

## NEFT VƏ KİMYA SƏNAYESİ TULLANTI SULARINDAN URANİL İONLARINI SELEKTİV SORBSİYA EDƏN SORBENTLƏRİN SİNTEZİ

C.Ə.NAĞIYEV\*, A.A.QƏRİBOV\*, R.M.ALOSMANOV\*\*,  
A.Ə.ƏZİZOV\*\*, V.İ.HÜSEYNOV\*\*\*

\* *AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu*

\*\* *Bakı Dövlət Universiteti*

\*\*\* *FHN, İzotop Xüsusi Kombinatı*

*calalnaghiyev@mail.ru*

*Görülmüş işdə sellüloza əsasında sintez edilmiş yeni funksional qruplu sorbentlərin sulu məhluldan uranın seçici sorbsiyasının qanunauyğunluğu tədqiq edilmişdir. Sellüloza  $\text{CCl}_4$  mühitində, molekulyar oksigen verməklə və  $\text{PCl}_3$ -lə işlənmişdir. Alınan modifikat su, tributil-fosfat, arsenazo III, trioktilfosfinoksid, orto-fosfat turşusu, Trilon B və 4-amino-antiprinlə işlənməklə modifikasiya edilmişdir. Alınan modifikatların sorbsiya tutumu və uranın seçici sorbsiyası tədqiq edilmişdir.  $\text{CHCl}_3$  mühitində tributil-fosfatla işlənmiş modifikat məhluldan iki- və üçvalentli ionların iştirakında belə uranil ionunu yüksək seçiciliklə sorbsiya etməsi müəyyənləşdirilmişdir.*

Son illər sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiq olunan sintetik sorbentlərin sintezində onların sorbsiya edəcəyi ionların çoxkomponentli sənaye tullantı sularından selektiv sorbsiya qabiliyyətlərinin olmasına diqqət yetirilir. Belə tip funksional qruplara malik sorbentlərlə bağlı elmi əsərlərə dövrü elmi jurnallarda geniş rast gəlmək, sorbentlərin sintezi və sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiqinin aktual olmasını göstərir. Son 10 il ərzində bu sahədə aparılan tədqiqat işlərində sintez olunan sorbentlərin yüksək sorbsiya tutumu ilə yanaşı, onların hər hansı iona qarşı seçici sorbsiya xassəsinə malik olmasına xüsusi diqqət yetirirlər. Artıq Eichrom Technologies firması yüksək analitik xassələrə malik, molekulyar və struktur quruluşları “know-how” saxlanılan uran izotopları ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ) üçün “*UTEVA Resin*”, torium izotopları ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) üçün “*TEVA Resin*”, bütün aktinoidləri birgə seçici sorbsiyası üçün “*Actinide Resin\**” markalı sorbentlər sintez edib [1-3]. Hazırda bu sorbentlər müasir radiokimyada aktinoidlərin torpaqda, suda, bitki və heyvan orqanizmlərində analitik vəsfi və miqdarı təyini üçün tətbiq edilir. Qeyd edək ki, bu seçici sorbentlərin sintezi çoxmərhləli sintez, mürəkkəb sintez şəraiti, sintezdə istifadə edilən polimer və reaktivlərin bahalı olması və ən nəhayət, çox vaxt tələb etdiyindən bu sorbentlər yüksək maya dəyərində malikdir. Bu səbəbdən belə seçici sorbentlər sənayedə istifadə edilmir.

Beləliklə, təqdim olunan işin məqsədi respublikamızın neft sənayesinin problemlərindən biri olan neftlə birlikdə çıxan lay suyunun tərkibində olan radioaktiv

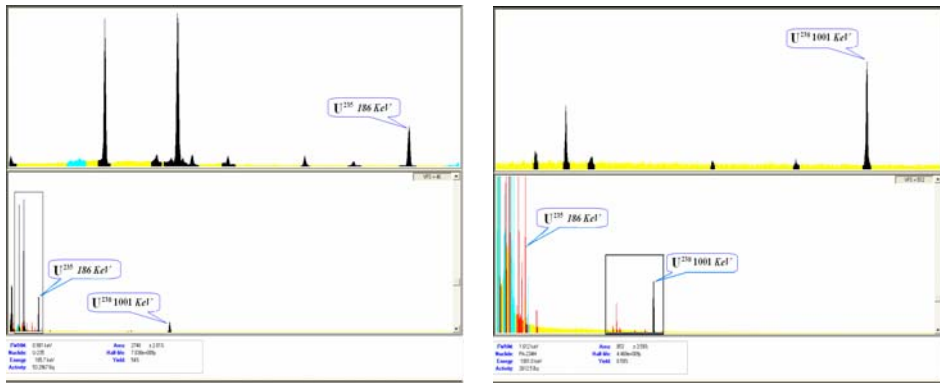
elementləri (uran, torium, radium və s.) lay sularından effektiv şəkildə təmizləmək üçün seçici sorbentlər sintez etməkdir [4].

### Təcrübi hissə

Tərkibi 98% sellülozadan ibarət olan 20 q süzgəc kağızı həcmi 500 ml olan kolbada bidistillə suyunda isladılır və mexaniki qarışdırıcı vasitəsilə 2 saat ərzində qarışdırılır. Alınan horranın üzərinə 80 ml aseton əlavə edilir və  $t < 50^{\circ} C$  şəraitində vakuumda sabit çəkiyə qədər qurudulur. Sonrakı mərhələdə sellülozanın modifikasiyası məlum metodika üzrə aparılmışdır [4]. Belə ki, onun üzərinə 5 ml  $PCl_3$  əlavə etməklə,  $CCl_4$  mühitində, molukulyar oksigen verməklə 14 saat müddətində qara rəngli modifikat sintez edilmişdir. Alınmış hetrogen qarışıqdan bərk faza, yəni modifikat ayrılmışdır. Bu modifikatın su, tributil-fosfat, trioktilfosfinoksid, arsenazo-III, fosfat turşusu, trilon-B, 4-aminoantiprinlə kimyəvi modifikasiyası aparılmışdır. Modifikat su, orto-fosfat turşusu ilə birbaşa, digərləriylə isə  $CHCl_3$  mühitində işlənmişdir. Modifikatların müxtəlif reagentlərlə işlənməsi başa çatdıqdan sonra neytral mühit alınana kimi bidistillə suyu ilə yuyulmuşdur. Sorbentdə  $[-OPO(OH)_2]$  fosfat qrupunun olması potensiomtrik titrləmə metodu ilə təsdiq olunmuşdur.

Tədqiqat işində müxtəlif tərkibli sulu məhlullarda uranil ionunun qatılığı  $UO_2SO_4$  duzu vasitəsilə yaradılmışdır. İstifadə edilən  $UO_2SO_4$  duzunda  $^{235}U$  və  $^{238}U$  izotoplarının kütlə faiz nisbəti uyğun olaraq 0,32:99,68 kimidir [5]. Sorbsiya prosesi 50 mq sorbentlə 50 ml həcmdə  $^{235}U$  izotopunun 240,0 Bk/l həcmi aktivliyində (bu həcmi aktivlik 1060,0 mq/l  $UO_2^{2+}$  uranil ionunun qatılığına ekvivalentdir)  $25^{\circ}C$  temperaturda, 24 saat müddətində statik şəraitdə aparılmışdır.

Məhlulda uranil ionunun qatılığı Canberra (ABŞ) firmasının istehsalı olan yüksək təmizlikli germanium detektorlu (HP Ge) qamma-spektrometrdə təyin edilmişdir. Qamma-spektrometrdə uran izotoplarının aktivlikləri aşağıda göstərilən fotopikllərə əsasən təyin edilir.



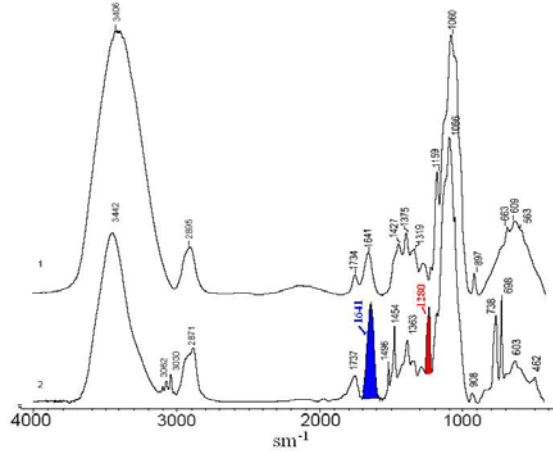
**Şəkl.1.** HP Ge Spektrometrdə  $^{235}U$  və  $^{238}U$  radionuklidlərinin təyin olunduğu fotopikllər;  $^{235}U$  izotopu 186 KeV-ə görə,  $^{238}U$  izotopu isə 1001 KeV-ə görə.

1-ci şəkildə görüldüyü kimi,  $^{235}U$ -in aktivliyi bu izotopun 185,7 keV enerjili 54% çıxımlı qamma pikinə əsasən,  $^{238}U$  izotopunun aktivliyi isə onun parçalanma

məhsulu olan metastabil  $^{234}\text{Pa}$  izotopunun 1001,03 keV enerjili 0,59 % çıxımlı qamma pikinə əsasən təyin edilmişdir. Qeyd edək ki, qamma-spektrmetrdə sorbsiyadan əvvəlki məhlulda  $^{238}\text{U}$  izotopunun aktivliyini təyin etmək mümkündür. Protaktinium və uran elementlərinin kimyəvi xassə və sorbsiya qabiliyyətlərinin fərqli olması filtratda  $^{234}\text{Pa(m)}$  və  $^{238}\text{U}$  izotopları arasında radioaktiv tarazlığın pozulması səbəbindən,  $^{238}\text{U}$ -in aktivliyini  $^{234}\text{Pa(m)}$  izotopunun aktivliyinə əsasən təyin etmək mümkün olmur.

### Nəticələr və onların müzakirəsi

Modifikasiya olunmuş sellülozanın kimyəvi quruluşunun identifikasiyası infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə aparılmışdır. 2-ci şəkildə ilkin sellüloza və reaksiya nəticəsində alınan modifikatın infraqırmızı spekri göstərilib. Şəkildən görüldüyü kimi ilkin sellülozanın İQ spektrində molekullararası və molekul daxili hidrogen rabitəsinin siqnalı 3550–3100  $\text{sm}^{-1}$  geniş udma zolağı var. Bu geniş udma zolağı iki qonşu qlükopiranoza həlqələrində ( $\text{O}^3\text{H}\dots\text{O}^5$ ) atomları arasında molekul daxili hidrogen rabitəsinin, ( $\text{O}^6\text{H}\dots\text{O}^{1''}$ ,  $\text{O}^2\text{H}\dots\text{O}^{6''}$ ) atomları ilə molekullararası hidrogen rabitəsi hesabına yaranır.



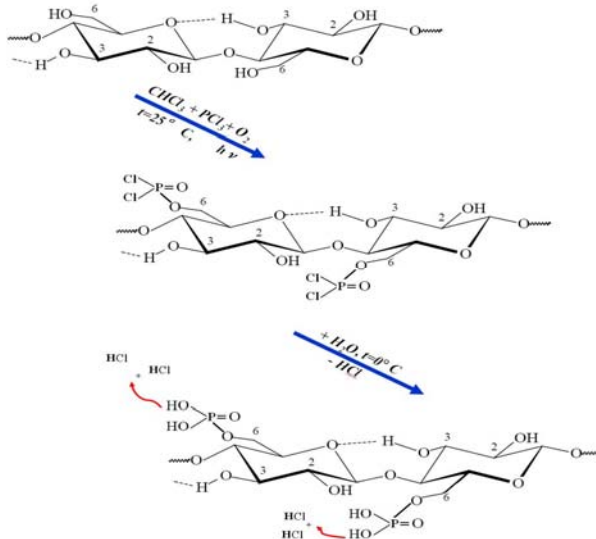
**Şək. 2.**  $\text{CCl}_4$  mühitində  $\text{PCl}_3$  və  $\text{O}_2$ -lə işlənmiş su ilə hidroliz edilmiş modifikatın İQ spekri (2); İlkin sellülozanın İQ spektri (1).

Şəkildən görüldüyü kimi modifikatın İQ spektrində 3550–3100  $\text{sm}^{-1}$  geniş udma zolağının intensivliyinin azalması sintezdən sonra sellüloza zəncirində molekullararası və molekul daxili hidrogen rabitələrin azalmasını göstərir. Buna səbəb  $\text{PCl}_3$ -ün sellüloza zəncirini destruksiya etməsi, və  $[\sim\text{C}^6\text{H}_2\text{OH}]$  qrupuna  $[\sim\text{C}^6\text{H}_2\text{-O-PO}(\text{OH})_2]$  fosfat qrupunun tikilməsi hesabına yaranan fəza çətinliyi hesabına molekullararası hidrogen rabitələrinin azalmasıdır.

İlkin sellülozanın İQ spektrində 1630-1650  $\text{sm}^{-1}$  udma zolağına malik H-O-H kristallaşma suyunun varlığını göstərən siqnal var. Şəkildən görüldüyü kimi modifikatın İQ spektrində bu zolağın intensivliyi artıb. Bu faktı sellüloza zəncirinə  $[\sim\text{C}^6\text{H}_2\text{-O-PO}(\text{OH})_2]$  fosfat qrupunun tikilməsi hesabına hiqroskopikliyin artması ilə izah edirik.

Şəkildən görüldüyü kimi ilkin sellülozanın İQ spektrində (1) birli spirt qrupuna  $[\sim\text{C}^6\text{H}_2\text{-OH}]$  malik olan OH qrupunun rəqsi hesabına yaranan və mərkəzi 1159  $\text{sm}^{-1}$ -ə düşən udma zolağı mövcudur. Modifikatın İQ spektrində (2) bu udma zolağının inten-

sifliyi kəskin azalmışdır. Həmçinin, modifikatın İQ spektrində (2) ilkin sellülozanın İQ spektrində olmayan mərkəzi  $1280 \text{ sm}^{-1}$ -ə düşən və assosasiya olunmuş fosfat qrupun xarakterik udma zolağı yaranmışdır. Mərkəzi  $1159 \text{ sm}^{-1}$  olan udma zolaqlı modifikatın İQ spektrində görünməməsinin səbəbi,  $[\text{O}=\text{PCl}_2]\sim$  birləşməsinin qlükopiranoza həlqəsinə birbaşa deyil, məhz biratomlu spirt qrupundakı  $[\sim\text{C}^6\text{H}_2\text{-OH}]$  oksigen körpüsü vasitəsilə birləşməsini göstərir.



**Şəkl. 3.**  $\text{CCl}_4$  mühitində,  $\text{PCl}_3$  və molekulyar oksigen iştirakında sellülozanın modifikasiyası.

Alınan modifikat su  $[\sim\text{PO}(\text{OH})_2]^*$ , tributil-fosfat ( $\text{R}_1$ )<sup>\*</sup>, arsenazo-III ( $\text{R}_2$ )<sup>\*</sup>, trioktilfisinoksid ( $\text{R}_3$ )<sup>\*</sup>, orto-fosfat turşusu ( $\text{R}_4$ )<sup>\*</sup>, Trilon-B ( $\text{R}_5$ )<sup>\*</sup> və 4-aminoantiprinlə ( $\text{R}_6$ )<sup>\*</sup> işlənməklə modifikasiya edilmişdir. Alınmış modifikatlar sonra distillə suyu ilə neytral mühitə alınana kimi yuyulmuşdur. Beləliklə, sellüloza zəncirinə tikiilmiş  $[\sim\text{O}=\text{PCl}_2]$  qrupu su ilə hidroliz edildikdə  $[\sim\text{PO}(\text{OH})_2]$  funksional qrupuna, tributil-fosfatla işləndikdə  $[\sim\text{PO}(\text{OH})\text{OR}_1]$  funksional qrupuna və s. çevrilir [5]. İşində şərh edildiyi kimi fosforlaşdırılmış ağac kəpəyi ilə sulu məhluldan uranil ionunun sorbsiyası pH 5-də maksimum baş verdiyi müəyyən edilmişdir. Kütləsi 50 mq olan müxtəlif modifikatlarla 50 ml pH-ı 5 olan asetat-ammonium bufer məhlulunda,  $^{235}\text{U}$  izotopunun 240,0 Bk/l həcmi aktivliyində (bu həcmi aktivlik 1060 mq/l  $\text{UO}_2^{2+}$  uranil ionunun qatılığına ekvivalentdir)  $22^\circ\text{C}$  temperaturda, 24 saat müddətində statik şəraitdə aparılmış uranil ionunun sulu məhluldan sorbsiyasının nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi su ilə hidroliz edilmiş modifikat  $[\sim\text{PO}(\text{OH})_2]$  qrupları hesabına verilmiş şəraitdə 46,7 % sorbsiya dərəcəsi göstərir. Bu zaman bu sorbentin statik sorbsiya tutumu 494,7 mq/q olur. Qeyd edək ki, tributilfosfatla və trioktilfisinoksidlə işlənməmiş modifikat uranil ionunun qatılığı 1060 mq/l olan sulu məhluldan optimal pH-da uranil ionlarını praktik olaraq tam sorbsiya edir.  $R_{\text{TBF}}=91,5 \pm 8,4 \%$ ;  $R_{\text{TOFO}}=95,8 \pm 9,4\%$  Bu zaman statik sorbsiya tutumu müvafiq olaraq  $969,5 \pm 63,2$  və  $1015 \pm 71$  mq/q-a çatır.

**Modifikatların optimal pH-da sorbsiya göstəriciləri**

Modifikatın adı	pH 5		
	Sorbsiya dərəcəsi, %	Statik sorbsiya tutumu, mq/q	Statik sorbsiya tutumu, mq-ekv/q
Sell~[PO(OH) <sub>2</sub> ]	46,7 ± 4,1	494,7 ± 27,5	1,83 ± 0,10
Sell~[PO(OH)OR <sub>1</sub> ]*	91,5 ± 8,4	969,5 ± 63,2	3,59 ± 0,23
Sell~[PO(OH)OR <sub>2</sub> ]	77,3 ± 5,5	818,9 ± 41,2	3,03 ± 0,15
Sell~[PO(OH)OR <sub>3</sub> ]	95,8 ± 9,4	1015 ± 71	3,76 ± 0,26
Sell~[PO(OH)OR <sub>4</sub> ]	21,3 ± 1,7	225,3 ± 13,5	0,83 ± 0,05
Sell~[PO(OH)OR <sub>5</sub> ]	62,8 ± 4,9	666,0 ± 37,9	2,47 ± 0,14
Sell~[PO(OH)OR <sub>6</sub> ]	11,9 ± 1,2	125,9 ± 7,8	0,47 ± 0,03

Uranil ionlarını sorbsiya etmiş sorbentlərin distillə suyu və NaNO<sub>3</sub> duz məhlulu ilə desorbsiyası etdikdə uranil ionunun desorbsiyası 5%-i keçməməsi müşahidə edilmişdir. Bu fakt uranilhidroksi kationlarının sorbent funksional qrupları ilə sadəcə ion mübadilə reaksiyası ilə qarşılıqlı təsirdə deyil, sorbent aktiv mərkəzləri ilə davamlı xelat qurluqlu kompleks əmələ gətirməsini sübut edir. Lakin modifikatlardan uranil ionlarını mineral turşular vasitəsilə desorbsiya etmək mümkündür. Nitrat turşusunun 1,0 M qatılığında uranil ionlarının maksimum desorbsiyası baş verərək 96,6 ± 5,4 %-ə, 1,0 M xlorid turşusu ilə isə 92,5 ± 8,4 %-ə çatır.

Beləliklə, tədqiqat işində sintez edilmiş sellülozanın modifikatları Respublikamızın neft sənayesinin problemlərindən biri olan neftlə birlikdə çıxan lay suyunun tərkibində olan radioaktiv elementləri (xüsusən uranın) lay sularından effektiv şəkildə təmizləmək üçün seçici sorbentlər kimi tətbiq edilə bilərlər.

**ƏDƏBİYYAT**

- Horwitz E.P., et al. Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography //Analytica Chimica Acta. 1992, v 266, p. 25-37.
- Horwitz E.P., et al. Dipex: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution //Reactive & Functional Polymers, Separation Sci. and Tech., 1997, 16(4), p.403-416.
- Burnett W.C., P.H.Cable, and Russ Moser, Determination of Radium-228 in Natural Waters Using Extraction Chromatographic Resins //Radioactivity & Radiochemistry. 1995, v.6, № 3, p.36-43.
- Магеррамов А.М., Алосманов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. // Материалы конференции «ФАГРАН-2006». Сборник тезисов. Воронеж: 2006, т.2., с.847.
- Garibov A.A., Azizov A.A., Alosmanov R.M., Naghiyev J.A. Sorption of Uranyl-ions in water solutions phosphorylated wood sawdust //The Fifth Eurasian Conference Nuclear Sciences And Its Application Ankara: 2008, Oct 14-16, p.74.
- Болсуновский А.Я., Бондарева Л.Г., Казбанов В.И.//Изучение механизмов биосорбции изотопов урана на примере одного из видов водных растений (Elodea Canadensis) реки Енисей //Вестник КрасГУ. Естественные науки, 2005, № 1, с. 70-73.
- Tsunashima A., Brindley G.W., Bastovanov M. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites //Clays and Clay Minerals, 1981, v. 29, №1, p. 10-16.
- Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Таскев А.И. Влияние кислотности и концентрации водных растворов нитрата уранила на эффективность поглощения урана гидролизным лигнином древесины // Журн. Прикладной химии, 2004, т.77, в. 3, с.474-477.

## **СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ, СЕЛЕКТИВНО СОРБИРУЮЩИХ ИОНЫ УРАНА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Дж.А.НАГИЕВ, А.А.ГАРИБОВ, Р.М.АЛОСМАНОВ,  
А.А.АЗИЗОВ, В.И.ГУСЕЙНОВ**

### **РЕЗЮМЕ**

В данной работе были изучены закономерности селективной сорбции урана из водных растворов, сорбентов с новыми функциональными группами, синтезированных на основе целлюлозы. Целлюлоза подвергалась воздействию  $\text{PCl}_3$  в присутствии молекулярного кислорода в среде  $\text{CCl}_4$ . Полученный раствор далее был модифицирован трибутил фосфатом, арсеназом-III, триоктилфосфиноксидом, орто-фосфатной кислотой, трилоном Б и 4-аминоантипирином. Для полученных модификатов были изучены сорбирующая емкость и избирательные сорбирующие свойства. Была выявлена высокая избирательность сорбции ионов урана сорбентом-модифицирован трибутил фосфатом в среде  $\text{CHCl}_3$  из растворов, содержащие 2 и 3-х валентные ионы.

## **SORBENT SYNTHESIS FOR THE SELECTIVE SORPTION OF U IONS OUT OF OIL AND CHEMICAL INDUSTRY WASTE WATERS**

**J.A.NAGHIYEV, A.A.GARIBOV, R.M.ALOSMANOV,  
A.A.AZIZOV, V.I.HUSEYNOV**

### **SUMMARY**

The paper studies the regularity of uranium ion selective sorption out of aqueous solutions, sorbents with new functional groups synthesized on the basis of cellulose. Cellulose undergoes the influence of  $\text{PCl}_3$  at the presence of molecular oxygen in  $\text{CCl}_4$  medium. The obtained solution was modified by tributyl phosphate, arsenazo-III, trioctylphosphine oxide, orthophosphoric acid, trilon B and 4-aminoantipyrine. The sorption capacity and selectivity of the modified sorbents are investigated. It is established that the sorbent modified by tributyl phosphate in  $\text{CHCl}_3$  medium possesses high selective sorption properties and can select uranium ions out of solutions with 2- and 3-valent ions.