

УДК 546.791.6-381:546.795.4:542.81

**В. В. Менчук, Н. О. Перлова**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

### ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ(VI) І ТОРІЮ(IV) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИМИ СОРБЕНТАМИ

Досліджено ефективність використання нового сорбенту на основі силікагелю при вилученні урану(VI) і торію(IV) із розбавлених водних розчинів. Показано, що досліджуваний сорбент краще поглинає уран(VI) і торій(IV), ніж відомий сорбент (силікагель). Вивчено вплив часу контакту фаз, рН середовища, природи металу та іонного складу розчину на ефективність процесу сорбції урану(VI) і торію(IV). Експериментально отримані ізотерми сорбції оброблені за допомогою рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха.

**Ключові слова:** уран, торій, сорбція.

У зв'язку з перспективою розвитку уранодобуваючої промисловості України [1] актуальною стає проблема розробки ефективних та доступних методів вилучення невеликих кількостей урану та торію з великих об'ємів розчинів різноманітного йонного складу, які утворюються при добуванні та гідрометалургічній переробці уранових руд [2]. Крім того, стічні води, що містять уран і торій, відрізняються високою хімічною токсичністю (гранично допустима концентрація урану в воді відкритих водоймищ складає 0,05 мг/л, торію – 0,032 мг/л [3]). Тому перед викидом у відкриті водойми такі води мають бути ретельно очищені.

Мета даної роботи – з'ясування можливості вилучення урану(VI) і торію(IV) із розбавлених водних розчинів з використанням нового сорбенту на основі силікагелю, а також проведення порівняльного аналізу сорбційної здатності досліджуваного та відомого (силікагель) сорбентів.

#### Матеріали і методика експерименту

Об'єктами дослідження служили сульфатні та карбонатні розчини урану(VI), а також нітратні та сульфатні розчини торію (IV), які містили  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  моль металу в літрі. Концентрація сульфат-, карбонат- і нітрат-іонів складала 0,02 моль/л. Для приготування розчинів використовували хімічно чисті солі  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ,  $NaHCO_3$ , а також хімічно чисті концентровані сульфатну та нітратну кислоти. Значення рН сульфатних розчинів урану, сульфатних та нітратних розчинів торію складало 2,6, карбонатних розчинів урану – 7,2.

В якості сорбентів використовували дослідний зразок на основі силікагелю, який має питому поверхню 360 м<sup>2</sup>/г, характеризується наявністю мезопор, а також силікагель марки L 5/40 виробництва Chemapol (Чехія).

Досліди з сорбції урану і торію проводили таким чином. До конічної колби ємністю 50 мл вносили 0,01 г сорбенту, заливали 20 мл досліджуваного розчину, закривали притертою пробкою та залишали у спокої при кімнатній температурі

$20 \pm 2^\circ\text{C}$  на дві доби. Після цього вміст колби центрифугували за допомогою лабораторної центрифуги ЦУМ-1 зі швидкістю 7000 об/хв. протягом 10 хв. Центрифугат відокремлювали від осаду та аналізували на вміст урану або торію фотоколориметрично за стандартними методиками [4–5] з використанням в якості реагента арсеназо III.

Величину сорбції ( $A$ ) урану чи торію розраховували за зміною концентрації металу у розчині до та після сорбції:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – відповідно вихідна та рівноважна концентрація металу у розчині, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – наважка сорбенту, г;  $A$  – питома сорбція, тобто кількість металу, сорбована одиницею маси сорбенту, моль/г.

Про ефективність сорбції металів судили також за ступенем сорбції ( $S$ ):

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – відповідно вихідна та рівноважна концентрація металу у розчині.

Оптичну густину визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Значення рН розчинів визначали за допомогою універсального іономеру ЕВ – 74 зі скляним електродом. Для зміни рН використовували 0,1 М та 1 М розчини КОН і НСІ.

### Результати дослідження та їх аналіз

Як показали дослідження з вивчення динаміки сорбції, ступінь сорбції різко зростає (до 60%) протягом перших двох діб, а у наступні 28 діб зростає несуттєво (від 60 до 72%). Тому наступні досліди по сорбції урану та торію проводили протягом 2 діб, вважаючи залишкову концентрацію металів у розчинах після сорбції рівноважною концентрацією.

Невелика швидкість сорбції металів досліджуваним сорбентом пояснюється, на нашу думку, відсутністю перемішування системи, що призводить до малої швидкості дифузії сорбату до поверхні сорбенту. Таким чином, можна припустити, що в перші 2 доби від початку сорбції (коли спостерігається достатньо високий градієнт концентрації металу [6]) процес протікає у зовнішньодифузійній області, тобто лімітується швидкістю дифузії сорбату з об'єму розчину до поверхні сорбенту. У наступному швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії сорбату в порах сорбенту, тобто протікає у внутрішньодифузійній області [6].

Значення рН середовища значно впливає на сорбцію урану та торію досліджуваним сорбентом. Це обумовлено зміною форм знаходження іонів у розчині внаслідок комплексоутворення та гідролізу, а також впливом кислотності середовища на властивості сорбенту. На рис. 1, а; 2, а, в якості прикладу показано вплив рН на сорбцію урану з його сульфатних розчинів і торію з його нітратних розчинів. З рис. 1, а; 2, а видно, що при додаванні лугу до розчинів сорбція металів зростає і досягає максимального (при даних умовах дослідів) значення в інтервалі рН 6–8 (для сорбції урану) та 6–10 (для сорбції торію). Слід зазначити, що торій з його нітратних розчинів сорбується краще, ніж уран із сульфатних розчинів.

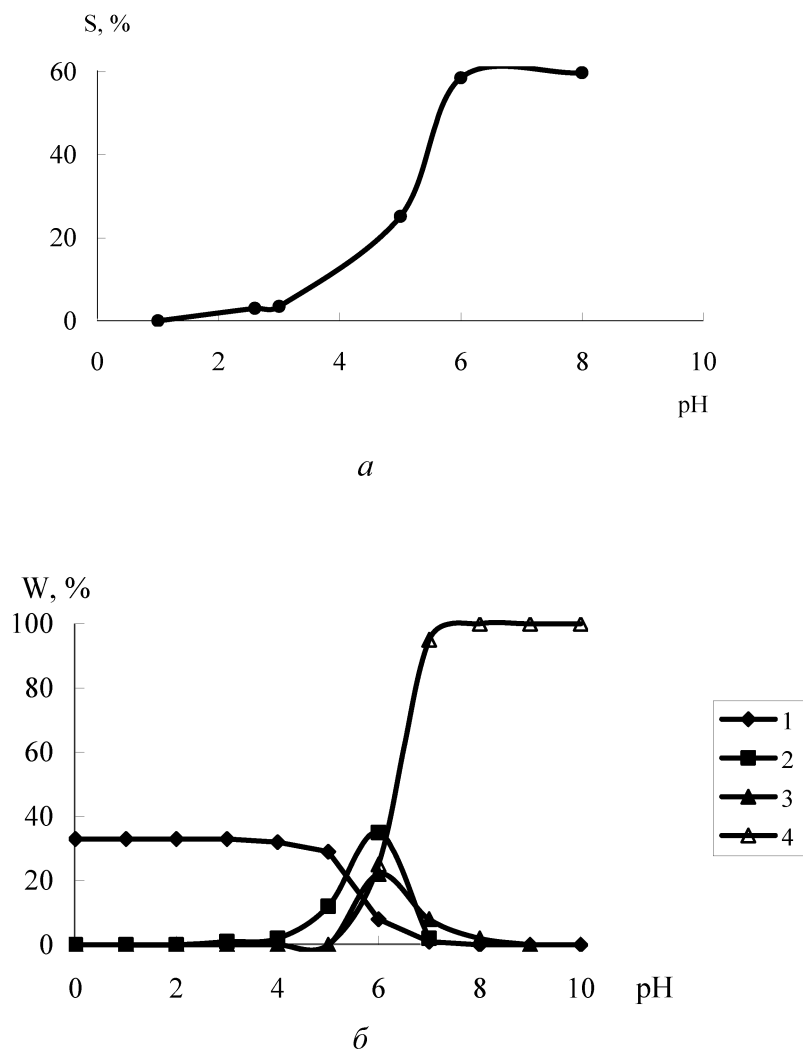


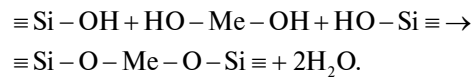
Рис. 1. Вплив рН: *а* – на ступінь сорбції (S) урану з його сульфатних розчинів; *б* – на форми знаходження урану в сульфатних розчинах:

1 –  $UO_2^{2+}; [UO_2(SO_4)]^0; [UO_2(SO_4)]^{2-}$ ; 2 –  $UO_2(OH)^+$ ; 3 –  $UO_2(OH)_2$ ; 4 –  $UO_2(OH)_3^-$

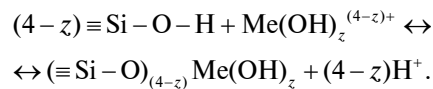
Для встановлення механізму вилучення урану і торію з різноманітних середовищ нами були розраховані [7, 8] форми знаходження урану в сульфатних розчинах і торію в нітратних розчинах в широкому інтервалі рН (рис. 1, б; 2, б) з врахуванням одночасного перебігу реакцій комплексоутворення та гідролізу.

При розрахунках були використані ступінчаті константи гідролізу ( $K_r$ ) уранілю йону та йону торію [9], а також константи нестійкості відповідних комплексів [10]. Зіставлення даних по впливу рН на ступінь сорбції урану з формами знаходження металу в сульфатних розчинах (рис. 1, б) показало, що при оптимальних рН уран сорбується як у вигляді позитивних і негативних гідроксокомплексів скла-

ду  $UO_2(OH)^+$ ,  $UO_2(OH)_3^-$ , так і у вигляді гідроксиду уранілу  $UO_2(OH)_2$ . В інтервалі рН 1–3 уран присутній у розчині у вигляді  $UO_2^{2+}$ ;  $[UO_2(SO_4)]^0$ ;  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ . В цьому інтервалі рН сорбція урану незначна (досягає лише 3,5%). Це пов'язано, ймовірно, зі стеричними перешкодами, які виникають при сорбції великих за розміром сульфатних комплексів уранілу в мезопорах сорбенту. При рН 4 в розчині починають утворюватися гідросокомплекси складу  $UO_2(OH)^+$ , а при рН 5 – гідроксид уранілу  $UO_2(OH)_2$ . Максимальний вміст цих частинок в розчині спостерігається при рН  $\approx 6$ . Сорбційна здатність гідросокомплексів уранілу, як видно з рис. 1 а, набагато вища, ніж катіонів уранілу та його сульфатних комплексів. Механізм сорбції гідросокомплексів уранілу в даному випадку, ймовірно, зводиться до процесу їх сополімеризації [11] з силанольними групами, які входять до складу сорбенту:



Зіставлення даних по впливу рН на ступінь сорбції торію з формами знаходження металу в нітратних розчинах (рис. 2 б) показало, що при оптимальних рН торій сорбується у вигляді його гідроксиду  $Th(OH)_4$ . В інтервалі рН 2–6 торій сорбується у вигляді суміші частинок  $Th^{4+}$ ,  $Th(OH)^{3+}$ ,  $Th(OH)_2^{2+}$ ,  $Th(OH)_3^+$ . В цьому інтервалі рН сорбція торію безперервно зростає від 15 до 86,5%. Оскільки обидва сорбенти містять силікагель, що є катіонообмінником слабокислотного типу, то, мабуть, в даному інтервалі рН торій сорбується за реакцією



Вивчення ізотерм сорбції показало (рис. 3–4), що уран і торій інтенсивно сорбуються як досліджуваним сорбентом, так і силікагелем, причому досліджуваний сорбент краще концентрує дані метали. Сорбція урану з його карбонатних розчинів і торію з його сульфатних та нітратних розчинів описується ізотермами, кожна з яких має максимум (рис. 3–4). Наявність максимуму відображає стан сорбату у розчинах – наявність частинок, різних за сорбційною активністю. Аналогічний вигляд ізотерм сорбції урану та торію досліджуваним сорбентом і силікагелем свідчить про однаковий механізм сорбції.

З рис. 3, 4 видно, що найкраще дані сорбенти вилучають уран з карбонатних розчинів, а найгірше – торій з його сульфатних розчинів. Рівноважна концентрація металу у розчині, яка відповідає максимуму на ізотермі сорбції, співпадає при використанні досліджуваного сорбенту і силікагелю. Рівність рівноважних концентрацій урану та торію, що відповідають максимуму, під час сорбції урану з його карбонатних розчинів і торію з його сульфатних розчинів, на наш погляд, можна пояснити тим, що в цих випадках відбувається сорбція ацидокомплексів даних металів, розмір котрих, імовірно, найкраще відповідає розмірові пор сорбентів.

З метою отримання кількісних характеристик сорбційної взаємодії урану та торію досліджуваним сорбентом була зроблена спроба використати до експери-

ментально отриманих ізотерм сорбції деяких відомих сорбційних рівнянь (Ленгмюра та Фрейндліха).

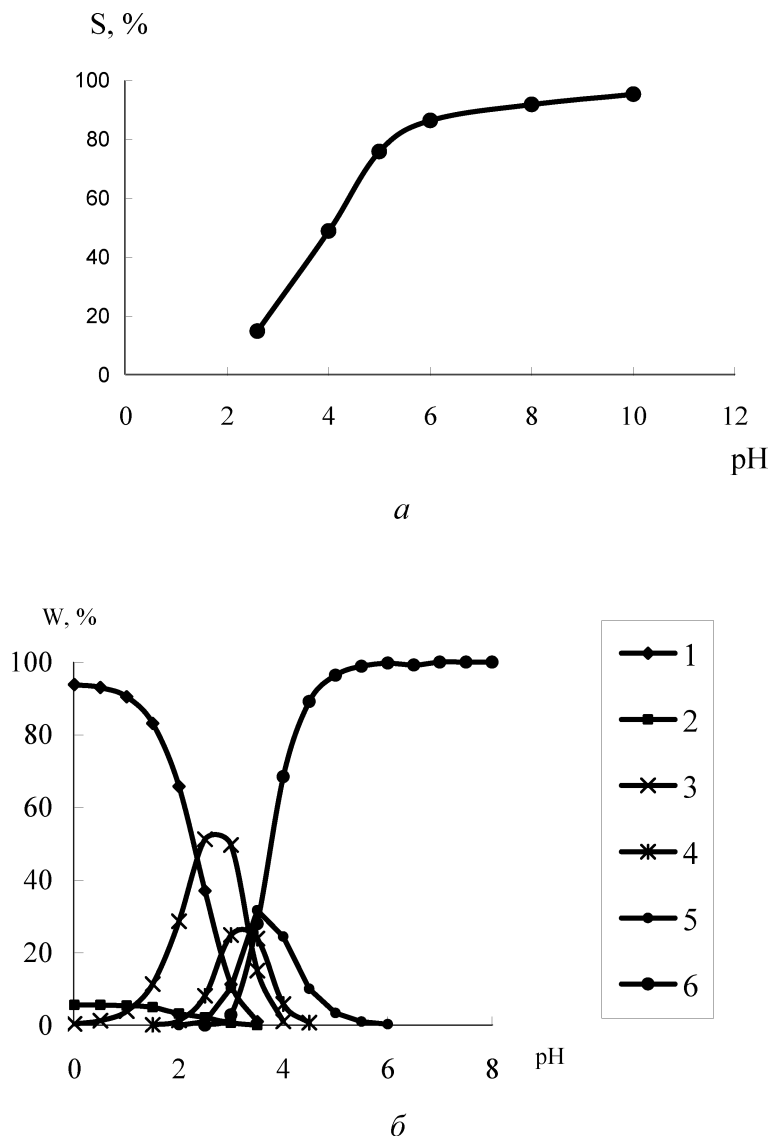


Рис. 2. Вплив рН: *a* – на ступінь сорбції (S) торію з його нітратних розчинів; *b* – на форми знаходження торію в його нітратних розчинах: 1 – Th<sup>4+</sup>; 2 – Th(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup>; 3 – Th(OH)<sup>3+</sup>; 4 – Th(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>; 5 – Th(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>; 6 – Th(OH)<sub>4</sub>

Перевірку відповідності того чи іншого рівняння сорбції характерові експериментальної залежності здійснювали, використовуючи метод лінеаризації.

Нижче приведено використані в роботі сорбційні рівняння:

- рівняння Ленгмюра в лінеаризованій формі:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}, \quad (3)$$

де  $A_{\infty}$  – гранична сорбція, моль/г;  $K$  – константа сорбційної рівноваги, яка не враховувала конкурентну сорбцію розчинника;  $C_p$  – рівноважна концентрація сорбату в розчині, моль/л;  $A$  – питома сорбція, моль/г;

• рівняння Фрейндліха в логарифмічній формі:

$$\lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p, \quad (4)$$

де  $\beta$  і  $n$  – константи.

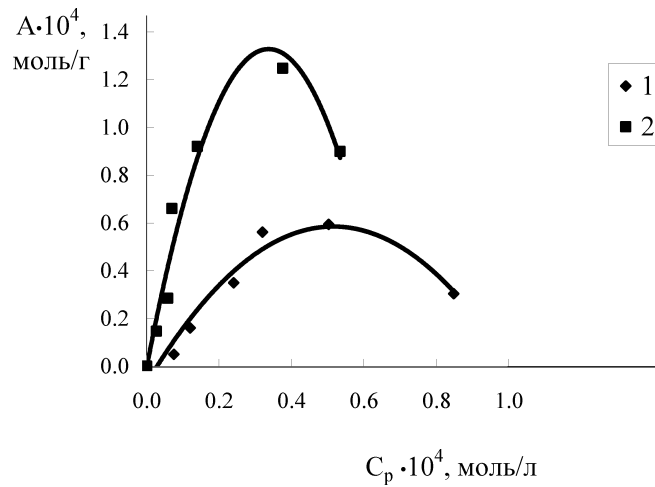


Рис. 3. Ізотерми сорбції урану з його карбонатних розчинів силікагелем (1) і досліджуваним сорбентом (2). Значення рН 7

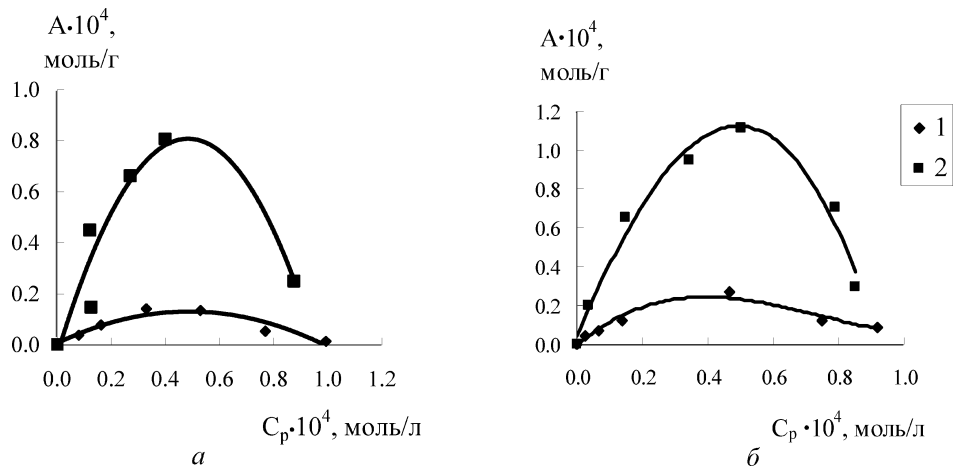


Рис. 4. Ізотерми сорбції торію з його сульфатних (а) і нітратних (б) розчинів силікагелем (1) та досліджуваним сорбентом (2). Значення рН 2,6

В табл. 1 наведено результати обробки експериментальних ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (на початкових ділянках) і Фрейндліха. Із табл. 1 видно, що ізотерми сорбції торію як з нітратних, так і з сульфатних розчинів добре описуються рівняннями Ленгмюра (на початкових ділянках) і Фрейндліха, а ізотерми сорбції урану з його карбонатних розчинів описуються лише рівнянням Фрейндліха; рівняння Ленгмюра в даному випадку застосувати не можна (відрізок, який відтинає пряма на осі ординат, негативний, що протиречить його фізичному змісту).

В табл. 2 наведені чисельні значення констант рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, розраховані за допомогою експериментальних рівнянь (табл. 1), а також величини вільної енергії сорбції  $\Delta G^0$  розраховані за допомогою рівняння  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ .

Таблиця 1

Результати обробки ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра (а) і Фрейндліха (б)

Метал	Середовище	Сорбент	Рівняння	Коефіцієнт лінійної кореляції
Уран	Карбонатне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1894 \cdot \frac{1}{C_p} - 0,0580 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9909$
			б) $\lg A = 1,1244 \cdot \lg C_p + 1,3961$	$R^2 = 0,9862$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 0,8459 \cdot \frac{1}{C_p} - 0,7771 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9982$
			б) $\lg A = 1,5822 \cdot \lg C_p + 2,8786$	$R^2 = 0,9710$
Торій	Сульфатне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1661 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,8558 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9999$
			б) $\lg A = 0,4886 \cdot \lg C_p - 1,9447$	$R^2 = 0,9918$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 2,0792 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,5015 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9985$
			б) $\lg A = 0,9327 \cdot \lg C_p - 0,6613$	$R^2 = 0,9967$
Торій	Нітратне	Досліджуваний	а) $\frac{1}{A} = 0,1675 \cdot \frac{1}{C_p} + 0,5237 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9987$
			б) $\lg A = 0,6656 \cdot \lg C_p - 1,0519$	$R^2 = 0,9873$
		Силікагель	а) $\frac{1}{A} = 0,7746 \cdot \frac{1}{C_p} + 2,2751 \cdot 10^4$	$R^2 = 0,9977$
			б) $\lg A = 0,6539 \cdot \lg C_p - 1,7425$	$R^2 = 0,9992$

Аналіз результатів, наведених у табл. 2, показав, що значення констант рівняння Фрейндліха для сорбції урану значно відрізняються від аналогічних величин, характеризуючих сорбцію торію. Так, для сорбції урану константи  $\beta$  значно більші, ніж для сорбції торію, а значення константи  $n < 1$  (тоді як для сорбції торію  $n > 1$ ). Останнє свідчить про значну взаємодію сорбат-сорбат в сорбційному шарі при сорбції урану [12].

Величини  $K$ , які характеризують енергію взаємодії сорбату з сорбентом, мають більші значення для сорбції торію досліджуваним сорбентом у порівнянні з силікагелем. Значення величини  $\Delta G^0$ , які є мірою спорідненості сорбату до сорбенту, досить великі ( $-18,97 \div -26,43$  кДж/моль), вказують на помітну спорідненість торію до даних сорбентів та переважно хімічний характер сорбції.

Таблиця 2

**Чисельні значення констант рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, а також вільної енергії сорбції урану і торію досліджуваним сорбентом і силікагелем**

Метал	Середовище	Сорбент	Константи				
			Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха	
			$A_L \cdot 10^4$ , моль/г	$K \cdot 10^{-4}$ , л/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\beta$	$n$
Уран	Карбонатне	Досліджуваний	–	–	–	24,9	0,89
		Силікагель	–	–	–	752,7	0,63
Торій	Сульфатне	Досліджуваний	1,1685	5,1523	-26,43	0,01	2,05
		Силікагель	1,9940	0,2412	-18,97	0,22	1,07
Торій	Нітратне	Досліджуваний	1,9095	3,1266	-25,21	0,09	1,50
		Силікагель	0,4395	2,9374	-25,06	0,02	1,53

Оскільки рівняння Ленгмюра не можна застосовувати для опису ізотерм сорбції урану з карбонатних розчинів, зміну вільної енергії сорбції в цих системах розрахувати не вдалося. Для з'ясування характеру сорбції була досліджена десорбція урану дистильованою водою. Ступінь десорбції урану склала 75% (десорбцію проводили протягом 2 діб в статичних умовах без перемішування). Отже, сорбція урану при даних умовах дослідів має змішаний характер.

### Література

1. Бабак М. И. // Атомна енергетика та промисловість України. – 1999. – №2. – С. 11–14.
2. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Под ред. Д. И. Скороварова. – М.: Атомиздат, 1979. – 280 с.
3. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде. – Л.: Химия, 1975. – 456 с.
4. Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. Уран. Методы его определения. – М.: Атомиздат, 1964. – 503 с.
5. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение тория в цирконах с новым реагентом арсеназо III // Зав. Лаб. – 1959. – Т. 25, № 10. – С. 1155–1157.
6. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
7. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. – К.: Вища школа, 1984. – 232 с.



8. Гольман А. М., Кузькин С. Ф. О возможности сопоставления результатов флотации соединений урана из карбонатных растворов с расчетными данными по составу системы // Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. – М.: 1975. – С. 78–84.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. Безбородов А. А., Кобылянская А. Г., Жоров В. А. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 4. – С. 1002–1004.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

**В. В. Менчук, Н. А. Перлова**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА(VI) И ТОРИЯ(IV) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ**

**Резюме**

Исследована эффективность использования нового сорбента на основе силикагеля при извлечении урана и тория из разбавленных водных растворов. Показано, что исследуемый сорбент сорбирует уран и торий лучше, чем известный сорбент (силикагель). Изучено влияние времени контакта фаз, pH среды, природы металла и ионного состава раствора на эффективность процесса сорбции урана и тория. Экспериментально полученные изотермы сорбции обработаны с помощью уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха.

**Ключевые слова:** уран, торий, сорбция.

**V. V. MENCHUK, N. A. PERLOVA**

I. I. Mechnikov Odessa national university,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65082, Ukraine

**ISOLATION OF URANIUM(VI) AND THORIUM(IV) FROM AQUEOUS SOLUTIONS  
BY INORGANIC SORBENTS**

**Summary**

Efficiency of use of a new sorbent on the basis of a silica gel at uranium and thorium isolation from their diluted aqueous solutions was investigated. It is shown that the investigated sorbent sorbs uranium and thorium better than a known sorbent (the silica gel). Influence of phases contact time, pH, the metal nature and solution ionic composition on the efficiency of uranium and thorium sorption process was studied. Experimentally received isotherms sorption are described by means of Langmuir's and Freundlich's equations.

**Keywords:** uranium, thorium, sorption.