



УДК541.183

Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленимином, из карбонатсодержащих растворов и расчет динамики сорбции

Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 20.03.2014 г.

Аннотация

Экспериментально изучена сорбция урана на клиноптилолитах, модифицированных полиэтиленимином, из различных карбонатсодержащих растворов. Были найдены интервалы значений pH и концентраций солевого фона по NaCl, обеспечивающие максимальную сорбцию урана. Для двух различных растворов проведен расчет динамики сорбции урана при внешнедиффузионной кинетике сорбции и прямоугольной и линейной изотермам. Изучена динамика десорбции урана раствором 0,5 N HCl, степень концентрирования урана в максимуме десорбционной кривой составила $5 \cdot 10^3$.

Ключевые слова: клиноптилолит, модифицированный полиэтиленимином, сорбция, уран, карбонатсодержащие растворы, расчет динамики сорбции.

The uranium sorption on PEI-CLT sorbents was studied experimentally from different carbonate-containing waters. The ranges of pH values and concentrations of NaCl were established for realizing maximum uranium sorption capacity. The mathematical model with film-diffusion kinetic was chosen for calculation the dynamic uranium sorption from surface water and from 0,5 N NaCl solution. The dynamic desorption of uranium from sorbent with 0,5 N HCl solution was carried out. The degree of concentration uranium in maximum of curve was $5 \cdot 10^3$.

Keywords: clinoptilolite, modified by polyethylenimine, carbonate-containing waters, sorption, uranium, calculation of dynamic sorption

Введение

Загрязнение окружающей среды органическими веществами, тяжелыми металлами, радионуклидами, в том числе ураном, трансурановыми элементами диктует необходимость использовать недорогие сорбенты комплексного действия для решения экологических задач.

Известно, что в карбонатсодержащих поверхностных питьевых и грунтовых водах уран присутствует в форме устойчивых многозарядных комплексных анионов состава $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ [1], характеризующихся способностью к быстрой миграции и распространению в окружающей среде [2].

Ранее нами были разработаны органоцеолиты, полученные модифицированием природных, а также магнитоактивных цеолитов полигексаметиленгуанидином (ПГМГ-КЛТ и ПГМГ-МАГКЛТ). Результаты

исследования и расчет динамики сорбции урана на этих сорбентах с учетом внешнедиффузионной кинетики и линейной изотермы сорбции из поверхностных вод приведены в работе [3]; из вод спецпрачечных – в работе [4]. Практическое использование таких сорбентов ограничено из-за их низкой анионообменной емкости [5].

Нами разработан способ получения органоцеолитов на основе природного цеолитсодержащего туфа, где в качестве модификатора используется низкоосновной модификатор полиэтиленимин; в качестве сшивающего агента – эпихлоргидрин ЭХГ (ПЭИ-КЛТ). Этот сорбент характеризуется одновременно достаточно высокими анионообменной и катионообменной емкостями [5].

Поэтому представляет интерес изучить сорбцию урана на ПЭИ-КЛТ в различных системах для выявления областей наибольшей эффективности сорбции и расчета динамики процесса.

Эксперимент

Исследованы органоцеолиты ПЭИ-КЛТ и ПЭИ-МАГКЛТ, полученные модифицированием природного Холинского клиноптилолита полиэтиленимином [5]. Для модифицирования ПЭИ-МАГКЛТ в качестве матрицы был использован магнитоактивный цеолит МАГКЛ [6].

Исследование сорбции урана на выбранных сорбентах проводилось в статических и динамических условиях из растворов, различающихся по рН и ионной силе: 1) поверхностная вода с ионной силой 0,003 N, рН 7,5 (концентрации, мг/л: U - 0,4 - 5,0; HCO_3^- - 156, NH_4^+ - 6); 2) поверхностная вода с ионной силой 0,0015N и рН 6,7 (концентрации, мг/л: U - 35, HCO_3^- - 52, NH_4^+ - 6); 3) модельный раствор сточной воды (Челябинск) с ионной силой 0,011 N NaCl, рН 8,3 (концентрация U- 16 мг/л; 4) модельный раствор вод спецпрачечных (Новосибирск) с ионной силой 0,03 и рН 9,5 (концентрации, мг/л: U - 9,2, CO_3^{2-} - 700, HCO^- - 400, NH_4^+ - 150). Для определения зависимости сорбции урана от концентрации солевого фона также использованы растворы 0,1 N, 0,2 N, 0,5 N, 1,0 N и 2,0 N NaCl.

Десорбцию урана проводили растворами (0,1 - 0,5) N HCl, аналогично десорбции урана с ПГМГ-КЛТ и ПГМГ-МАКЛТ [3, 4], в статических и динамических условиях. Динамику десорбции урана из отработанного образца ПЭИ-КЛТ изучали в противотоке для снижения влияния выделяющейся в слое сорбента углекислоты на скорость течения 0,5 N HCl.

Для анализа концентраций урана в растворах использовали фотометрический метод с индикатором арсеназо-3 в сильноокислых средах [7], для анализа ионов аммония – фотометрический метод с реактивом Несслера [8].

Обсуждение результатов

Влияние рН раствора на сорбцию урана рассмотрено в экспериментах с различными растворами. В области рН выше 7,5 исследованы модельные растворы сточной воды с рН 8,3 и вод спецпрачечных с рН 9,5. В области рН ниже 7,5 исследованы поверхностные воды с рН 7,5 и с рН 6,7, табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что наиболее высокая анионообменная емкость ПЭИ-КЛТ наблюдается для растворов с рН от 6,5 - 7,2. Значение максимальной емкости по урану (1,1 мг-экв/г) соответствует анионообменной емкости сорбента, определенной ранее по сорбции других анионов, и теоретическому значению, полученному из данных элементного

анализа сорбента на содержание O, H и N [5]. С учетом степени набухания полная обменная емкость ПЭИ-КЛ составляет 0,6-0,8 мг-экв/мл, что приблизительно вдвое ниже емкости анионита АН-2Ф, - 1,2 мг-экв/мл.

Эффективность сорбции урана сорбентом ПЭИ-КЛ резко падает (табл. 1) с увеличением pH раствора, как и на слабоосновном анионите АН-2Ф [9].

Таблица 1. Емкость по урану сорбента ПЭИ-КЛ для растворов различного состава

Исследованные растворы	pH	Ионная сила, N	Сорбционная емкость, мг-экв/г	
			U	NH ₄ ⁺
Поверхностная вода	6.7	0.0015	1.1	0.48
Поверхностная вода	7.5	0.003	0.34	0.27
Модельный раствор сточной воды (Челябинск)	8.3	0.011	0.26* 0.12**	-
Модельный раствор вод спецпрачечных (Новосибирск)	9.5	0.03	0.024	0.35

* - при времени контакта 5 суток; ** - при времени контакта 130 суток

На ПЭИ-КЛТ и ПЭИ-МАГКЛТ исследована сорбция урана из модельного раствора сточной воды с pH 8,3 и концентрацией урана 16 мг/л в статических условиях (соотношение фаз V/M=10³ мл/г) в зависимости от времени контакта. На обоих сорбентах максимальная емкость и коэффициенты распределения урана ~10⁴ мг/г достигаются уже при времени контакта ~ 5-10 час. При более длительных временах контакта наблюдается заметное снижение коэффициента распределения, связанное, по-видимому, с конкурирующей сорбцией OH⁻ ионов, рис 1. Низкая скорость сорбции OH⁻ ионов, возможно, обусловлена малой их концентрацией в растворе.

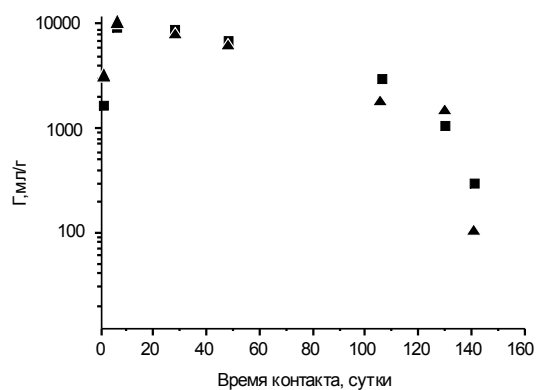


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения урана на ПЭИ-КЛТ (■) и ПЭИ-МАГКЛТ (▲) из сточной воды с pH 8,3 от времени контакта

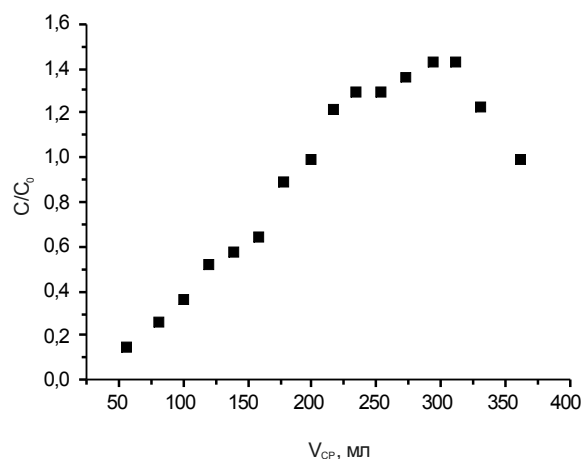


Рис. 2. Выходная кривая сорбции урана из сточной воды с pH 9,5 на ПЭИ-КЛТ (масс сорбента 0.25 г, площадь сечения слоя 0.22 см², скорость раствора 0.014 см/сек)

На примере ПЭИ-КЛТ получена выходная кривая сорбции урана из модельного раствора вод спецпрачечных с pH 9.5 (рис. 2). На кривой наблюдается заметное вытеснение урана ионами OH⁻. В результате емкость по урану оказалась

крайне низкой ($A_U=0.024$ мг-экв/г), а на выходной кривой наблюдается концентрирование урана ($C_{\text{мак}}/C_0=1.4$).

В отличие от ПЭИ-КЛТ на сорбентах ПГМГ - КЛТ и ПГМГ-МАКЛТ максимальная емкость по урану сохраняется неизменной для различных значений pH раствора и достигает их полной анионообменной емкости 0.20 мг-экв/г [3, 4].

На ПЭИ-КЛТ одновременно с анионами сорбируются катионы, сохраняя катионообменные свойства цеолита. Катионы H^+ , NH_4^+ и K^+ сорбируются в том же количестве, что и на природных цеолитах; а двухзарядные катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} - в меньшем количестве [10]. В табл.1 приведены емкости по аммоний, полученные одновременно с сорбцией урана на ПЭИ-КЛТ из исследованных растворов.

Зависимости максимальной емкости по урану на ПЭИ-КЛТ от концентрации солевого фона в интервале от 0.001 до 2.0 N NaCl при концентрации урана в растворе 35 мг/л и при pH 6.9-7.1 показаны рис. 3. Видно, что в довольно широкой области концентрации NaCl (до 0.5 N) реализуется практически полная анионообменная емкость. Этот факт является отражением высокой селективности сорбции карбонатных комплексов урана на ПЭИ-КЛТ в хлоридных растворах.

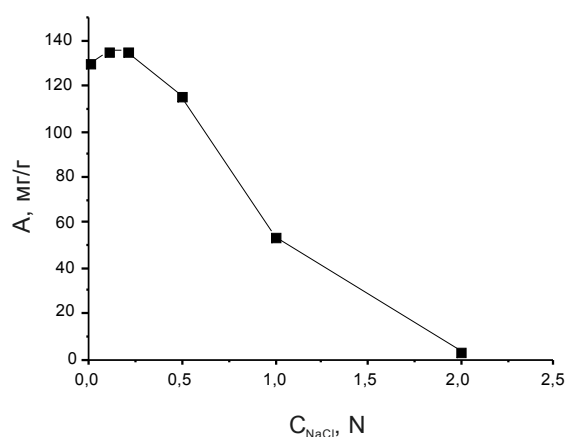


Рис. 3. Зависимость максимальной емкости по урану от концентрации NaCl.

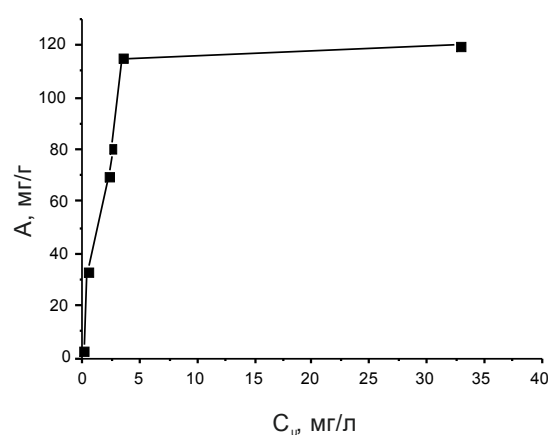


Рис. 4. Изотерма сорбции урана из раствора 0.5 N NaCl

На рис. 4 приведена изотерма сорбции урана на ПЭИ-КЛТ из раствора 0.5 N NaCl. Видно, что изотерма сорбции урана близка к прямоугольной. Линейный участок наблюдается при концентрации урана в растворе до 4 мг/л с коэффициентом распределения $4 \cdot 10^4$ мл/г.

Рассмотрена динамика десорбции урана из сорбента ПЭИ-КЛТ, сорбировавшего уран из раствора с 0.5 N NaCl. В качестве десорбирующего выбран раствор 0.5 N HCl аналогично тому, как было выбрано нами ранее для десорбции урана из низкоосновного анионита АН-2Ф [11]. Эксперимент проводился в противотоке для снижения влияния выделяющейся углекислоты в слое сорбента на скорость течения раствора. Зависимость концентрации урана в десорбционном растворе от $q=W_{\text{раств}}/W_{\text{сорб}}$ приведена на рис. 5. Концентрация урана в максимуме составила ~ 15 г/л, что соответствует степени концентрирования $\sim 5 \cdot 10^3$ по отношению к концентрации урана исходном растворе. Оказалось, что для десорбции урана из сорбента ПЭИ-КЛТ в динамических условиях требуется меньший объем кислоты, чем при десорбции урана из анионита АН-2Ф (рис. 6).

Для проведения динамических опытов по сорбции урана на сорбенте ПЭИ-КЛТ (зернением 0.25-0.5 мм) выбраны две сильно различающиеся системы – поверхностная маломинерализованная вода с pH 6.7 и концентрацией урана 35 мг/л,

что соответствует прямоугольной изотерме сорбции, и высокоминерализованный раствор с pH.7.1, содержащий 0.5 N NaCl и уран с концентрацией урана 3.5 мг/л, что соответствует линейному участку изотермы сорбции урана (рис. 4).

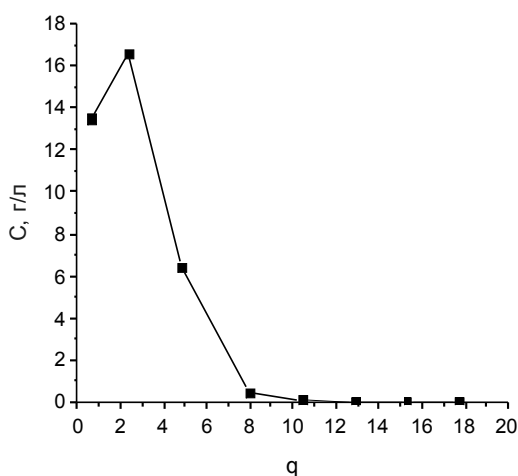


Рис. 5. Зависимость концентрации урана в растворе 0.5 N HCl от q ($m=1$ г, $A_u=110$ мг/г, $S=0.68$ см², $V=11$ W/час)

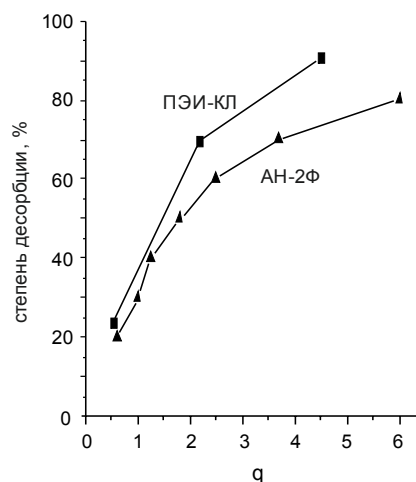


Рис.6 Зависимость степени десорбции α от q . $A_u=(110 - 150)$ мг/г, $V=10-11$ W/час, ПЭИ-КЛТ - ■, АН-2Ф - ▲.

Последняя система в силу более высокой ионной силы и низкой концентрации урана может характеризоваться наиболее высоким вкладом внутренней диффузии в кинетику процесса.

Ранее сделанный вывод о внешнедиффузионном механизме кинетики сорбции хромат иона на ПГМГ-КЛТ [11], а также карбонатных комплексов урана на ПГМГ-КЛТ и на ПГМГ-МАКЛТ из различных растворов [3, 4] позволил использовать ту же модель кинетики сорбции и для сорбции урана на ПЭИ-КЛТ. Поэтому для расчета динамики сорбции урана на ПЭИ-КЛ нами также были использованы решения динамики сорбции для внешнедиффузионного механизма кинетики при линейной и прямоугольной изотермами сорбции [13]. Ранее нами были получены зависимости внешнедиффузионного коэффициента β от скорости раствора при сорбции урана из поверхностной воды (ионная сила 0.003N) и вод спецпрачечных (ионная сила 0.03N) на ПГМГ-КЛТ и ПЭИ-МАКЛТ и было показано, что они совпадают [3, 4]. Отсутствие влияния ионной силы при ее изменении в 10 раз на значение β позволило использовать зависимость β от скорости раствора для расчета динамики сорбции урана из более разбавленной поверхностной воды при pH 6.7, а также из более концентрированного раствора 0.5 N NaCl при pH 7.1.

Как можно видеть из данных рис. 7 и рис. 8, хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных подтверждают правильность использованных моделей динамики сорбции для внешнедиффузионной кинетики и полученных характеристик для обеих выбранных систем.

Внешнедиффузионный механизм кинетики сорбции урана из раствора 0.5 N NaCl на ПЭИ-КЛТ и ранее сделанный другой вывод о внутридиффузионном механизме кинетики сорбции урана из близких по составу растворов - модельного раствора и морской воды - на анионите АН-2Ф [9, 11] указывают на принципиальное различие органоцеолитов и органических ионитов. Анионообменный слой модификатора в органоцеолитах располагается только на поверхности зерен цеолита

и путь диффузии анионов крайне мал (толщина слоя модификатора составляет ~ 0.015 мм). Это позволяет сделать более общий вывод, что любые анионообменные процессы на поверхностно модифицированных цеолитах лимитируются внешнедиффузионной кинетикой сорбции.

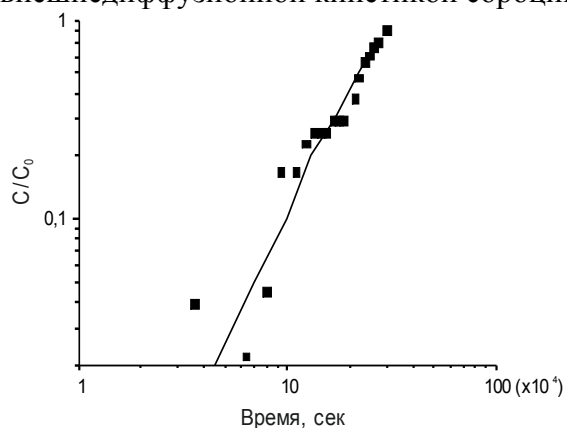


Рис. 7. Выходная кривая сорбции урана из поверхностной рН 6.7 (сплошная линия – расчетная).

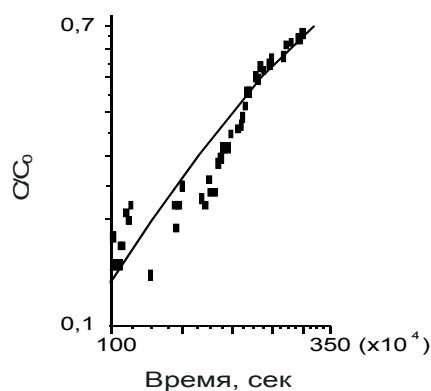


Рис. 8. Выходная кривая сорбции урана из раствора 0.5 N NaCl при рН 7.1 (сплошная линия – расчетная).

Таким образом, сорбция урана на ПЭИ-КЛТ характеризуется высокими емкостями (~ 1 мгэкв/г), одновременной сорбцией катионов из раствора, внешнедиффузионной кинетикой, меньшими объемами кислоты, необходимыми на десорбцию урана, чем в случае анионита АН-2Ф.

Заключение

Наибольшая емкость по урану на ПЭИ-КЛТ реализуется при рН 6.5-7.5; в интервале концентраций солевого фона от 0.0015 до 0.5N по NaCl емкость по урану равна полной анионообменной емкости сорбента.

Динамика обмена анионов на поверхностно модифицированных цеолитах лимитируется внешнедиффузионной кинетикой сорбции.

Список литературы

1. Шаталов В.В., Ступин Н.П., Бусакина И.А., Молчанов С.В. Химия урана. 1965. 546 с.
2. Иванов И.А., Постовалова Г.А. Миграция техногенного урана в подземных водах района Карачай // Вопросы радиационной безопасности. 2003. № 1. С. 44-52.
3. Никашина В.А. Кац Э.М. Серова И.Б. Сорбция урана органоцеолитами из карбонатсодержащих поверхностных вод // Труды международной конференции «Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий». (Ред. Ю.А. Израэль.) М. 2005. Санкт-Петербург: Гидрометиздат. 2006. Т. 3. С. 449-454.
4. Nikashina V.A, Kats E.M, Serova I.B, Gembitski P.A. Uranium sorption by organozeolites and ferromagnetic organozeolites from waste water of special laundry // Combined and Hybrid Adsorbents. 2006. P. 85-92.

5. Никашина В.А., Гембицкий П.А., Кац Э.М., Бокша Л.Ф., Галузинская А.Х. Оргноминеральные сорбенты на основе клиноптилолитсодержащих туфов и полиэтиленimina // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 9. С. 1410-1412.
6. Serova I.B., Nikashina V.A., Rudenko B.A., Meshalkin S.S. Preparation and properties of ferritized clinoptilolite-bearing tuff // Sofia Zeolite Meeting-95. Inter. Symposium and Exhibition on Natural Zeolites (Bulgaria). Abstracts. 1995. P. 92.
7. Методы анализа урана ГОСТ 18921-73 // Питьевая вода. Методы анализа. М.: Наука. 1976. С. 120-125.
8. Шарло А. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1965. 546 с.
9. Кац Э.М., Сорочан А.М. Расчет динамики сорбции урана из солевых растворов на анионите АН-2Ф. // Радиохимия. 1981. Т. 23. № 2. С. 169-173.
10. Кац Э.М., Галкина Н.К., Серова И.Б. Особенности катионного обмена ионов аммония и кальция на модифицированном полиэтилениминном клиноптилолите из поверхностной воды. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып. 3. С. 363-369.
11. Сорочан А.М., Салдадзе К.М., Кац Э.М., Комарова И.В. и др. Расчет и оптимизация процесса извлечения меди и урана по двухступенчатой ионообменной схеме // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 4. С.505-511.
12. Kats E.M., Nikashina V.A. Mathematical simulation of chromate-ion exchange process on organozeolite. // In: Natural Zeolites for the Third Millenium. (C. Colela and F.A.Mumpton,eds.) 2000. P. 387-393.
13. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М. Наука, 1972. 175 с.

Кац Эсфирь Моисеевна - научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, (495) 939-70-85

Никашина Валентина Алексеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Серова Инна Борисовна - научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Kats Esfir M. – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Moscow, e-mail: kats@geokhi.ru, nikashina@geokhi.ru

Nikashina Valentina A. - senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Serova Inna B. - researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow