

УДК 544.726:546.791.6.-381

*О.В. Перлова<sup>а</sup>, Е.И. Текменжи<sup>а</sup>, Н.А. Перлова<sup>а</sup>, А.П. Поликарпов<sup>б</sup>***ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА(VI) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ФИБАН В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**<sup>а</sup> Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, г. Одесса, Украина<sup>б</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Установлены некоторые закономерности сорбционного извлечения и концентрирования уранил-ионов из модельных нитратных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН К-1 (сульфокатионит) и ФИБАН АК-22В (амино-карбоксильный полиамфолит) в динамических условиях. Показано, что эффективное извлечение и концентрирование урана(VI) сочетается с высокой скоростью его сорбции. Рассчитаны количественные характеристики сорбции урана в динамических условиях (динамическая обменная емкость, полная динамическая обменная емкость, содержание урана в фазе сорбента, скорость сорбции). Установлено, что волокнистый катионит ФИБАН К-1 продемонстрировал лучшие показатели сорбции урана (VI) из нитратных растворов (максимальная сорбция 0,23–0,34 ммоль/г) и концентрирования этих растворов (в 100–115 раз), чем полиамфолит ФИБАН АК-22В (максимальная сорбция 0,011–0,014 ммоль/г, концентрирование в 2,5 раза). Показано, что увеличение в 10 раз скорости пропускания растворов через волокнистые иониты ФИБАН (от 2,5 до 25,0 см<sup>3</sup>/мин) приводит к незначительному ухудшению (примерно в 1,2–1,5 раза) сорбционных характеристик процесса. Экспериментально найдено, что начальная форма исследуемых волокнистых ионитов может быть восстановлена путем пропускания через уранильную форму ионитов 10 (ФИБАН К-1) или 16 (ФИБАН АК-22В) колоночных объемов 0,5 М раствора HNO<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** ионный обмен, катион уранила, волокнистые иониты, концентрирование растворов, регенерация ионитов.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-104-111

**Введение**

Одной из важнейших экологических проблем является загрязнение водоемов урансодержащими растворами, образующимися при эксплуатации предприятий ядерно-топливного цикла. Эта проблема актуальна для Украины, поскольку крайне необходимой является очистка и переработка «блочных» вод атомных электростанций, шахтных вод Восточного горно-обогатительного комбината, сточных вод, накопленных в хвостохранилищах [1]. Согласно стандартам Всемирной организации здравоохранения, ПДК урана(VI) в питьевой воде составляет 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. По данным Агентства по охране окружающей среды США допустимая концентрация урана в сточных водах предприятий атомной промышленности колеблется в пределах от

0,1 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Такие жесткие требования относительно качества воды, содержащей соединения урана(VI), обусловлены его химической токсичностью и радиоактивностью [2].

Сорбционный метод является одним из наиболее простых и распространенных для извлечения ценных и токсичных компонентов из разбавленных водных растворов. Важно учитывать, что осуществление сорбционного процесса сопровождается очисткой воды, а десорбционный – регенерацией сорбента и концентрированием растворов извлекаемых веществ. Актуальной задачей является поиск эффективных сорбционных материалов. Основные исследования направлены на синтез новых сорбентов, изучение их структурных, морфологических и функциональных свойств относительно урана

(VI) [3], а также на химическую модификацию известных сорбентов (природных материалов, ионообменных смол, неорганических сорбентов) с целью повышения скорости сорбции и селективности их действия, уменьшения дозы сорбентов, упрощения их регенерации и т.д. [4–6]. Перспективными сорбентами являются волокнистые иониты ФИБАН (разработка Института физико-органической химии НАН Беларуси). В частности, эти иониты можно использовать для извлечения из водных растворов катионов тяжелых металлов ( $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и др.) и радионуклидов [7]. По сравнению с гранулированными ионитами ионообменные волокна отличаются более высокой скоростью обмена и большей доступностью ионогенных групп для обменивающихся ионов [8]. Ранее [9,10] нами было показано, что волокнистые иониты ФИБАН с высокой скоростью извлекают соединения урана(VI) из водных растворов в статических условиях, причем при оптимальных условиях проведения процесса уран извлекается практически полностью. Однако известно [11], что на практике более целесообразно осуществлять сорбционный (ионообменный) процесс в динамических условиях.

Таким образом, целью работы является установление возможности и целесообразности использования волокнистых ионитов ФИБАН К-1 и АК-22В для извлечения и концентрирования соединений урана(VI) из нитратных водных растворов в динамических условиях.

#### **Методика эксперимента**

Сорбатами служили соединения урана(VI), присутствующие в растворах, содержащих 0,2 ммоль/дм<sup>3</sup> урана(VI) и 20 ммоль/дм<sup>3</sup>  $HNO_3$ . Значения pH растворов равнялись  $2,5 \pm 0,1$ . При данных условиях уран(VI) находился в растворах преимущественно в виде катионов  $UO_2^{2+}$  [12]. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что урансодержащие нитратные растворы образуются при переработке нетрадиционного урансодержащего сырья [13] и на отдельных стадиях получения урансодержащих концентратов, например, после экстракции осветленных растворов в азотнокислой среде [14]. Растворы сорбатов готовили из химически чистых реактивов  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $HNO_3$ .

В качестве сорбентов использовали волокнистые иониты ФИБАН различной природы – монофункциональный сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 (полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) 3,0 ммоль/г) и многофункциональный амфотерный ионит ФИБАН

АК-22В, содержащий карбоксильные группы (ПСОЕ 2,0–3,0 ммоль/г), первичные и вторичные аминогруппы (ПСОЕ 1,5–2,5 ммоль/г). Согласно данным [8], удельная поверхность ионитов составляла 0,3 м<sup>2</sup>/г, диаметр волокон колебался от 20 до 40 мкм. Полимерной основой катионита ФИБАН К-1 служило нетканное штапельное волокно, а полиамфолита ФИБАН АК-22В – полиакрилонитрильное волокно.

Сорбцию урана(VI) проводили в динамическом режиме при комнатной температуре в колонке диаметром 20 мм и высотой 200 мм. Масса воздушно-сухого сорбента составляла 1 г, высота фильтрующего слоя равнялась 35 мм, объем ионита в колонке составлял 11 см<sup>3</sup>. Высоту раствора над фильтрующим слоем поддерживали постоянной и равной 150 мм. Опыты проводили при объемных скоростях пропускания урансодержащего раствора через колонку 2,5 и 25 см<sup>3</sup>/мин, что соответствовало линейной скорости 0,5 и 5 м/ч. Во время пропускания урансодержащего раствора через колонку, заполненную определенным ионитом, отбирали пробы объемом 10 см<sup>3</sup> и определяли в них содержание урана(VI) фотометрическим методом (фотокolorиметр КФК-2МП) по стандартной методике, аналогичной описанной в работе [6], с использованием в качестве реагента арсеназо III при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Полученные данные использовали для построения выходных кривых сорбции урана.

Для характеристики сорбционного процесса использовали величины [11]:

– динамической обменной емкости (ДОЕ, ммоль/г) ионитов:

$$ДОЕ = V_{\phi} \cdot C \cdot 1000 / m, \quad (1)$$

где  $V_{\phi}$  – общий объем раствора, пропущенный через ионит до появления ионов рабочего раствора в фильтрате, дм<sup>3</sup>;  $m$  – навеска сорбента, г;  $C$  – концентрация рабочего раствора, ммоль/дм<sup>3</sup>;

– полной динамической обменной емкости (ПДОЕ, ммоль/г) ионитов:

$$ПДОЕ = (V'_{\phi} \cdot C - V_n \cdot C_n) \cdot 1000 / m, \quad (2)$$

где  $V'_{\phi}$  – общий объем раствора, пропущенный через ионит до выравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора, дм<sup>3</sup>;  $V_n$  – объем порции фильтрата после появления ионов рабочего раствора (проскока), дм<sup>3</sup>;  $C_n$  – концентрация раствора в порции фильтрата после про-

скока, моль/дм<sup>3</sup>;

– удельной сорбции урана (А, ммоль/г):

$$A = (C_0 - C) \cdot V \cdot 1000 / m, \quad (3)$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) урана в растворе, соответственно, до сорбции и после пропускания определенного объема  $V$  (дм<sup>3</sup>) раствора через колонку.

Скорость сорбции  $\Gamma = dA/dt$  (моль/(г·мин)) находили путем математической обработки прямолинейного участка зависимости удельной сорбции урана от времени.

Для проведения регенерации исследуемых ионитов использовали образцы сорбентов после сорбции урана(VI), промытые дистиллированной водой и высушенные на воздухе до постоянной массы. Десорбцию проводили в динамическом режиме при комнатной температуре 0,5 М раствором HNO<sub>3</sub>. После пропускания раствора элюента со скоростью 25 см<sup>3</sup>/мин (5 м/ч) через колонку, заполненную урановой формой определенного сорбента, отбирали пробы элюата объемом 10 см<sup>3</sup> и определяли в них содержание урана(VI) по методике, описанной в [6]. Десорбцию урана оценивали по концентрации урана в элюате и степени десорбции урана  $S_{\text{дес}}$  (%):

$$S_{\text{дес}} = (C_0 - C_{\text{эл.}}) \cdot 100 / C_0, \quad (4)$$

где  $C_{\text{эл.}}$  – концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) урана в элюате после пропускания определенного объема элюента через колонку.

При повторном использовании регенерированный сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали на воздухе до постоянной массы, помещали в колонку и проводили сорбцию в динамическом

режиме при объемной скорости пропускания раствора через колонку 25 см<sup>3</sup>/мин.

Значения рН растворов измеряли с помощью иономера универсального рН-150 МИ со стеклянным электродом.

#### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали (рис. 1, 2, табл. 1), что волокнистые иониты ФИБАН К-1 и АК-22В можно использовать для извлечения уранил-ионов из нитратных растворов в динамическом режиме. Установлено, что сульфокатионит ФИБАН К-1 наиболее целесообразно использовать для извлечения урана. В этом случае были обнаружены максимальные значения ДОЕ, ПДОЕ, содержания урана в фазе сорбента ( $A_{\text{max}}$ ) и времени удерживания урана в фазе сорбента ( $t$ ) (табл. 1). Полиамфолит ФИБАН АК-22В продемонстрировал меньшую сорбционную способность относительно урана (рис. 1, 2, табл. 1).

Значительное отличие в сорбционной способности исследуемых волокнистых ионитов ФИБАН относительно уранил-ионов обусловлено различными кислотными свойствами функциональных катионообменных групп, входящих в состав ионитов. Сильнокислотные сульфогруппы, входящие в состав ФИБАН К-1, обуславливают более высокую сорбционную способность этого ионита по сравнению с полиамфолитом ФИБАН АК-22В, содержащим слабокислотные карбоксильные группы. Кроме того, ПСОЕ ФИБАН АК-22В по карбоксильным группам несколько ниже, чем ФИБАН К-1 по сульфогруппам [7,8]. Учитывая наличие в составе ФИБАН АК-22В слабокислотных карбоксильных групп, можно предположить, что для повышения его сорбционных характеристик необходимо оптимизировать рН урансодержащих растворов.

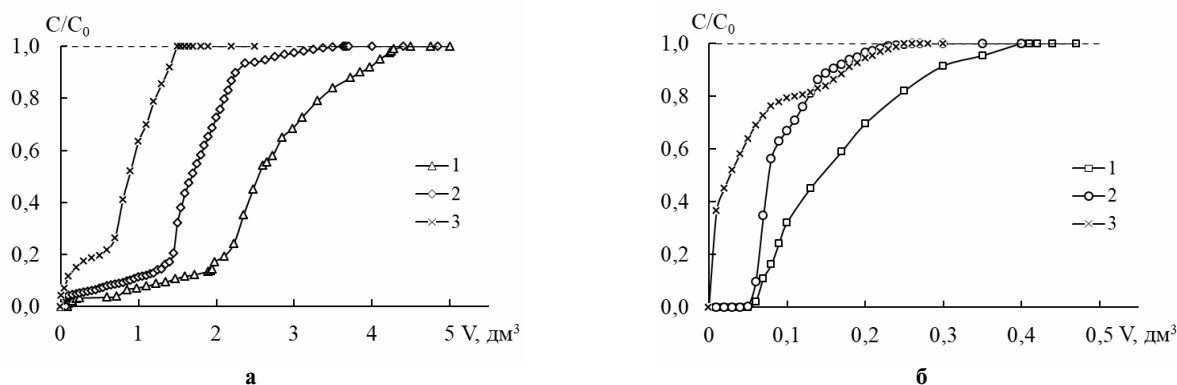


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана(VI) из нитратных растворов исходными 1, 2 и регенерированными 3 волокнистыми ионитами: а – ФИБАН К-1; б – ФИБАН АК-22В. Объемная скорость пропускания раствора через ионит, см<sup>3</sup>/мин: 1 – 2,5; 2, 3 – 25

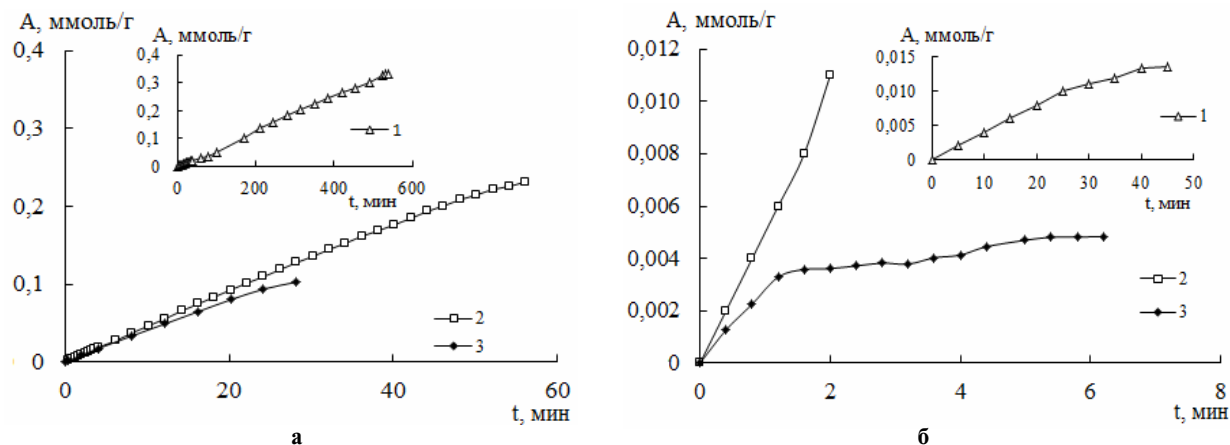


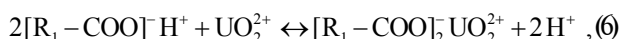
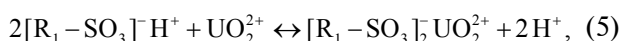
Рис. 2. Зависимость величины удельной сорбции урана(VI) из нитратных растворов исходными 1, 2 и регенерированными 3 волокнистыми ионитами: а – ФИБАН К-1; б – ФИБАН АК-22В от времени сорбции. Объемная скорость пропускания раствора через ионит, см<sup>3</sup>/мин: 1 – 2,5, 2, 3 – 25

Таблица 1

**Количественные характеристики сорбции урана(VI) из нитратных растворов исходными волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях**

Объемная скорость пропускания раствора через ионит									
2,5 см <sup>3</sup> /мин					25 см <sup>3</sup> /мин				
ДОЕ	ПДОЕ	A <sub>max</sub>	t, мин	г·10 <sup>3</sup> , ммоль/(г·мин)	ДОЕ	ПДОЕ	A <sub>max</sub>	t, мин	г·10 <sup>3</sup> , ммоль/(г·мин)
ммоль/г					ммоль/г				
ФИБАН К-1									
0,020	0,085	0,339	553	0,6	0,040	0,074	0,232	56,2	4,3
ФИБАН АК-22В									
0,016	0,078	0,014	45	0,3	0,010	0,054	0,011	2,4	5,5

Поскольку уран(VI) присутствует в нитратных растворах преимущественно в виде катионов уранила, их сорбция волокнистыми ионитами ФИБАН протекает по катионообменному механизму [9]:



где R<sub>1</sub> – полимерная матрица ионита.

При использовании для извлечения урана полиамфолита ФИБАН АК-22В взаимодействие сорбата с сорбентом, по-видимому, может осуществляться также [15] за счет образования водородных связей между протонированными аминогруппами полиамфолита и атомами кислорода уранильной группы.

Целесообразность проведения исследований, направленных на изучение скорости пропускания раствора сорбата через ионит обусловлена тем, что данный параметр является одним из основных факторов, влияющих на количественные характеристики сорбционного процес-

са при извлечении ценных компонентов растворов в динамических условиях [11]. При использовании гранульных ионитов объемная скорость обычно не превышает 2–6 см<sup>3</sup>/мин, причем при ее увеличении количественные показатели сорбции существенно ухудшаются. Известно [5], что чем в меньшей степени выражено это снижение для определенного сорбента, тем эффективнее данный сорбент. Установлено (рис. 1, 2, табл. 1), что увеличение в 10 раз скорости пропускания растворов через волокнистые иониты ФИБАН приводит к незначительному ухудшению (в ~1,2–1,5 раза) сорбционных характеристик процесса, что свидетельствует о целесообразности применения волокнистых ионитов ФИБАН для извлечения урана в динамических условиях.

Из рис. 2 видно, что для большинства изученных систем зависимость количества сорбированного урана от времени сорбции в области рабочей емкости сорбентов представляет собой прямолинейную зависимость, что позволило рассчитать скорость сорбционного процесса (табл. 1). Из табл. 1 видно, что возрастание ско-

рости пропускания урансодержащих растворов через иониты сопровождается увеличением скорости сорбции урана, что связано, очевидно, с уменьшением толщины гидродинамически неподвижного слоя на границе раздела фаз «ионит–раствор». Интересно отметить, что в зависимости от скорости пропускания раствора сорбата через иониты наблюдается различное соотношение скоростей сорбционного процесса для исследуемых систем. Так, при пропускании урансодержащего раствора со скоростью  $2,5 \text{ см}^3/\text{мин}$  ФИБАН К-1 демонстрирует вдвое большую скорость сорбции, чем ФИБАН АК-22В. Напротив, при повышенной скорости пропускания раствора через ФИБАН АК-22В уран сорбируется несколько быстрее, чем при использовании ФИБАН К-1. Полученные результаты связаны, вероятно, с различной структурой матрицы сорбентов, различной локализацией на ее поверхности функциональных групп и необходимостью соответствующей ориентации уранилионов.

Изучение десорбции урана(VI) из фазы ионитов показало (рис. 3), что отработанные ионообменники могут быть регенерированы и переведены в начальную форму путем пропускания через них  $0,5 \text{ М}$  растворов  $\text{HNO}_3$ , при этом в большей или меньшей степени происходит концентрирование урансодержащих растворов (рис. 3, табл. 2).

При десорбции урана из отработанного катионита ФИБАН К-1 содержание урана(VI) в первых 6–7 пробах ( $60\text{--}70 \text{ см}^3$ ) элюата значительно (в  $100\text{--}115$  раз) превышает его начальную концентрацию в растворе (рис. 3), что указывает на концентрирование нитратных растворов урана катионитом ФИБАН К-1. При десорбции урана из фазы полиамфолита ФИБАН АК-

22В также наблюдается концентрирование урансодержащих растворов, но в значительно меньшей степени (в 2,5 раза). В последующих пробах элюатов концентрация урана(VI) резко падает, а при определенном для каждой исследуемой системы объеме – даже ниже предела обнаружения урана(VI), что свидетельствует о регенерации исходной формы ионитов. Количественно рациональность использования того или иного раствора элюента выражается абсолютным объемом элюента, при пропускании которого наблюдается количественная десорбция сорбата, а также условным колоночным объемом (удельным объемом) – отношением объема элюента к объему ионита в колонке. Известно [11], что чем меньше указанные выше объемы, использованные для восстановления исходной формы ионита, тем легче регенерируется ионит, а использование элюента является более целесообразным.

Анализ полученных результатов (табл. 2) показал, что наиболее просто регенерируется уранильная форма катионита ФИБАН К-1. В этом случае для десорбции урана на  $98\text{--}100\%$  через отработанный катионит необходимо пропустить 9–10 колоночных объемов  $0,5 \text{ М}$  раствора азотной кислоты. Для регенерации полиамфолита ФИБАН АК-22В необходимо затратить несколько большее количество данного элюента ( $15,5\text{--}16,4$  колоночных объемов). Полученные результаты можно объяснить тем, что в случае исследуемых волокнистых ионитов десорбируются катионы уранила, ионообменно сорбированные сильнокислотными функциональными группами ФИБАН К-1 и слабокислотными карбоксильными группами ФИБАН АК-22В. Однако в последнем случае, вероятно, образуются также недиссоциированные ионные пары

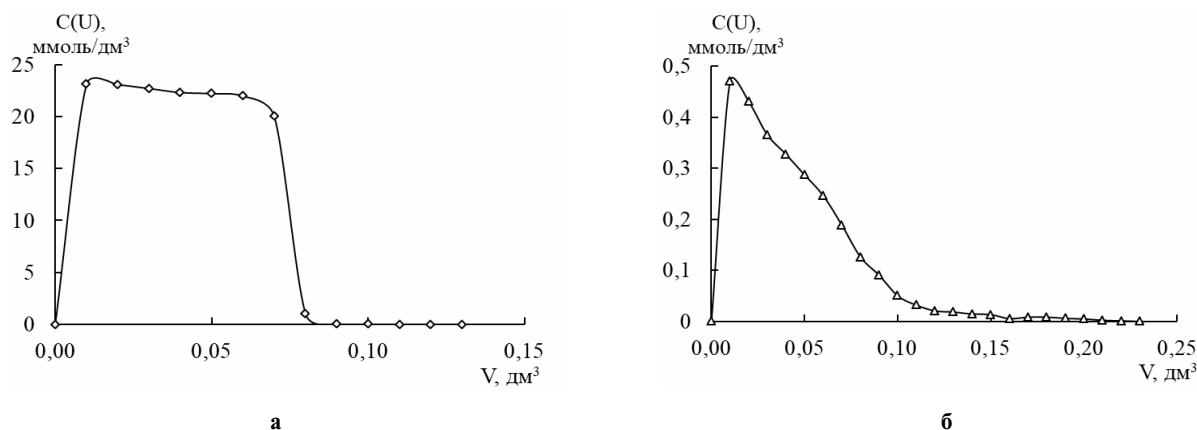


Рис. 3. Выходные кривые элюирования урана  $0,5 \text{ М}$  раствором  $\text{HNO}_3$  из урановой формы волокнистых ионитов: а – ФИБАН К-1; б – ФИБАН АК-22В

Таблица 2

**Количественные характеристики регенерации волокнистых ионитов ФИБАН и концентрирования урансодержащих растворов ( $C_0(U)=0,2$  ммоль/дм<sup>3</sup>)**

$S_{\text{дес.}}, \%$	Объем элюента, см <sup>3</sup>	Количество колоночных объемов	$C(U)$ в элюате, ммоль/дм <sup>3</sup>	$C(U)$ в первой пробе элюата, ммоль/дм <sup>3</sup>
ФИБАН К-1				
97	100	9,1	0,006	23,07
100	110	10,0	<п.о.*	
ФИБАН АК-22В				
98	170	15,5	0,004	0,52
100	180	16,4	<п.о.*	

Примечание: \* – п.о. – предел обнаружения урана.

«слабокислотная карбоксильная группа—уранил-ион», которые регенерируются сложнее, поэтому требуется больший объем элюента.

Для оценки возможности повторного использования регенерированных волокнистых ионитов ФИБАН при извлечении урана(VI) в динамических условиях было проведено 2 цикла сорбции-регенерации ионитами ФИБАН К-1 и ФИБАН АК-22В из нитратных растворов. Установлено (рис. 1, 2, табл. 3), что при использовании для сорбционного извлечения регенерированных ионитов наблюдается снижение количественных характеристик сорбции урана(VI) из нитратных растворов в динамических условиях, которое в большей степени выражено для ФИБАН АК-22В. Зависимость количества урана, сорбированного регенерированным полиамфолитом ФИБАН АК-22В, от времени контакта фаз состоит из двух прямолинейных участков (рис. 2), что свидетельствует об изменении скорости сорбционного процесса (табл. 3). Скорость сорбции в данном случае максимальна при пропускании первых порций нитратного раствора урана(VI) через регенерированный ФИБАН АК-22В (рис. 2, табл. 3). При дальнейшем проведении процесса (большем времени контакта фаз) сорбция урана данным ионитом протекает намного медленнее (соответствующее значение скорости сорбции приведено в скобках в табл. 3).

Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск условий осуществления сорбционного извлечения урана(VI) регенерированными волокнистыми ионитами в динамических условиях без существенного снижения их сорбционной способности относительно соединений урана(VI). Эта задача является особенно актуальной, поскольку именно возможность многократного использования сорбентов обуславливает экономическую целесообраз-

ность практического осуществления сорбционного процесса.

Таблица 3

**Количественные характеристики сорбции урана (VI) из нитратных растворов регенерированными волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях (объемная скорость пропускания раствора 25 см<sup>3</sup>/мин)**

Ионит	ДОЕ	ПДОЕ	$A_{\text{max}}$	t, мин	$r \cdot 10^3$ , ммоль/(г·мин)
	ммоль/г				
ФИБАН К-1	0,016	0,030	0,103	28,2	3,7
ФИБАН АК-22В	0,002	0,016	0,005	6,2	2,5 (0,3)

**Выводы**

Установлено, что при помощи волокнистых ионитов ФИБАН К-1 и АК-22В возможно осуществление эффективного извлечения и концентрирования урана(VI) из нитратных растворов в динамическом режиме при значительной скорости пропускания раствора через ионит (соответственно, высокой скорости сорбции урана(VI)) при сохранении высокой сорбционной способности этих ионитов относительно соединений урана(VI). Природа функциональных групп, входящих в состав ионитов, значительно влияет на сорбционное поведение исследуемых сорбентов относительно уранил-ионов. Лучшие показатели сорбции урана(VI) и нитратных растворов в динамических условиях продемонстрировал волокнистый катионит ФИБАН К-1.

Показано, что увеличение в 10 раз скорости пропускания растворов через волокнистые иониты ФИБАН приводит к незначительному ухудшению (примерно в 1,2–1,5 раза) сорбционных характеристик процесса, что свидетельствует о целесообразности применения волокнистых ионитов ФИБАН для извлечения урана

в динамических условиях.

Установлено, что десорбция урана(VI) 0,5 М раствором  $\text{HNO}_3$  из фазы катионита ФИБАН К-1, насыщенного ураном(VI), позволяет достичь высокой степени концентрирования растворов урана(VI) (в 100–115 раз) и осуществить полную регенерацию ионита при достаточно небольшом расходе раствора элюента (10 колоночных объемов). При использовании волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В наблюдается концентрирование растворов в 2,5 раза, а для его регенерации необходимо затратить 16 колоночных объемов 0,5 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Для уменьшения объемов растворов элюатов, облегчения их дальнейшей переработки с целью извлечения ценного компонента и получения товарной продукции, очевидно, следует оптимизировать концентрацию элюента, что будет заданием дальнейших исследований по этой тематике.

Кроме того, необходимо оптимизировать условия сорбции урана(VI) из нитратных растворов в динамическом режиме волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В, который с экономической точки зрения целесообразнее использовать, чем ФИБАН К-1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості* / Б.Ю. Корнілович, О.Г. Сорокін, В.М. Павленко, Ю.І. Кошик. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
2. *Briner W.* The toxicity of depleted uranium // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2010. – Vol.7. – No. 1. – P.303-313.
3. *Selective adsorption of uranium(VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution* / Wang F., Liu Q., Li R., Li Z., Zhang H., Liu L., Wang J. // *Colloids Surf. A.* – 2016. – Vol.490. – P.215-221.
4. *Batch and column studies on uranium adsorption by Amberlite XAD-4 modified with nano-manganese dioxide* / Zidan W.I., Abo-Aly M.M., Elhefnawy O.A., Bakier E. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol.304. – No. 2. – P.645-653.
5. *Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations* / Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. // *Desalination and Water Treatment.* – 2017. – Vol.69. – P.142-152.
6. *Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds* / Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. // *Springer Proceedings in Physics.* – 2018. – Vol.210. – P.3-15.
7. *Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Orlovskaya L.A.* Sorption of bivalent ions by a fibrous chelating ion exchanger and the structure of sorption complexes // *React. Funct. Polym.* – 2011. – Vol.71. – No. 1. – P.49-61.
8. *Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.* Fibrous ion exchangers // *Ion exchange technology I: theory and materials* / Eds. Inamuddin and M. Luqman. – Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer Science+Business Media, 2012. – P.299-371.
9. *Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред* / Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // *Вода: химия и экология.* – 2016. – № 3. – С.53-59.
10. *Sorption of uranium(VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions* / Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. // *Colloid J.* – 2017. – Vol.79. – No. 2. – P.270-277.
11.  *Helfferich F.* Ion exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
12. *Перлова О.В., Ширькалова А.А.* Флотоэкстракционное выделение урана (VI) с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в уайт-спирите // *Химия и технология воды.* – 2008. – Т.30. – № 4. – С.385-400.
13. *Gupta C., Singh H.* Uranium resource processing: secondary resources. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2003. – 522 p.
14. *Edwards C.R., Oliver A.J.* Uranium processing: a review of current methods and technology // *JOM.* – 2000. – Vol.52. – No. 9. – P.12-20.
15. *Перлова О.В., Ширькалова А.А., Менчук В.В.* Адсорбция хлоридов аммония свежеосажденным гидроксидом уранила // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2004. – № 3. – С.140-144.

Поступила в редакцию 08.05.2019

## ВИЛУЧЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ СПОЛУК УРАНУ(VI) З НІТРАТНИХ РОЗЧИНІВ ВОЛОКНИСТИМИ ІОНІТАМИ ФІБАН В ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

*О.В. Перлова, К.І. Текменжи, Н.О. Перлова, О.П. Полікарпов*

Встановлено деякі закономірності сорбційного вилучення та концентрування ураніл-іонів з модельних розчинів, що містили нітратну кислоту, волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (сульфокатіоніт) та ФІБАН АК-22В (аміно-карбоксільний поліамфоліт) у динамічних умовах. Показано, що ефективно вилучення та концентрування Урану(VI) поєднується з високою швидкістю його сорбції. Розраховано кількісні характеристики сорбції урану в динамічних умовах (динамічна обмінна ємність, повна динамічна обмінна ємність, вміст Урану в фазі сорбенту, швидкість сорбції). Встановлено, що волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 виявив найкращі показники сорбції Урану(VI) з нітратних розчинів (максимальна сорбція 0,23–0,34 ммоль/г) та концентрування цих розчинів (у 100–115 разів),

ніж поліамфоліт ФІБАН АС-22-В (максимальна сорбція 0,011–0,014 ммоль/г, концентрування в 2,5 рази). Показано, що збільшення в 10 разів швидкості пропускання розчинів через волокнисті іоніти ФІБАН (від 2,5 до 25,0 см<sup>3</sup>/хв) призводить до несуттєвого погіршення (приблизно в 1,2–1,5 рази) сорбційних характеристик процесу. Експериментально знайдено, що початкова форма досліджуваних волокнистих іонітів може бути відновлена шляхом пропускання через уранільну форму іонітів 10 (ФІБАН К-1) або 16 (ФІБАН АС-22В) колонкових об'ємів 0,5 М розчину HNO<sub>3</sub>.

**Ключові слова:** іонний обмін; катіон уранілу; волокнисті іоніти; концентрування розчинів; регенерація іонітів.

#### RECOVERY AND CONCENTRATION OF URANIUM(VI) COMPOUNDS FROM NITRATE SOLUTIONS BY FIBAN FIBROUS ION EXCHANGERS UNDER DYNAMIC CONDITIONS

O.V. Perlova <sup>a,\*</sup>, E.I. Tekmenzi <sup>a</sup>, N.A. Perlova <sup>a</sup>, A.P. Polikarpov <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

\* e-mail: olga\_perlova@onu.edu.ua

Some characteristics of sorption recovery and concentration of uranyl ions from model nitrate solutions by fibrous ion exchangers FIBAN C-1 (a cation exchanger) and FIBAN AC-22V (an amino-carboxyl polyampholyte) under dynamic conditions were established. It was shown that effective recovery and concentration of uranium(VI) is combined with a high rate of uranium sorption. Quantitative characteristics of uranium sorption under dynamic conditions (dynamic exchange capacity, total dynamic exchange capacity, uranium content in the phase of the sorbent and sorption rate) were calculated. It was established that the fibrous cation exchanger FIBAN C-1 manifested better uranium(VI) sorption properties from model nitrate solutions (maximum sorption is equal to 0.23–0.34 mmol·g<sup>-1</sup>) and concentration of these solutions (100–115 times) than polyampholyte FIBAN AC-22V (maximum sorption is equal to 0.011–0.014 mmol·g<sup>-1</sup>, concentration is only 2.5 times). It was shown that a 10-fold increase in the rate of solutions transmission through FIBAN fibrous ion exchangers (from 2.5 to 25.0 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) resulted in an insignificant degradation (~1.2–1.5 times) of the characteristics of sorption process. It was experimentally found that the initial form of the fibrous ion exchangers can be fully restored by passing of 10 and 16 column volumes of a 0.5 M HNO<sub>3</sub> solution through the ion exchangers FIBAN C-1 and FIBAN AC-22V (in uranyl form), respectively.

**Keywords:** ion exchange; uranyl cation; fibrous ion exchangers; solutions concentration; regeneration of ion exchangers.

#### REFERENCES

- Kornilovych B.Yu., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.I., *Pryrodookhoronni tekhnologii v uranovydobuvnii ta pererobnii promyslovosti* [Environmental technologies in the uranium mining and processing industries]. Libra Publishers, Kyiv, 2011. 156 p. (in Ukrainian).
- Briner W. The toxicity of depleted uranium. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, vol. 7, pp. 303-313.
- Wang F., Liu Q., Li R., Li Z., Zhang H., Liu L., Wang J. Selective adsorption of uranium(VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, vol. 490, pp. 215-221.
- Zidan W.I., Abo-Aly M.M., Elhefnawy O.A., Bakier E. Batch and column studies on uranium adsorption by Amberlite XAD-4 modified with nano-manganese dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, vol. 304, pp. 645-653.
- Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.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 and Water Treatment*, 2017, vol. 69, pp. 142-152.
- 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. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds.) *Nanooptics, nanophotonics, nanostructures, and their applications*. NANO 2017. *Springer Proceedings in Physics*, 2018, vol. 210, pp. 3-15.
- Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Orlovskaya L.A. Sorption of bivalent ions by a fibrous chelating ion exchanger and the structure of sorption complexes. *Reactive and Functional Polymers*, 2011, vol. 71, pp. 49-61.
- Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous ion exchangers. In: *Ion exchange technology I: Theory and material*. Inamuddin, M. Luqman (eds.). Springer Science+Business Media, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2012, pp. 299-371.
- Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Polikarpov A.P. Sorbttsiya soedinenii urana (VI) voloknistym kationitom FIBAN K-1 iz kislykh sred [Sorption of uranium (VI) compounds by the fibrous cation exchanger FIBAN C-1 from acidic media]. *Voda: Khimiya i Ekologiya*, 2016, no. 3, pp. 53-59. (in Russian).
- 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 Journal*, 2017, vol. 79, pp. 270-277.
- Helfferich F., *Ion exchange*. Dover, New York, 1995. 836 p.
- Perlova O.V., Shirykalova A.A. Flotoekstraktsionnoe vydelenie urana (VI) s pomoshch'yu tonkoemul'girovannykh rastvorov trialkilamina v uait-spirite [Flotation extraction of uranium (VI) using of trialkylamine in white spirit thin emulsified solutions]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2008, vol. 30, no. 4, pp. 385-400. (in Russian).
- Gupta C., Singh H., *Uranium resource processing: secondary resources*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003. 522 p.
- Edwards C.R., Oliver A.J. Uranium processing: a review of current methods and technology. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2000, vol. 52, pp. 12-20.
- Perlova O.V., Shirykalova A.A., Menchuk V.V. Adsorbtsiya khloridov alkilammoniya svezheosozhdennym gidroksidom uranila [Alkylammonium chloride adsorption by freshly precipitated uranyl hydroxide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2004, no. 3, pp. 140-144. (in Russian).