



*Ege University*



# ENVIRONMENTAL PROTECTION: FROM SORBENTS TO MEMBRANES



**KYIV 2016**

**National Academy of Science of Ukraine  
V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry  
Ege University, Turkish Republic**

# **ENVIRONMENTAL PROTECTION: FROM SORBENTS TO MEMBRANES**

**Edited by  
Nalan Kabay  
Yuliya Dzyazko  
Müşerref Arda  
Konstantin Kazdobin**

**Referees: Semih Ötleş, Valerii Myronchuk, Idil Ipek, Valentina Sazonova**

**ART OK Publisher**

**KYIV 2016**

УДК 544.018.2: 544.472.3 + 555.11+666.22

Коллективна монографія «Environmental Protection: from Sorbents to Membranes» - під ред. проф. Н. Кабай, докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, проф. М. Арда, докт. хім. наук К.О. Каздобіна - 108 с.

Коллективна монографія включає статті за матеріалами українсько-турецького семінару, який було проведено 11 листопада 2016 р. на базі Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України за участю фахівців Егейського університету (Турецька республіка) та за підтримки Відділення хімії НАН України, Відділу міжнародних зв'язків НАН України, а також Наукової та Технічної дослідної Ради Турецької республіки TÜBİTAK. У монографії наведено результати досліджень, які направлені на вилучення токсичних і цінних компонентів із розчинів техногенного та природного походження, зокрема з біологічних рідин, із застосуванням сорбційних та мембранних методів. Результати робіт можуть бути застосовані у водопідготовці, хімічній, фармацевтичній, харчовій промисловості. Особливу увагу приділено синтезу нових матеріалів для процесів розділення та впливу структури цих матеріалів на їх функціональні властивості: проникну здатність, електропровідність, каталітичну спроможність тощо.

Монографія є корисною для фахівців в області мембранних та сорбційних технологій, а також для студентів вищих навчальних закладів.

**Рецензенти:** Проф. Утлеш Селіх (Егейський університет, Турецька республіка), докт. техн. наук Мирончук Валерій Григорович (Національний університет харчових технологій, Україна), докт. Іпек Іділь (Егейський університет, Турецька республіка), докт. хім. наук, проф. Саконова Валентина Федорівна (Одеський Національний університет ім. І. І. Мечникова).

*Рекомендовано до друку Вченою радою ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України (протокол № 15 від 19 жовтня 2016 р.).*

**ISBN 978-966-97621-2-2**

© Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, 2016

© Коллектив авторів, 2016

© V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Ukraine, 2016

© Authors Team, 2016

© Егейський університет, Туреччина, 2016

© Коллектив авторів, 2016

© Ege University, Turkey, 2016

© Authors Team, 2016

UDC 544.726+546.791.6-381

## **SORPTION REMOVAL OF URANIUM (VI) COMPOUNDS WITH ORGANIC-INORGANIC ION-EXCHANGERS**

**N.O. Perlova<sup>1</sup>, O.V. Perlova<sup>1</sup>, I.Yu. Halutska<sup>1</sup>, Yu.S. Dzyazko<sup>2</sup>,  
A.V. Palchik<sup>2</sup>, V.F. Sazonova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*I.I. Mechnikov Odesa National University, 2 Dvoryanska Str., 65082, Odesa,  
Ukraine,*

*e-mail: [n.perlova@yandex.ua](mailto:n.perlova@yandex.ua)*

<sup>2</sup>*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,  
32/34 Palladin ave., 03142, Kyiv, Ukraine,*

*e-mail: [dzyazko@gmail.com](mailto:dzyazko@gmail.com)*

**Abstract.** Organic-inorganic composites based on ion exchange resins containing zirconium hydrophosphate (cation-exchanger) and hydrated zirconium dioxide (anion-exchanger) were applied to removal of soluble U(VI) compounds from modeling solutions. The advantages of the composites over the pristine resins are more significant sorption capacity, higher sorption rate and more facile regeneration.

**Keywords:** *organic-inorganic ion-exchangers, zirconium hydrophosphate, hydrated zirconium dioxide, uranyl ions, waste water treatment.*

**Introduction.** Purification of liquid wastes after processing of poor uranium-containing ores [1] is an actual ecological problem (maximal allowable concentration of soluble uranium compounds in waste waters is 0.015 – 0.6 mg dm<sup>-3</sup> [2, 3]). Sorption is the most widespread method for removal of these highly toxic impurities from diluted aqueous solutions, the development of new effective sorbents is in a focus of attention. In addition to sorbents investigated earlier [4-6], organic-inorganic ion-exchangers are rather prospective [7]. These materials are characterized by higher sorption rate than the inorganic materials, moreover, they are more selective than ion exchange resins. The aim of the research is to estimate a possibility to use organic-inorganic cation- and anion-exchangers for removal of uranium (VI) compounds from modeling solutions of different composition.

**Experimental.** Aqueous solutions of uranium (VI) acetate were used (2.0·10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>). Additionally the solutions contained acid or salt (0.02 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl or NaHCO<sub>3</sub>). These reagents are used for treatment of uranium-containing minerals. Under these experimental conditions, uranium was in a form of cations in the chloride solution (98.3% of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and 1.6% of [UO<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>,) [8]. The sulfate solution contained anionic and neutral complexes, such as [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)] (46.3%) and [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (6.5%) and also UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> cations (46.3%). There were [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (87%) and [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> (13%) in the carbonate solution. The modeling solutions were also used (g dm<sup>-3</sup>): I – U(VI) (0.05),

## *Environmental Protection: from Sorbents to Membranes*

FeCl<sub>3</sub> (0.25), HCl (0.73) (modeling waste waters of monazite processing), II – U(VI) (0.007), Cl<sup>-</sup> (0.14), NaHCO<sub>3</sub> (0.46), Ca<sup>2+</sup> (0.01), Mg<sup>2+</sup> (0.07), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.04) (modeling carbonate mine waters), III – U(VI) (0.1), Ca<sup>2+</sup> (0.5), Mg<sup>2+</sup> (0.5), Fe<sup>3+</sup> (0.5), Al<sup>3+</sup> (2), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (15) (modeling technological solutions that are formed during the autopsy of poor uranium ores).

Dowex HCR-S cation exchange resin (*CR*) and EDE-10P anion exchange resin (*AR*) were applied to the investigations. Organic-inorganic sorbents, which had been obtained by modification of these resins with nanopartilces of zirconium hydrophosphate (*CR-ZHP*) or hydrated zirconium dioxide (*AR-HZD*), were also used. The synthesis conditions are given in Table 1.

**Table 1.** Modification Conditions and Sorption of U(VI) Compounds from Sulfate, Chloride and Carbonate Solutions (Sorbent Dosage Was 2 g dm<sup>-3</sup>)

Sorbent	Reagents for modifications	S, %	t <sub>1/2</sub> , min	t <sub>eq</sub> , min	k × 10 <sup>4</sup> , s <sup>-1</sup>
Chloride solution					
<i>CR</i>	-	99.5±0.5	44	120	3.00
<i>CR-ZHP-1</i>	0.1 M ZrOCl <sub>2</sub> 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99.5±0.5	15	80	9.67
<i>CR-ZHP-2</i>	1 M ZrOCl <sub>2</sub> 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99.5±0.5	16	100	5.17
Carbonate solution					
<i>AR</i>	-	99.5±0.5	25	300	2.35
<i>AR-HZD-1</i>	0.1 M ZrOCl <sub>2</sub> 1 M NH <sub>4</sub> OH	99.5±0.5	40	390	2.00
<i>AR-HZD-2</i>	1 M ZrOCl <sub>2</sub> , 1 M NH <sub>4</sub> OH	99.5±0.5	20	300	2.52
Sulfate solution					
<i>AR</i>	-	70.0±0.5	70	210	1.22
<i>AR-HZD-1</i>	0.1 M ZrOCl <sub>2</sub> 1 M NH <sub>4</sub> OH	65.5±0.5	140	300	6.17
<i>AR-HZD-2</i>	1 M ZrOCl <sub>2</sub> , 1 M NH <sub>4</sub> OH	70.5±0.5	60	240	8.50

Sorption experiments were performed under static conditions with continuous shaking at 20±2<sup>0</sup>C during 15–1800 min. The sorbent dosage was 2–10 g dm<sup>-3</sup>. The solutions after sorption were analyzed with a photometric method using arsenazo III [9]. Sorption degree was calculated as:

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

where  $C_0$  and  $C$  are the initial and final concentration of uranium (VI) in the solution.

Desorption experiments were carried out by similar manner using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NaHCO<sub>3</sub> solutions. Desorption degree was determined via:

## *Environmental Protection: from Sorbents to Membranes*

$$S_{d\acute{a}s} = \frac{C_{des}}{C_0 - C} \times 100, \% , \quad (2)$$

where  $C_{des}$  is the concentration of uranium (VI) in the solution after desorption.

**Results and discussion.** Pristine ion exchange resins and organic-inorganic materials remove uranium (VI) compounds practically completely from chloride and carbonate solutions (see Table 1) as well as from the modeling solution II (Table 2), when the sorbent dosage is  $2 \text{ g dm}^{-3}$ . No additional correction of the pH is needed.

**Table 2:** Sorption of Uranium (VI) Compounds from Modeling Solutions

Sorbent	Sorbent dosage, $\text{g dm}^{-3}$	pH	$S, \%$	$t_{1/2}, \text{min}$	$t_{eq}, \text{min}$	$k \times 10^4, \text{s}^{-1}$
Modeling solution I						
<i>CR</i>	5	2	$60.0 \pm 0.5$	57	>1800	3.70
		4	$99.5 \pm 0.5$	20	180	4.03
	10	2	$99.5 \pm 0.5$	33	480	7.02
<i>CR-ZHP-2</i>	5	2	$60.5 \pm 0.5$	240	>1800	3.17
		4	$99.5 \pm 0.5$	28	150	5.08
	10	2	$99.5 \pm 0.5$	36	1440	8.67
Modeling solution II						
<i>AR</i>	2	8	$99.5 \pm 0.5$	25	120	6.58
<i>AR-HZD-1</i>			$77.5 \pm 0.5$	40	150	5.97
<i>AR-HZD-2</i>			$99.5 \pm 0.5$	25	120	5.28
Modeling solution III						
<i>AR</i>	5	2	$79.0 \pm 0.5$	35	100	4.72
<i>AR-HZD-1</i>			$47.5 \pm 0.5$	-	80	7.68
<i>AR-HZD-2</i>			$76.5 \pm 0.5$	40	120	4.55

The residual U(VI) content decreases down to maximal allowable concentration by this manner. More complete removal of U(VI) species from the model solution I requires optimization of sorption conditions: it is necessary to increase either the pH (up to 4) or the sorbent dosage. This optimization causes not only an increase of the  $S$  value, but also sorption acceleration. Sulfate solutions contain anionic and neutral complexes of U(VI) as well as uranyl cations. These species are not able to interact with anion exchange functional groups of the polymer constituent of the sorbents. Thus, the maximal sorption degree is not reached in the sulfate solutions, particularly from the modeling solution III.

## *Environmental Protection: from Sorbents to Membranes*

Following kinetic characteristics for sorption of uranium (VI) compounds are given in Table 2: half-time of exchange ( $t_{1/2}$ ), time of equilibrium ( $t_{eq}$ ), constant of sorption rate ( $k$ ) that was calculated using the first order equation:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k \times t, \quad (3)$$

where  $C_t$  is the concentration under predetermined time.

The *CR-ZHP-1* sample, which was impregnated with a 0.1 M  $ZrOCl_2$  solution before ZHP precipitation, is the most attractive from the point of view of sorption kinetics (in the case of chloride solutions). Regarding sorption of anions, the sample that have been saturated with more concentrated  $ZrOCl_2$  solution for following ZHD deposition, is the most effective.

Composite ion-exchangers are regenerated easier and more complete than the pristine resins. The degree of uranium desorption from *CR* is 85 (using  $H_2SO_4$  solution for regeneration) and 50% ( $NaHCO_3$  solution). The  $S_{des}$  values are 90 ( $H_2SO_4$ ) and 66% ( $NaHCO_3$ ) for the *AR* sample. At the same time, the organic-inorganic ion-exchangers are regenerated more completely ( $S_{des}=90\%$ ) with the  $NaHCO_3$  solution and the most completely ( $S_{des}=100\%$ ) with the  $H_2SO_4$  solution. No change of sorption degree has been found for the composites after 5 cycles of sorption-regeneration.

**Conclusions.** Organic-inorganic ion-exchangers containing ZHP and HZD demonstrate more significant sorption ability towards soluble U(VI) compounds than the pristine resins. Depending on modification conditions, the composites show also higher sorption rate despite the inorganic constituents. This was shown particularly for the solutions, which model liquid wastes of uranium processing or mine waters. Other advantages of the organic-inorganic ion-exchangers are more facile regeneration and, as a result, a possibility of multiple application.

**Acknowledgements.** The work was supported by projects within the framework of programs supported by the National Academy of Science of Ukraine "Fundamental problems of development of new materials for chemical industry" (grant N 49/12).

### **References**

1. *Gupta C., Singh H.* Uranium Resource Processing: Secondary Resources. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003.
2. *Hodge H.C., Stannard J.N., Hursh J.B.* Uranium, Plutonium, Transplutonic Elements. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
3. *Ostendorp D.* Uranium Concentration in Drinking Water from Small-scale Water Supplies in Schleswig-Holstein, Germany // *Gesundheitswesen (Bundesverband der Ärzte des Öffentlichen Gesundheitsdienstes)*. 2015. V.77. P. 286-288.
4. *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. V. 85, N 6. P. 849–855.

## *Environmental Protection: from Sorbents to Membranes*

5. *Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Yaroshenko N.A.* Kinetics of Sorption of Uranium(VI) Compounds with Zirconium–Silica Nanosorbents // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V.88, N 6. P.1012–1016.
6. *Perlova N.O., Sazonova V.F., Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Polikarpov A.P.* New sorbents for removal of uranium(VI) compounds from diluted aqueous solutions // II Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption processes and technologies” (Kyiv, December 2-4, 2015). Abstracts/ Eds.: Sobczuk H., Vakuliuk P. – Kyiv: NaUKMA, 2015. P. 165–166.
7. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V.* Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V.198. P.55–62.
8. *Gapel G.* Speciation of actinides // *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health / Eds. R. Cormelis, J.A. Caruso, H. Crews, K.G. Heumann.* Chichester, UK: Wiley, 2005. P.509–563.
9. *Khan M.H., Warwick P., Evans N.* Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid // *Chemosphere.* 2006. V. 63. P. 1165.

УДК 544.726:546.791.6-381

### **СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ ІОНІТАМИ**

**Н.О. Перлова<sup>1</sup>, О.В. Перлова<sup>1</sup>, І.Ю. Галуцька<sup>1</sup>, Ю.С. Дзязько<sup>2</sup>,  
О.В. Пальчик<sup>2</sup>, В.Ф. Сазонова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2,  
65082, Одеса, Україна*

*e-mail: [n.perlova@yandex.ua](mailto:n.perlova@yandex.ua)*

<sup>2</sup>*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
Пр. Академіка Палладіна, 32/34, 03142, Київ, Україна*

*e-mail: [dzyazko@gmail.com](mailto:dzyazko@gmail.com)*

**Резюме.** Органо-неорганічні композити на основі йонообмінних смол, які містять гідрофосфат цирконію (катіоніт) та гідратований діоксид цирконію (аніоніт) застосовані для вилучення розчинних сполук U(VI) з модельних розчинів. Перевагами композитів у порівнянні з вихідними смолами є вища сорбційна ємність, більша висока швидкість сорбції, а також полегшена регенерація.

**Ключові слова:** органо-неорганічні іоніти, гідрофосфат цирконію, гідратований діоксид цирконію, йони уранілу, очистка стічних вод.