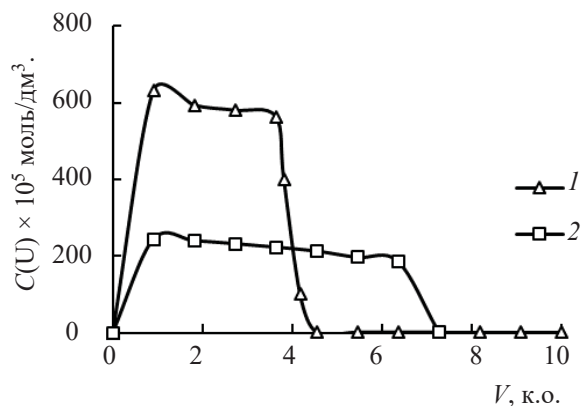


Рис. 7. Выходные кривые элюирования урана из фазы волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В (1) и ФИБАН А-6 (2) после сорбции из модельных растворов. $C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³.

колонки, скорость пропускания модельного раствора через колонку и пр.).

Таким образом, для извлечения карбонатных комплексов уранила из разбавленных растворов, содержащих 2×10^{-5} и 20×10^{-5} моль/дм³ урана, в динамических условиях наиболее целесообразно использовать волокнистый анионит ФИБАН А-6, поскольку в этом случае достигаются наиболее высокие количественные показатели сорбции и десорбции урана, а регенерированный анионит можно использовать многократно.

Волокнистый анионит ФИБАН А-6 может быть рекомендован также для очистки 160 к.о. модельных растворов, содержащих 2×10^{-5} моль/дм³, с последующей регенерацией анионита и десорбцией урана, сопровождающейся образованием более концентрированных (по сравнению с исходными) растворов, которые могут быть использованы в дальнейшем для рекуперации соединений урана(VI).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards C.R., Oliver A.J. // JOM. 2000. Vol. 52, N 9. P. 12–20.
2. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка уранового сырья / Под ред. Д.И. Скороварова. М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
3. Тананаев И.Г. Уран. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 92 с.
4. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. 407 с.
5. Гузев В.В. Основы технологии переработки ядерных сырьевых материалов. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 196 с.
6. Briner W. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. Vol. 7. P. 303–313.
7. Булдаков Л.А. Радиоактивные вещества и человек. М.: Энергоатомиздат, 1990. 186 с.
8. Акатов А., Коряковский Ю. Краткая энциклопедия урана. СПб.: Петерфонд, 2013. 114 с.
9. Guidelines for Drinking Water Quality. Recommendations. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2011. 564 p.
10. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 // режим доступа www.dioxin.ru/doc/gr
11. Hakonson-Hayes A.C., Fresquez P., Whicker F. // J. Environ. Radioact. 2002. Vol. 59. P. 29–40.
12. Журавлев В.Ф. Токсикология радиоактивных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 336 с.
13. Bjorklund G., Semenova Yu., Pivina L. et al. // Arch. Toxicol. 2020. Vol. 94, N 5. P. 1551–1560.
14. Gapel G. // Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health / Eds R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K.G. Heumann. Chichester, UK: Wiley, 2005. P. 509–563.
15. Saleh A. S., Lee J.-Y., Jo Y., Yun J.-I. // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 182. P. 63–69.
16. Железнов В.В., Майоров В.Ю., Полякова Н.В. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 530–534.
17. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85, N 6. P. 849–855.
18. Нуриев А.Н., Акперов Г.А., Мамедов Р.М. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 3. С. 256–258.
19. Стрелко В.В., Милютин В.В., Псарева Т.С. и др. // Пробл. безпеки атом. електростанцій і Чорнобиля. 2016. № 26. С. 96–102.
20. Kapnisti M., Noli F., Misaelides P. et al. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 342. P. 184–195.
21. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Гредина И.В., Мизина Л.В. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 6. С. 553–560.
22. Пишико Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 257–261.
23. Кулюхин С.А., Горбачева М.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 432–436.
24. Katsoyiannis I.A. // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 139, N 1. P. 31–37.
25. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 71–74.
26. Tran E.L., Deutsch N., Klein-BenDavid O., Weisbrod N. // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 643. P. 260–269.
27. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 223–226.
28. Yu H.W., Yang S.S., Ruan H.M. et al. // Appl. Clay Sci. 2015. Vol. 111. P. 67–75.
29. Jung H.B., Xu H., Roden E.E. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 102. P. 129–138.
30. Hou W., Lei Z., Hu E. et al. // Sci. Total Environ. 2020. P. 142716.

31. Папынов Е.К., Ткаченко И.А., Майоров В.Ю. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 27–34.
32. Singhal P., Vats B.G., Pulhani V. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. Vol. 90. P. 17–35.
33. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пишико Г.Н., Косорук А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 245–249.
34. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 154–155.
35. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–322.
36. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. et al. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131–132. P. 127–132.
37. Wen Z.Q., Huang K.H., Niu Y.Q. et al. // Colloids Surf. A. 2020. Vol. 585. P. 124021.
38. Ахунова А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2014. № 23 (49). С. 13–15.
39. Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Горцунова К.Р. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 35–38.
40. Рагимли М.А., Нуриев А.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15, № 4. С. 438–445.
41. Li Zh., Yu Zh., Wu Y. et al. // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 390. P. 124648.
42. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 175–179.
43. Gao Q., Hu J., Li R. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2016. Vol. 122. P. 1–8.
44. Zaganjari E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy. Paris: Books on Demand France, 2009. 200 p.
45. Shen L., Han X., Qiana J., Hua D. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 10791.
46. Bai J., Ma X., Gong C. et al. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 320. P. 114443.
47. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I. et al. // Springer Proceedings in Physics / Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Springer, 2018. Vol. 210. P. 3–15.
48. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu. et al. // Mater. Today: Proc. 2019. Vol. 6. P. 260–269.
49. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. // Appl. Nanosci. 2019. Vol. 9. N 5. P. 997–1004.
50. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials / Eds. Inamuddin, M. Luqman. Dordrecht: Springer, 2012. P. 299–371.
51. Soldatov V.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. P. 457–513.
52. Шункевич А.А., Грачек В.И., Уголев И.И., Матвейчук С.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 554–556.
53. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Вода: химия и экология. 2016. № 3. С. 53–59.
54. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. // Colloid J. 2017. Vol. 79, N 2. P. 270–277.
55. Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Вопр. химии и хим. технологии. 2019. № 5. С. 104–111.
56. Перлова О.В., Текменжи К.И., Перлова Н.О., Поликарпов О.П. // Вісн. ОНУ. Хімія. 2019. Т. 24, № 3 (71). С. 75–89.
57. Саввин С.Б. Арсенazo III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
58. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
59. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
60. Пироженко К.Ю. Дис. ... к.т.н. М.: МИСиС, 2016. 131 с.
61. Коломиец Д.Н., Трошкина И.Д., Шереметьев М.Ф., Коноплева Л.В. // ЖПХ. 2005. Т. 78, № 5. С. 736–740.
62. Jude E., Fratilla N. // 10 Int. Mineral Processing Congr., London, 1973: Proc. London, 1974. P. 707–715.
63. Grenthe I. Chemical Thermodynamics of Uranium. Paris: OECD, 2003. 715 p.