

# СОРБЦІЯ УРАНУ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ТА СИЛІКОФОСФАТУ ТИТАНУ

О.І. Закутевський, Т.С. Псарьова, В.В. Стрелко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 13, 03680, Київ-164; e-mail: psareva@ispe.kiev.ua*

*Досліджено сорбційні властивості аморфних сферично-гранульованих фосфатів (ФТ) і силікофосфатів (ФСТ) титану щодо U(VI) з ацетатних розчинів. Сорбцію урану в статичних умовах було досліджено як функцію рН, аніонного складу і концентрації урану у вихідних розчинах. Показано, що адсорбційна здатність комплексів залежить від стану і ступеня гідролізу уранілу. Виявлено кореляцію між величиною питомої поверхні, пористістю сорбентів і їхньою сорбційною ємністю.*

*The sorptive properties of amorphous sphere-granulated phosphates and phosphate-silicates of titanium to uranium(VI) from acetate solutions have been studied. The uranium uptake was explored as a function of pH, nature of anions, and uranium concentrations under static conditions. Adsorption properties of complex ions were shown to depend on the state and hydrolysis degree of uranyl in solutions. A correlation was elucidated between magnitude of specific surface area, porosity, and sorption capacity of inorganic sorbents.*

## Вступ

Уран є досить широко розповсюдженим у навколишньому середовищі елементом і в природних умовах здатний легко мігрувати, завдяки своїй схильності до гідролізу і комплексоутворенню у водних середовищах з багатьма органічними і неорганічними лігандами. Промислова діяльність людини також збільшила імовірність потрапляння ізотопів урану в зовнішнє середовище. У зв'язку з цим виникає необхідність у розробці більш ефективних засобів очищення від урану як питної води, так і різних технічних розчинів. Сорбційні методи є традиційно найбільш технологічними для видалення мікрокількостей забруднень і домішок.

Мета даної роботи полягає у вивченні сорбційних властивостей фосфатів і силікофосфатів титану стосовно урану(VI) і визначенні оптимального складу сорбента для вилучення урану з водних розчинів. Раніше сорбційна здатність порошкових форм таких сорбентів щодо ряду важких металів та радіонуклідів вже досліджувалася в роботі [1].

## Експериментальна частина

В роботі вивчалися сферично-гранульовані аморфні фосфати і силікофосфати титану, що синтезувались за оригінальним золь-гель методом [2]. Більшість із досліджених сорбентів синтезована з титанілхлориду і фосфорної кислоти марки "хч". Один із різновидів силікофосфату титану (ФСТ-5) синтезовано на основі титанілсульфату, одержаного з відходів виробництва титанових пігментів Сумського комбінату.

Дослідження проводили в статичних і динамічних умовах у водних розчинах ураніацетату  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , концентрація якого складала від  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  М. Величину рН робочих розчинів встановлювали в діапазоні 5,0-5,5 і підтримували протягом всього експерименту за допомогою 0,1 М розчинів HCl і NaOH, крім дослідів із з'ясування

впливу рН на сорбцію урану. Вимірювали рН на приладі ОР-208/1. Значення сорбційної ємності розраховували за зменшенням концентрації урану в розчині, яке визначали на спектрофотометрі СФ-46 з арсеназо III як індикатор [3]. Питома поверхня сорбентів і розподіл пор за об'ємом були визначені методом БЕТ. Сорбцію урану в динамічних умовах досліджували у колонці діаметром 8 мм на сорбенті ФТ-3. Висота шару сорбенту складала 36 мм, маса 1,257 г і швидкість пропускання розчину варіювалася в межах 80-100 см<sup>3</sup>/год.

## Результати та їхнє обговорення

З літератури відомо, що процес сорбції урану визначається природою, фізико-хімічними параметрами сорбента і властивостями розчину [4]. У табл. 1 наведені фізико-хімічні характеристики досліджуваних сорбентів. В залежності від співвідношення вихідних компонентів, ФТ і ФСТ мають різну пористість і питому поверхню, які значною мірою визначають їхню сорбційну ємність. Найбільшу сорбційну ємність з фосфатів титану мають ФТ-2 і ФТ-3, а з силікофосфатів - ФСТ-4 і ФСТ-5, що цілком узгоджується з величинами пористості і їхньої питомої поверхні.

**Таблиця 1.** Фізико-хімічні характеристики сорбентів для поглинання урану

Сорбент	Співвідношення		V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>s</sub> *, %	S, м <sup>2</sup> /г	Адсорбція, мг-екв/г	
	P:Ti	Ti:Si				UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
ФТ-1	1,25	-	0,52	20,1	230	1,46	1,22
ФТ-2	1,0	-	0,60	-	390	6,15	2,06
ФТ-3	0,8	-	0,71	31,1	360	7,34	2,50
ФТ-4	0,6	-	0,47	77,9	360	3,94	2,40
ФСТ-1	1,3	2,9	0,27	90,4	160	2,70	1,67
ФСТ-2	1,3	1,45	0,26	90,7	165	4,23	1,33
ФСТ-3	1,64	1,0	0,27	8,3	178	3,48	1,24
ФСТ-4	1,0	1,0	0,45	-	390	6,52	2,34
ФСТ-5	1,0	1,0	0,49	77,1	340	6,34	-

\* об'єм пор, діаметр яких менше за 6,0 нм.

Сорбція урану визначається також і властивостями розчинів, в яких іде процес сорбції. Відомо, що ураніл-іон має схильність до комплексоутворення і легко гідролізується. У ході досліджень процесів гідролізу і комплексоутворення уранілу різними авторами було доведено існування ураніл-іонів як у вільному стані, так і у вигляді моно- і поліядерних комплексних форм, що мають різний склад, заряд і розміри. Отже, процес сорбції може відбуватися в різних умовах [5], тому необхідно визначати оптимальні значення рН, при яких уран найбільш повно поглинається з розчинів даного складу і концентрації.

На рис. 1 представлені результати дослідження залежності сорбційної ємності ФТ і ФСТ від рН розчинів, що містять 2,1·10<sup>-5</sup> М ацетату уранілу. Сорбційна ємність ФТ-1 і ФСТ-4 досягає максимальної величини при рН=4 і зменшується при рН=5,5, а для ФТ-3 і ФСТ-3 максимальне значення величини сорбції відповідає рН=6,0, тобто уран вилучається у досить вузькій області рН. Це може бути пов'язано зі станом іонів уранілу в розчині, а саме при зміщенні рН у лужну область утворюються більші за розміром комплекси уранілу [6], що не можуть проникнути в найвузчі пори сорбента. При рН=6 комплексні форми уранілу частково блокують пори сорбента, заважаючи процесу переходу адсорбату з поверхні в об'єм пор (рис. 1). Сорбційна ємність зменшується для ФСТ-3 і ФТ-1 різко, а для ФСТ-4 - поволі, що відповідає фізико-хімічним параметрам цих сорбентів. Для

дослідження кінетики і механізму сорбції урану на ФТ і ФСТ була обрана робоча область рН=5,0-5,5, де спостерігається максимальна сорбція.

Розміри ураніл-іонів, комплексних і гідролітичних частинок уранілу, що можуть бути присутніми у розчині при значеннях рН від 3 до 6, не перевищують 1,5 нм [7]. Вміст пор діаметром до 6,0 нм більший у зразках ФТ-3, ФТ-4 і ФСТ-5 (табл. 1).

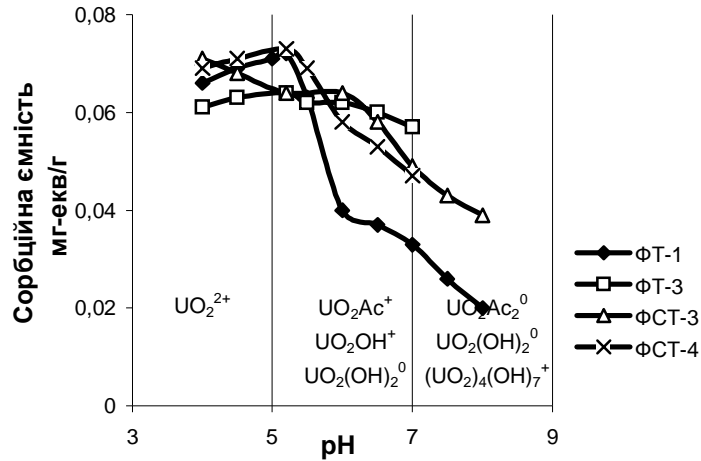


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності титанвмісних сорбентів від рН розчину ( $C_{\text{вих. } \text{UO}_2^{2+}} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).

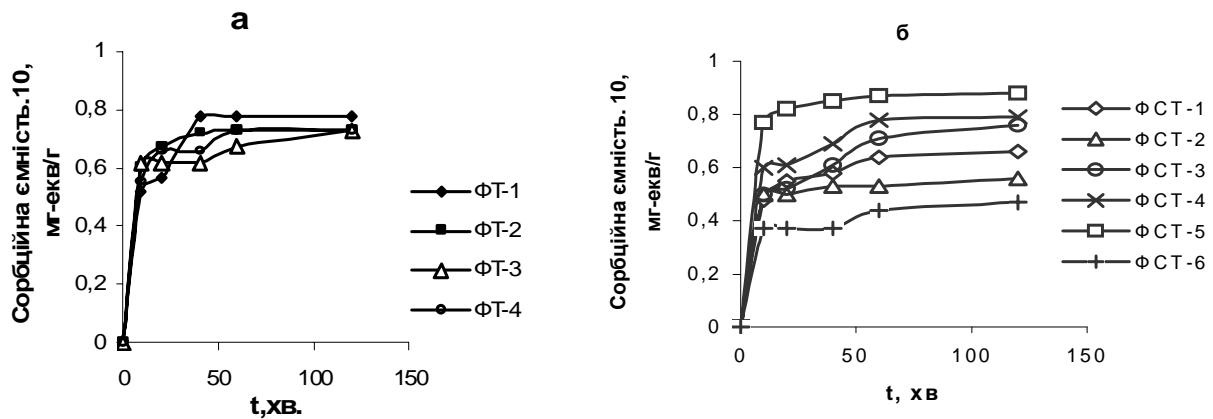


Рис. 2. Кінетичні залежності сорбції урану на ФТ(а) та ФСТ(б);  $C_{\text{вих. } (\text{UO}_2^{2+})} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $V = 50 \text{ мл}$ , співвідношення твердої фази і рідини 1:2000.

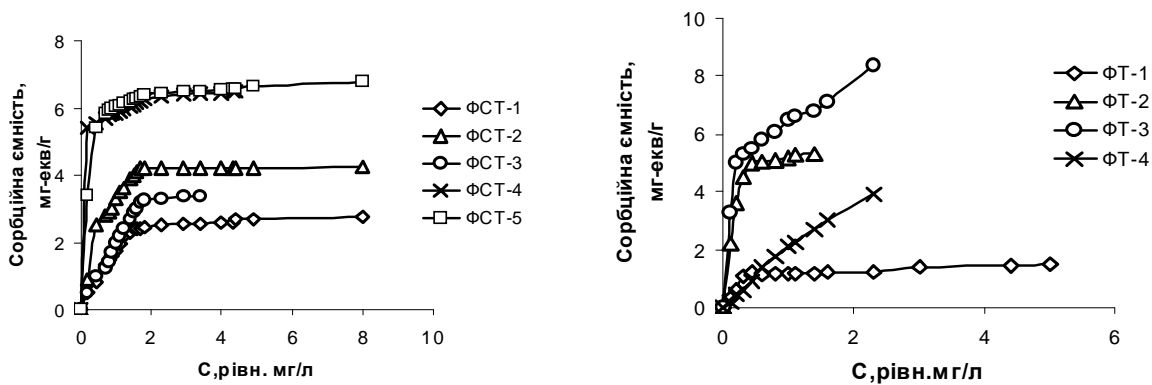


Рис. 3. Ізотерми сорбції урану титанвмісними сорбентами

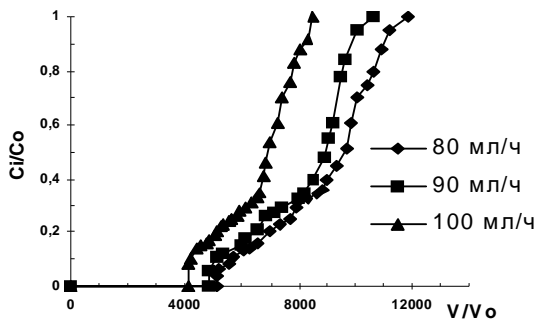
**Таблиця 2.** Вплив природи фонового електроліту на сорбційну ємність ФТ і ФСТ щодо урану

Розчин	А, мг-екв/г								
	ФТ-1	ФТ-2	ФТ-3	ФТ-4	ФСТ-1	ФСТ-2	ФСТ-3	ФСТ-4	ФСТ-5
Без фону	1.5	5.3	8.4	3.9	2.8	4.3	3.4	6.5	6.8
NaCl	1.1	4.5	5	1.0	2.1	3.7	1,8	4.6	4.75
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6	4.6	7.4	3.2	1.7	3.1	1.9	4.4	5.0

Порівняння цих даних з кінетичними кривими (рис. 2) та ізотермами сорбції (рис. 3) дозволяє зробити висновок про наявність кореляції між пористістю і швидкістю поглинання урану: зразки ФТ мають близькі значення  $V_s$  для пор розміром до 6 нм і кінетичні криві майже збігаються; для ФСТ більш пористими є зразки ФСТ-4 і ФСТ-5 і швидкість поглинання урану на них, особливо на ФСТ-5, вища. Аналогічна кореляція спостерігається між швидкістю сорбції, сорбційною ємністю і питомою поверхнею (табл. 1, рис. 2 і 3).

Порівняння ізотерм сорбції урану на ФТ і ФСТ показує, що максимальна сорбція спостерігається на зразках, одержаних при співвідношенні вихідних компонентів P:Ti=0,8-1,0 і Ti:Si=1,0 (табл. 1). Майже на всіх зразках сорбція іонів  $UO_2^{2+}$  вища, ніж  $Na^+$ . З цього випливає, що сорбція урану відбувається не лише за іонообмінним механізмом. Можна припустити, що має місце як ковалентний зв'язок уранілу чи його комплексів, у тому числі і полімерних, з активними функціональними групами поверхні, так і електростатична взаємодія сполук урану з зарядженою поверхнею сорбента [8]. Кінетичні криві та ізотерми сорбції урану мають велику крутизну початкової ділянки (рис. 2 і 3), що вказує на високу спорідненість ураніл-іонів до досліджених сорбентів.

У зв'язку з тим, що вилучення урану з реальних середовищ ускладнюється присутністю в них великої кількості інших іонів, нами досліджено вплив деяких аніонів на сорбцію уранілу зразками ФТ і ФСТ у розчинах в присутності солей NaCl і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у співвідношенні U:Na=1:100 (табл. 2). Додавання фонових електролітів у розчин ураніл-ацетату зменшує сорбцію урану і фосфатами, і силікофосфатами титану.



**Рис. 4.** Ізотерми сорбції урану сорбентом ФТ-3 у динамічному режимі ( $C=5$  мг/л).

Оскільки в реальних умовах очищення розчинів від радіонуклідів проводиться звичайно в установках колонного типу, нами досліджено сорбцію урану на зразку ФТ-3 у динамічних умовах. Уран добре поглинається цим сорбентом з розчину уранілацетату (рис. 4) і з'являється у фільтраті лише після проходження близько 4000 колонних об'ємів при швидкості розчину 100 см<sup>3</sup>/год. При зменшенні швидкості пропускання до 80 і 90 см<sup>3</sup>/год. це значення зростає до 5000-5500, а вирівнювання концентрацій на вході і виході колонки досягається повільніше, тобто швидкість потоку сильно впливає на процес

сорбції. Така залежність вказує на переважну гелеву дифузію. До того ж гранична сорбційна ємність складає лише 30, 39 і 42 % від відповідної величини, одержаної в статичних умовах.

## Висновки

Досліджено процес поглинання урану фосфатами і силікофосфатами титану з водних розчинів. Характер кінетичних кривих і ізотерм сорбції урану свідчить про високу спорідненість ураніл-іонів до одержаних сорбентів. Найбільша сорбційна ємність властива сорбенту ФТ-3 (7,34 мг-екв/г при рН 5,2). Виявлено кореляцію між величиною сорбційної ємності за ураном та питомою поверхнею і пористістю адсорбентів. Присутність інших аніонів впливає на сорбцію уранілу з водних розчинів.

Досліджено динаміку вилучення урану з розчинів ураніацетату на ФТ-3. Показано, що швидкість потоку розчину через сорбційну колонку істотно впливає на процес його очищення від урану.

## Література

1. Драницына Н.В. Егоров Ю.В., Василенко Л.В. Сорбционно-кинетические характеристики фосфата титана, полученного аппликационным синтезом // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1971 – Т. 7, № 9. – С.1543-1547.
2. Каніболоцький В.А., Журавльов І.З., Стрелко В.В., Мелешевич С.І. Спосіб одержання неорганічних фосфатвмісних іонітів. Пат. України № 42299А від 27.12.2000.
3. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. - 359с.
4. Парамонова В.И. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. I. Физико-химические основы метода исследования комплексообразования с помощью кривых поглощения // Журн. неорг. химии. – 1957. – Т. 2, № 3. - С.523-531.
5. Clifford D.A., Zhang Z. Ion Exchange Technology / Sengupta A.K. (Ed.). – Lancaster: Tech. Publ., 1995. – 385 p.
6. Липилина И.И. Уранил и его соединения. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - С.52-61.
7. Michard P., Guibal E., Vincent T., LeCloirec. Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects // Microporous Mater. - 1996.- N 5. - P.309-324.
8. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. - М.: Ин. лит., 1962. – 490 с.