

УДК 544.723:546.791.6

О. В. Перлова, Д. Д. Кравчук

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ВИСОКООСНОВНОГО АНІОНІТУ АВ-17–8 НА КІНЕТИКУ ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Побічні продукти виробництва товарних іонітів, які характеризуються різним ступенем дисперсності частинок, є перспективними адсорбентами для вилучення іонів важких металів, зокрема, урану, з водних середовищ. У роботі встановлено вплив дисперсності високоосновного аніоніту АВ-17–8 в СІ-формі на ефективність, кінетику та механізм вилучення урану з модельних карбонатних розчинів. Проведено дисперсійний аналіз трьох фракцій аніоніту АВ-17–8 та встановлено, що досліджувані фракції є полідисперсними системами з ефективними діаметрами 31–122 мкм (фракція 1), 14–80 мкм (фракція 2), 5–70 мкм (фракція 3). Вивчено кінетику адсорбції урану залежно від дисперсності адсорбенту та температури. Розраховано енергію активації адсорбційного процесу, яка складає (кДж/моль): 45,1 (фракція 1), 11,6 (фракція 2) і 7,5 (фракція 3), і встановлено, що адсорбція урану протікає в перехідній області (фракція 1) або в дифузійній області (фракції 2 і 3). Здійснено моделювання кінетики адсорбції урану та розраховано основні кінетичні характеристики процесу адсорбції урану з використанням кінетичних моделей (псевдо-першого та псевдо-другого порядку) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда). Встановлено, що кінетика адсорбції урану підпорядковується моделі псевдодругого порядку і перебігає у змішанодифузійному режимі, але зовнішня дифузія в більшому ступені лімітує загальну швидкість процесу.

Ключові слова: адсорбція; уран; кінетика; моделювання кінетики адсорбції; зовнішня дифузія; внутрішня дифузія.

Функціонування об'єктів атомної та теплової енергетики, розширення уранового виробництва, зокрема, видобутку та переробки уранових руд і вторинної урановмісної сировини [1–4], супроводжується накопиченням величезної кількості різноманітних токсичних відходів, що призводить до забруднення значних територій України та інших країн і супрЯжене з необхідністю очищення великих обсягів шахтних, стічних та виробничих вод від невеликих кількостей урану. Вилучення урану із зазначених водних середовищ є необхідним як з економічної (утилізація цінного компоненту), так і з екологічної (гранично-допустима концентрація урану у питній воді складає 0,015 мг/л [5–6]) точок зору. Отже, видобуток урану є однією з найважливіших еколого-хімічних проблем і зумовлює необхідність розробки ефективних і економічно доцільних технологій та удосконалення існуючих методів очищення великих об'ємів шламів, забруднених вод, ґрунтів. Для розширення можливостей очищення водних розчинів від урану активно розробляється адсорбційний метод, який відкриває перспективи стійкого та екологічного підходу до розробки уранових родовищ. Актуальною задачею є пошук доступних та ефективних адсорбентів низької вартості. Обираючи адсорбенти для вилучення урану, слід приділяти увагу їх ефективності та селективності, швидкості вилучен-

ня та вартості адсорбційних матеріалів, надаючи перевагу доступним адсорбентам невисокої вартості, зокрема, відходам або побічним продуктам виробництва. В цьому плані привертають увагу побічні продукти виробництва товарних іонітів, які характеризуються різним ступенем дисперсності частинок.

Мета роботи: дослідити вплив дисперсності високоосновного аніоніту АВ-17-8 в Cl-формі на ефективність, кінетику та механізм вилучення урану (VI) з модельних карбонатних розчинів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були модельні карбонатні розчини урану (VI), що містили $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,02 моль/л NaHCO_3 . Значення pH розчинів дорівнювали 8. В цих розчинах уран знаходився у вигляді суміші аніонних бі- та трикарбонатних комплексів $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (87%) та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (13%) [7].

Як сорбент використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl-формі (ДСТУ 20301-74). Аніоніт АВ-17-8 – гелева аніонообмінна смола на основі кополімеру стиролу та дивінілбензолу з бензилтриметиламонійними функціональними групами [8]. Товарний продукт уявляє собою сферичні зерна від світло-жовтого до темно-коричневого кольору з розміром 0,315–1,25 мм, питомим об'ємом $3,0 \pm 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Повна статична обмінна ємність складає $1,15 \text{ ммоль}/\text{см}^3$, рівноважна статична обмінна ємність $-1,0 \text{ ммоль}/\text{см}^3$, динамічна обмінна ємність $-0,7 \text{ ммоль}/\text{см}^3$ [8]. Відомо [8], що обмінна ємність АВ-17-8 зменшується під дією змішаного випромінювання ядерного реактору. Опромінення АВ-17-8 супроводжується зменшенням набухання, подрібненням зерен і появою в аніоніті первинних, вторинних і третинних аміногруп.

Для імітації побічних продуктів виробництва різного ступеня дисперсності, аніоніт попередньо подрібнювали механічним способом, відбирали фракції 1, 2 та 3 (для цього використовували ситовий аналіз). Вивчення розподілу частинок кожної фракції за розмірами проводили за мікрофотографіями, отриманими за допомогою мікроскопа марки Sigeta MB-508, оснащеного камерою Горяєва і приєднаного до комп'ютера, при збільшенні в 10 разів. Для аналізу довільно обирали три поля зору, переміщуючи зразок під мікроскопом за допомогою мікрометричних гвинтів предметного столика.

Вилучення урану з модельних карбонатних розчинів здійснювали у статичному режимі при температурах 293, 303 та 313 К. У скляну колбу ємністю 100 мл, що містила 50 мл термостатованого карбонатного розчину урану (VI), вводили 30 мг попередньо замоченого протягом доби у дистильованій воді аніоніту певної фракції, поміщали в термостат і витримували в ньому певний час при перемішуванні. Потім фази розділяли фільтруванням і визначали вміст урану у фільтраті. Концентрацію урану у розчинах після адсорбції визначали спектрофотометричним методом [9] з використанням як реагенту арсеназо III при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 1 см.

Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. В роботі використовували електронні аналітичні терези OHAUS AR3130. Значення pH розчинів визначали за допомогою універсального йоніміру І-160 МІ зі скляним електродом.

Про ефективність адсорбційного вилучення урану (VI) судили за ступенем вилучення (S) урану:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_0 і C – відповідно вихідна та залишкова концентрація урану (VI) у розчині, та величиною питомої адсорбції (A)

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де V – об'єм досліджуваного розчину; m – маса сорбенту.

Середню відносну похибку (ARE) розраховували за рівнянням [10]:

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i, \text{мод}} - A_{i, \text{експ}}}{A_{i, \text{експ}}} \right|, \quad (3)$$

де $A_{\text{експ}}$ – експериментальні значення адсорбції; $A_{\text{мод}}$ – значення адсорбції, розраховані за допомогою обраної моделі; N – число дослідів.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі досліджень був проведений дисперсійний аналіз фракцій аніоніту. Проведені дослідження показали (рис. 1–2), що фракції іоніту, що досліджуються, є полідисперсними системами і містять частинки неправильної форми з ефективними діаметрами від 31 до 122 мкм (фракція 1), від 14 до 80 мкм (фракція 2), від 5 до 70 мкм (фракція 3).

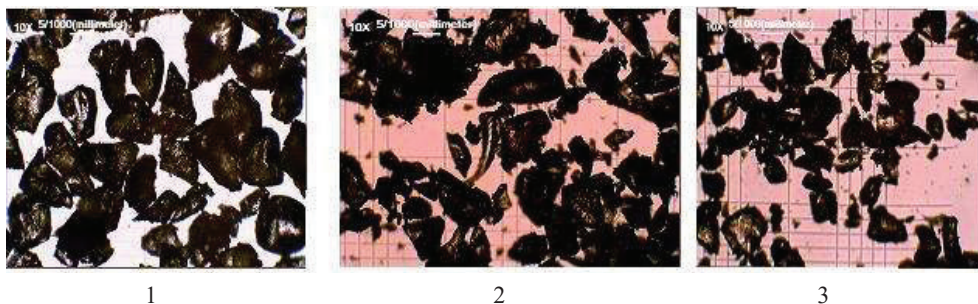


Рис. 1. Мікрофотографії фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8.

Fig. 1. Microphotographs of the anion exchanger AB-17-8 fractions 1, 2, and 3 particles.

З рис. 2 видно, що у фракціях 1, 2 і 3 аніоніту АВ-17-8 найчастіше зустрічаються частинки з ефективним діаметром 63, 29 та 10 мкм відповідно. Таким чином, при переході від фракції 1 до фракцій 2 та 3 розмір частинок іоніту зменшується.

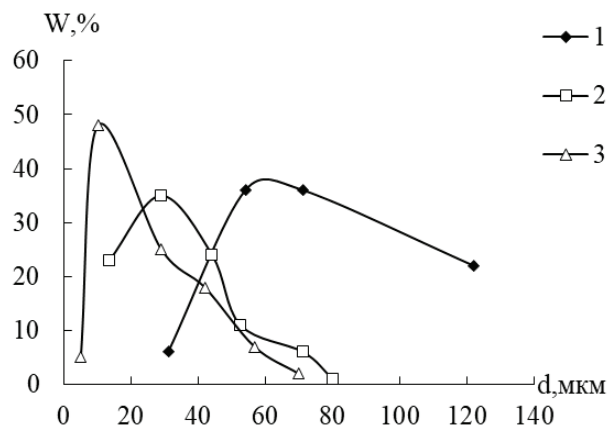


Рис. 2. Криві розподілу частинок фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 за розмірами.

Fig. 2. Particle size distribution curves for fractions 1, 2, and 3 of the anion exchanger AB-17-8.

Для встановлення механізму процесу адсорбції та стадії, яка його лімітує, в сучасній науковій літературі здійснюється аналіз інтегральних кінетичних кривих адсорбції та їх моделювання за допомогою уявлень формальної кінетики, моделей дифузійної та хімічної кінетики. Отримані відомості можуть бути використані для вирішення низки практичних питань щодо оптимізації адсорбційних процесів, спрямованих на розв'язання екологічних та технологічних задач.

На рис. 3 наведено інтегральні кінетичні криві адсорбції урану частинками аніоніту АВ-17-8 різних фракцій.

З отриманих залежностей можна побачити, що незалежно від дисперсності аніоніту та температури можна вилучити карбонатні комплекси уранілу з розбавлених розчинів практично повністю (на 99,5%). Але слід зазначити, що час досягнення сорбційної рівноваги і швидкість сорбції суттєво залежать від розміру частинок аніоніту та температури (для фракцій 1 і 2). Так, при сорбції урану при 293 К найбільшими за розміром частинками сорбенту (фракція 1) час досягнення сорбційної рівноваги складає 40 хв. При використанні менших за розміром частинок він зменшується до 30 хв (фракція 2) і 20 хв (фракція 3). За перші 5 хв проведення сорбції уран можна вилучити на 10% при використанні фракції 1 сорбенту, на 40% при використанні фракції 2 і на 73% при використанні фракції 3. Наведені результати свідчать про збільшення початкової швидкості сорбції зі зменшенням розміру частинок адсорбенту. Збільшення температури до 313 К призводить до зменшення часу встановлення адсорбційної рівноваги при використанні фракцій 1 і 2 до 20 хв (у 2 та 1,5 рази відповідно), тоді як при використанні фракції 3 температура практично не впливає на ефективність та швидкість адсорбційного процесу. Збільшення швидкості процесу адсорбції зі зменшенням розміру частинок адсорбенту пояснюється, вочевидь, збільшенням площі питомої поверхні адсорбенту, а отже, і зростанням площі контакту фаз, що, безумовно, сприяє підвищенню швидкості процесу.

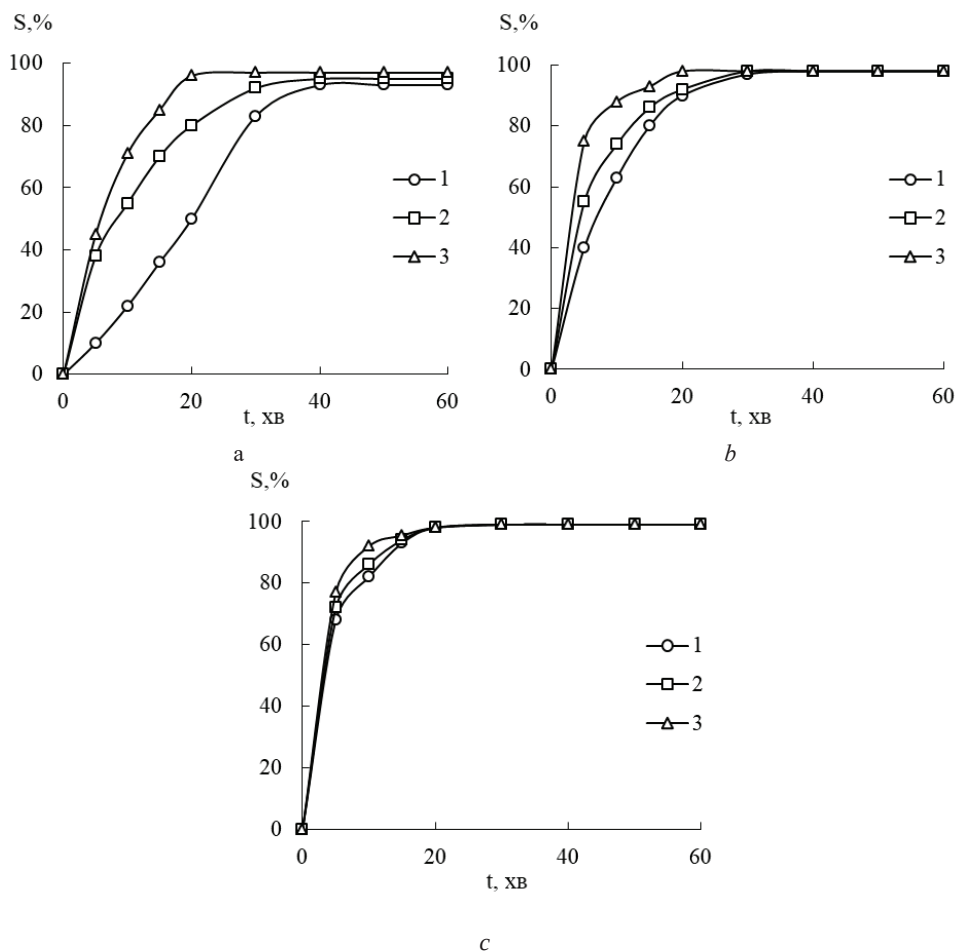


Рис. 3. Вплив часу (t) контакту фаз на ступінь вилучення (S) урану частинками фракцій 1 (a), 2 (b) та 3 (c) аніоніту АВ-17-8. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3).

Fig. 3. Effect of phase contact time (t) on the uranium recovery (S) by anion exchanger АВ-17-8 fractions 1 (a), 2 (b) and 3 (c) particles. Temperature, K: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

Для моделювання інтегральних кінетичних кривих адсорбції з позицій формальної кінетики використовували кінетичне рівняння, аналогічне рівнянню першого порядку [11]:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t, \quad (4)$$

де C_0 і C – концентрація (моль/л) урану в розчині до адсорбції та після проведення адсорбції протягом часу t ; k – константа швидкості адсорбції, хв^{-1} .

Константи швидкості адсорбції знаходили графічним шляхом (рис. 4). Результати розрахунків наведено у табл. 1. З табл. 1 видно, що константи швид-

кості адсорбції урану збільшуються при зменшенні розміру частинок адсорбенту і збільшенні температури. Одержані значення констант швидкості за різних температур були використані для знаходження уявної енергії активації процесу адсорбції (E) за рівнянням Арреніуса [11]:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad . (5)$$

Результати розрахунків наведено у табл. 1.

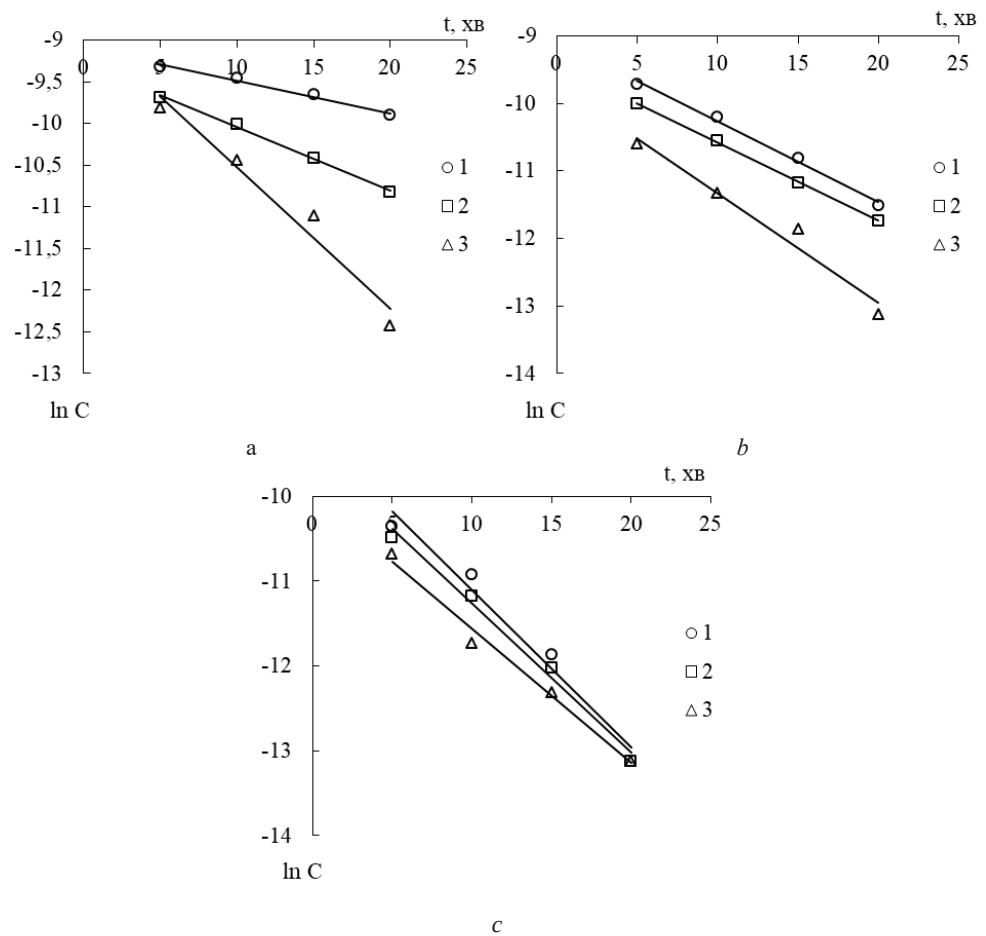


Рис. 4. Вплив часу (t) контакту фаз на залишкову концентрацію ($\ln C$) урану в розчині після адсорбції частинками фракцій 1 (а), 2 (б) та 3 (в) аніоніту АВ-17-8. Температура, К: 293 (1); 303 (2); 313 (3).

Fig. 4. Effect of phase contact time (t) on the residual concentration ($\ln C$) of uranium in solution after adsorption by fractions 1 (a), 2 (b) and 3 (c) particles of the anion exchanger AB-17-8. Temperature, K: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

З табл. 1 видно, що зі зменшенням розміру частинок адсорбенту енергія активації адсорбції урану аніонітом АВ-17–8 суттєво зменшується (більш ніж у 4 рази) при переході від фракції 1 до фракції 2, тоді як при переході від фракції 2 до фракції 3 також зменшується, але незначно (менше ніж на 50%). Аналізуючи одержані значення уявної енергії активації адсорбційного процесу, можна зазначити, що при використанні фракції 1 адсорбція урану протікає в перехідній області, тобто швидкості процесів дифузії та хімічної реакції на поверхні адсорбенту співставні, а при використанні фракцій 2 і 3 – в дифузійній області, тобто швидкість адсорбції лімітується швидкістю дифузії [11].

Таблиця 1

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17–8 моделлю формальної кінетики

Table 1

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17–8 using the formal kinetics model

Фракція аніоніту	Температура, К			Е, кДж/моль
	293	303	313	
	k, хв ⁻¹			
1	0,039	0,076	0,170	45,1
2	0,110	0,120	0,162	11,6
3	0,127	0,139	0,163	7,5

Для встановлення впливу хемосорбції на загальну швидкість процесу були використані моделі [10] псевдо-першого порядку

$$A = A_p(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t \quad (7)$$

і псевдо-другого порядку:

$$A = A_p + \frac{1}{k_2 A_p^2} \cdot t \quad (8)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t, \quad (9)$$

де A_p – рівноважна адсорбція, моль/г; k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого порядку, г·(моль·хв)⁻¹

в інтегральній (рівняння (6) і (8)) та лінійній (рівняння (7) і (9)) формах.

Результати розрахунків з використанням моделей хімічної кінетики наведено у табл. 2, 3. Встановлено, що модель псевдо-першого порядку непридатна для

моделювання кінетики адсорбції урану, оскільки лінійна залежність спостерігається на обмежених ділянках кінетичних кривих (хоча і з високими коефіцієнтами лінійної кореляції), чисельні значення рівноважної сорбції, знайдені експериментально і розраховані за допомогою моделі, суттєво відрізняються між собою (табл. 2), а також надвисока середня відносна похибка, яка максимальна для другої фракції (58,7–98,1%).

Таблиця 2

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17–8 моделлю псевдо-першого порядку

Table 2

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17–8 using pseudo-first order model

T, K	$A_p \cdot 10^5$, експ., моль/г	Рівняння лінії тренду	R ²	$A_p \cdot 10^5$, розрах., моль/г	k_1 , хв ⁻¹	ARE, %
Фракція 1						
293	9,3	$y = -0,0439x - 9,1459$	0,9838	10,6	0,04	54,7
303	9,5	$y = -0,1179x - 8,9781$	0,9701	12,6	0,12	46,3
313	9,7	$y = -0,1466x - 9,1178$	0,999	1,1	0,15	17,4
Фракція 2						
293	9,8	$y = -0,1743x - 8,7057$	0,9563	16,6	0,17	98,1
303	9,8	$y = -0,2395x - 8,4653$	0,8728	21,1	0,23	82,1
313	9,8	$y = -0,1526x - 9,9403$	0,9972	4,8	0,15	58,7
Фракція 3						
293	9,9	$y = -0,2115x - 9,2209$	0,9144	9,89	0,21	5,6
303	9,9	$y = -0,2072x - 9,3975$	0,9515	8,29	0,20	19,5
313	9,9	$y = -0,1926x - 9,9197$	0,9552	4,92	0,19	43,6

Модель псевдо-другого порядку краще описує експериментальні кінетичні криві адсорбції урану (табл. 3). При її використанні експериментальні і модельні чисельні значення рівноважної сорбції близькі між собою, а середня відносна похибка невелика (табл. 3), особливо для фракції 3.

При використанні усіх моделей хімічної кінетики зі зменшенням розміру частинок адсорбенту, тобто зі збільшенням ступеня дисперсності, спостерігається зростання швидкості адсорбційного процесу (табл. 2, 3).

Одержані залежності підтверджують максимально швидку хемосорбційну та іонообмінну взаємодію функціональних груп аніоніту АВ-17–8 з ураном при використанні фракцій 2 і 3, які містять менші за розмірами частинки адсорбенту.

Моделювання за допомогою дифузійних моделей має особливий інтерес відносно мети даної роботи, оскільки відомо, що константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії є функціями розміру частинок адсорбенту [12]:

$$k_{\text{зовн}} = \frac{3D_{\text{зовн}}}{r \cdot \delta \cdot K_p}, \quad (10)$$

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{r^2}, \quad (11)$$

де r – радіус частинок адсорбенту; δ – товщина плівки розчину навколо частинки; K_p – коефіцієнт розподілу; $D_{\text{зовн}}$ і D – коефіцієнти зовнішньої та внутрішньої дифузії.

Таблиця 3

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю псевдо-другого порядку

Table 3

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using pseudo-second order model

T, K	$A_p \cdot 10^5$, експ, моль/г	Рівняння лінії тренду	R ²	$A_p \cdot 10^5$, розрах., моль/г	k_2 , г/ (моль·хв)	ARE, %
Фракція 1						
283	9,3	$y = 9586,7x + 62184$	0,9902	10,43	1174,76	7,6
303	9,5	$y = 8912,3x + 79110$	0,9943	11,22	923,41	3,5
313	9,7	$y = 9417,4x + 40803$	0,9941	10,62	1790,34	6,2
Фракція 2						
283	9,8	$y = 8981,8x + 56978$	0,9909	11,13	1282,1	6,3
303	9,8	$y = 9517,3x + 31799$	0,9972	10,5	2297,28	3,7
313	9,8	$y = 9947,6x + 11808$	0,9996	10,05	6186,6	1,9
Фракція 3						
289	9,9	$y = 9761,7x + 15873$	0,9993	10,24	4602,24	2,8
303	9,9	$y = 9816,8x + 13257$	0,9996	10,18	5510,39	1,8
313	9,9	$y = 9904,5x + 9075,7$	0,9997	10,09	8049,11	2,3

Константа швидкості зовнішньої дифузії обернено пропорційна розміру частинок адсорбенту (рівняння (10)), а константа швидкості внутрішньої дифузії обернено пропорційна квадрату розміру частинок адсорбенту (рівняння (11)).

Для визначення внеску дифузійних процесів у загальну швидкість сорбції використовували [10] модель зовнішньої дифузії

$$\ln(1 - A/A_p) = -k_{\text{зовн}} \cdot t, \quad (12)$$

модель внутрішньої дифузії Бойда

$$\ln(1 - A/A_p) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t, \quad (13)$$

де A – адсорбція в момент часу t , моль/г; A_p – рівноважна адсорбція, моль/г; $k_{\text{зовн.}}$ – константа швидкості зовнішньої дифузії, хв^{-1} ; B – константа швидкості внутрішньої дифузії, хв^{-1} .

Результати розрахунків за моделлю зовнішньої дифузії наведено в табл. 4. З даних розрахунків видно, що константи швидкості зовнішньої дифузії при використанні різних фракцій адсорбенту при 293 К відносяться одна до одної наступним чином:

$$k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,04 : 0,117 : 0,177 = 1 : 3 : 4$$

Водночас, найбільш вірогідні розміри частинок адсорбенту відносяться один до одного таким чином:

$$d_1 : d_2 : d_3 = 63 : 29 : 10 \sim 6 : 3 : 1,$$

а зворотні розміри – таким:

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 0,016 : 0,034 : 0,1 \sim 1 : 2 : 6$$

Таблиця 4

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих сорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю зовнішньої дифузії

Table 4

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using external diffusion model

T, K	$k_{\text{зовн.}}, \text{хв}^{-1}$	Рівняння лінії тренду	R^2	ARE, %
Фракція 1				
293	0,04	$y = -0,0439x + 0,137$	0,9838	4,2
303	0,09	$y = -0,0895x - 0,0204$	0,9936	3,1
313	0,15	$y = -0,1466x + 0,123$	0,999	6,2
Фракція 2				
293	0,11	$y = -0,117x + 0,0872$	0,9938	5,7
303	0,13	$y = -0,1276x - 0,1673$	0,9975	7,8
313	0,17	$y = -0,1666x - 0,6166$	1	1,3
Фракція 3				
293	0,09	$y = -0,0899x - 0,9675$	1	4,0
303	0,11	$y = -0,1141x - 0,8891$	1	3,3
313	0,29	$y = -0,2963x - 0,0225$	1	0,4

Враховуючи полідисперсність досліджуваних фракцій, можна вважати, що спостерігається досить гарна кореляція між відношеннями констант швидкості зовнішньої дифузії та зворотними розмірами частинок адсорбентів. Це, на наш погляд, дозволяє зробити висновок про підпорядкування кінетики адсорбції урану моделі зовнішньої дифузії при 293 К.

Підвищення температури до 303 і 313 К нівелює вплив різниці в розмірах частинок адсорбентів на швидкість зовнішньої дифузії (табл. 4), особливо при 313 К:

$$303 \text{ К } k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,09:0,128:0,153=1:1,4:1,7$$

$$313 \text{ К } k_{\text{зовн.,1}} : k_{\text{зовн.,2}} : k_{\text{зовн.,3}} = 0,147:0,167:0,184= 1:1,14:1,25.$$

Одержані результати узгоджуються з наведеним раніше аналізом інтегральних кінетичних кривих сорбції урану (рис. 3) різними фракціями аніоніту АВ-17-8.

Внутрішня дифузія спостерігається на невеликих ділянках кінетичних кривих до того часу, як настає адсорбційна рівновага. Її константи швидкості (табл. 5) незначно зростають при подрібненні частинок адсорбенту; обернено пропорційна залежність між константою швидкості внутрішньої дифузії і квадратом розміру частинок адсорбенту не спостерігається. Для усіх фракцій адсорбенту константи швидкості внутрішньої дифузії мають у 1,5–3,3 рази більші чисельні значення, ніж константи швидкості зовнішньої дифузії.

Таблиця 5

Результати обробки експериментальних кінетичних кривих адсорбції урану частинками фракцій 1, 2 та 3 аніоніту АВ-17-8 моделлю внутрішньої дифузії Бойда

Table 5

Results of experimental kinetic curves analysis of uranium adsorption by fractions 1, 2 and 3 particles of the anion exchanger АВ-17-8 using the Boyd's internal diffusion model

T, К	B, хв ⁻¹	Рівняння лінії тренду	R ₂	ARE, %
Фракція 1				
293	0,29	y = -0,2917x + 3,6044	0,9999	1,9
303	0,18	y = -0,1809x + 0,6633	0,9999	3,9
313	0,36	y = -0,3584x + 2,5719	0,9999	0,2
Фракція 2				
293	0,36	y = -0,3584x + 3,6807	0,9999	4,7
303	0,32	y = -0,3178x + 2,0698	0,9999	2,4
313	0,14	y = -0,1386x - 0,8961	0,9999	1
Фракція 3				
293	0,36	y = -0,3584x + 2,5719	0,9999	1,2
303	0,26	y = -0,2565x + 0,6438	0,9999	0,8
313	0,25	y = -0,2506x + 0,4159	0,9999	0,5

Сукупність наведених фактів свідчить про те, що переважно зовнішня дифузія є лімітуючою стадією адсорбційного процесу і визначає загальну швидкість процесу. Наявність ділянок внутрішньої дифузії з більшими, але співставними значеннями константи швидкості, дозволяє припустити змішанодифузійний характер процесу для всіх досліджуваних зразків.

В цілому слід зазначити, що дифузійні моделі краще описують кінетику адсорбції урану при даних умовах дослідів порівняно з кінетичними моделями.

ВИСНОВКИ

Для імітації побічних продуктів виробництва різного ступеня дисперсності досліджено три фракції аніоніту АВ-17–8. Встановлено, що усі фракції були полідисперсними системами з ефективними діаметрами 31–122 мкм (фракція 1), 14–80 мкм (фракція 2), 5–70 мкм (фракція 3) і найвірогіднішими діаметрами частинок 63, 29 та 10 мкм, відповідно. Вивчено кінетику адсорбції урану залежно від дисперсності адсорбенту та температури. Знайдено, що час досягнення адсорбційної рівноваги при 293 К складає 40 хв (фракція 1), 30 хв (фракція 2) і 20 хв (фракція 3), а при 313 К – 20 хв незалежно від розміру частинок адсорбенту. З позицій формальної кінетики розраховано константи швидкості та енергію активації адсорбційного процесу, яка складає (кДж/моль): 45,1 (фракція 1), 11,6 (фракція 2) і 7,5 (фракція 3). Встановлено, що адсорбція урану протікає в перехідній області (фракція 1) або в дифузійній області (фракції 2 і 3). Здійснено моделювання кінетики адсорбції урану та розраховано основні кінетичні характеристики процесу адсорбції урану з використанням кінетичних моделей (псевдо-першого та псевдо-другого порядку) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії Бойда). Встановлено, що кінетика адсорбції урану підпорядковується моделі псевдо-другого порядку, що свідчить про максимально швидку хемосорбційну та іонообмінну взаємодію функціональних груп аніоніту АВ-17–8 з ураном, особливо при використанні фракцій 2 і 3. Показано, що при 293 К спостерігається кореляція між відношеннями констант швидкості зовнішньої дифузії та зворотними розмірами частинок адсорбентів. Зроблено висновок, що переважно зовнішня дифузія є лімітуючою стадією адсорбційного процесу. Наявність ділянок внутрішньої дифузії з більшими, але співставними значеннями константи швидкості, вказує на змішанодифузійний характер процесу для всіх досліджуваних зразків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К.: Лібра, 2011. – 156 с.
2. Шаталов М.М. Уран надр України: геохімія урану та історія створення мінерально-сировинної бази // Вісник НАН України. – 2015. – № 10. – С. 50–59.
3. Сорокін О. Проблеми розвитку уранової промисловості. Презентація в рамках Міжнародної конференції «Український ядерний форум 2019: ядерна енергетика – стан та тенденції розвитку». Київ, 3–4 липня 2019.
4. Закон України Про видобування і переробку уранових руд від 19.11.1997 р. (чинна редакція від 01.01.2024 р.) // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – № 11–12. – Ст. 39.
5. WHO. Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies. – Geneva, 2024. – 220 p.

6. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine // J. Environ. Radioact. – 2023. – Vol. 268–269. – An. 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
7. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N6. – P. 849–855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
8. Державне підприємство “Смоли”. Український виробник іонообмінних смол. <http://smoly.com.ua/silnoosnovnyiy-anionit-17-8>.
9. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1966. – 256 с.
10. Солдаткіна Л.М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод): практикум для студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова, 2021. – 100 с.
11. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: підручник. Вид. 3-є. – Вінниця: Нова Книга, 2014. – 496 с.
12. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник. А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик; під ред. А.К. Запольського. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2025

O. V. Perlova, D. D. Kravchuk

Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
2 Zmiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

EFFECT OF THE STRONGLY BASIC ANION EXCHANGER AB-17-8 DISPERSION ON THE KINETICS OF URANIUM (VI) REMOVAL FROM MODEL SOLUTIONS

The by-products of commercial ion exchange resins are characterized by varying degrees of particle dispersion. They are potential adsorbents for the removal of heavy metal ions, including uranium, from aqueous media. The effect of the strongly basic anion exchanger AB-17-8 in the Cl-form dispersion on the efficiency, kinetics and mechanism of uranium removal from model carbonate solutions was investigated. Dispersion analysis was conducted for three fractions of anion exchanger AB-17-8. The studied fractions are polydisperse systems with effective diameters of 31–122 μm (fraction 1), 14–80 μm (fraction 2), and 5–70 μm (fraction 3). The kinetics of uranium adsorption was studied as a function of adsorbent dispersion and temperature. It was found that the uranium adsorption rate increases with decreasing adsorbent particle size and increasing temperature. The activation energy of the adsorption process was calculated (kJ/mol): 45.1 (fraction 1), 11.6 (fraction 2) and 7.5 (fraction 3). It was found that uranium adsorption occurs in the transition region (fraction 1) or in the diffusion region (fractions 2 and 3). The kinetics of uranium adsorption was modelled and the main kinetic characteristics of the uranium adsorption process were calculated using kinetic models (pseudo-first and pseudo-second order) and diffusion models (external diffusion and internal Boyd's diffusion). It was found that the kinetics of uranium adsorption follows a pseudo-second-order model and proceeds in a mixed-diffusion regime, but external diffusion limits the overall process rate to a greater extent.

Keywords: adsorption; uranium; kinetics; modelling of adsorption kinetics; external diffusion; internal diffusion.

REFERENCES

1. Kornilovych B. Yu., Sorokin O.H., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.Y. *Pryrodookhoronni tekhnolohiy v uranovydobuvnyi ta pererobnyi promyslovosti*, Libra, Kyiv, 2011. 156 p. (in Ukrainian)
2. Shatalov M.M. *Uran nadr Ukrainy: heohimiya uranu ta istoriya stvorennia mineralno-syrovynnoy bazy*. Visnyk NAN Ukrainy, 2015, no 10, pp. 50–59. (in Ukrainian)
3. Sorokin O. *Problemy rozvytku uranovoy promyslovosti. Prezentatsiya v ramkakh Mizhnarodnoy konferentsiyi «Ukrainskyi yadernyi forum 2019: yaderna enerhetyka – stan ta tendentsii rozvytku»*. Kyiv, 3–4 lypnia 2019. (in Ukrainian)
4. *Zakon Ukrainy Pro vydobuvannya i pererobku uranovykh rud* vid 19.11.1997 (chynna redaktsiya vid 01/01/2024). Vidomosti Verkhovnoyi Rady Ukrainy, 1998, no 11–12, st. 39. (in Ukrainian)
5. WHO. *Guidelines for drinking-water quality: Small water supplies*. Geneva, 2024. 220 p.
6. Rudakov D., Pikarenia D., Orlinska O., Rudakov L., Hapich H. *A predictive assessment of the uranium ore tailings impact on surface water contamination: Case study of the city of Kamianske, Ukraine*. J. Environ. Radioact., 2023, vol. 268–269, 107246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107246>
7. Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. *Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 6, pp. 849–855. <https://doi.org/10.1134/S107042721206002X>
8. Derzhavne pidpriemstvo “Smoly”. Ukrainskyi vyrobnyk ionoobminnykh smol. <http://smoly.com.ua/silnoosnovnyi-anionit-av-17-8>
9. Savvin S.B. *Arsenazo III. Metody fotometricheskoho opredeleniya redkih i aktinidnykh elementov*, Atomizdat, Moskva, 1966, 256 p. (in Russian)
10. Soldatkina L.M. *Adsorbenty ta adsorbtsiyni protsesy (ochystka pryrodnykh ta stichnykh vod): praktykum dlia studentiv himichnykh spetsialnostei zakladiv vyshchoy osvity*. Odes. nats. un-t im. I.I. Mechnykova, Odesa, 2021, 100 p. (in Ukrainian)
11. Homonai V.I. *Fizychna ta koloidna khimiia: pidruchnyk*. Vyd. 3- ye. Vynnytsia. Nova Knyha, 2014. 496 s.
12. Zapolskyi A.K. *Fizyko-khimichni osnovy tekhnolohii ochyshchennia stichnykh vod: pidruchnyk*. A. K. Zapolskyi, N.A. Mishkova-Klymenko, I.M. Astrelin, M.T. Bryk; pid red. A. K. Zapolskoho. K.: Libra, 2000. 552 s.