

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Ewelina Grabias

Sorpcja uranu(VI) na glinie czerwonej i bentonicie, wspomagana jonami fosforanowymi

Niniejsza rozprawa doktorska składająca się z części literaturowej i doświadczalnej, zawiera 226 stron (w tym 44 tabele oraz 108 rysunków). Szczegółowe dane liczbowe przedstawiono w załącznikach (tab 45-87). Ponadto, niniejsza praca doktorska, została podzielona na 11 rozdziałów; spis literatury zawiera natomiast 208 pozycji.

Rozprawa doktorska stanowi próbę analizy sorpcji U(VI) i jej produktów na sorbentach naturalnych (tj. glina czerwona i bentonit). Powszechnie wiadomo, że sorpcja U(VI) zależy od czasu, stężenia i pH roztworu wodnego. Znany jest również fakt, że jony towarzyszące np. węglany i fosforany wpływają na sorpcję U(VI). Podjęto więc próbę przeanalizowania czynników wpływających na sorpcję U(VI), w celu określenia optymalnych parametrów dla sorpcji U(VI).

W części teoretycznej rozprawy doktorskiej, podjęto próbę scharakteryzowania podziemnego składowania odpadów promieniotwórczych, w których uran(VI) jest jednym ze składników obok cezu, strontu i lantanowców(III). Przeanalizowano również możliwości zastosowania sorbentów naturalnych w podziemnym składowaniu odpadów radioaktywnych. Następnie przeanalizowano sorpcję U(VI) na różnych sorbentach nieorganicznych i biosorbentach oraz szczegółowo przedstawiono wpływ fosforanów(V) na sorpcję U(VI).

W części doświadczanej, szczegółowo przeanalizowano problematykę sorpcji U(VI) oraz U(VI) i P(V) na glinie czerwonej i bentonicie. Zbadano kinetykę procesu sorpcji U(VI), wpływ stężenia na sorpcję U(VI) oraz U(VI) i P(V) oraz wpływ pH na sorpcję U(VI) na obu analizowanych adsorbentach. W celu uzupełnienia charakterystyki badanych sorbentów oraz produktów sorpcji U(VI), posłużono się dodatkowo analizą izoterm adsorpcji azotu, widm rentgenowskich(XRD), widm spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz widm spektroskopii w podczerwieni (FTIR).

Podczas analizy sorpcji U(VI) na glinie czerwonej i bentonicie, stwierdzono jej wyraźną poprawę, w wyniku obecności jonów fosforanowych(V). Jony fosforanowe spowodowały wzrost sorpcji (VI), ale również skrócenie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi w porównaniu z układem bez fosforanów. Stwierdzono również częściową

nieodwracalność procesu sorpcji U(VI), zarówno na glinie jak i na bentonicie, jednak z procesu ługowania U(VI) wynika większa odwracalność sorpcji dla gliny czerwonej. Obecność jonów fosforanowych(V) zmniejsza desorpcję U(VI) z gliny w wyniku ługowania H₂O, NaCl, NaNO₃ i roztworu o pH 9. W przypadku ługowania U(VI) zaadsorbowanego na bentonicie, nie odnotowano większych różnic spowodowanych obecnością fosforanów. Jednak zarówno na glinie jak i na bentonicie, największą desorpcję U(VI) odnotowano w środowisku kwaśnym i dla roztworu Na₂CO₃.

Glina czerwona jest materiałem wieloskładnikowym, o skomplikowanej budowie, dlatego sorpcję U(VI) na glinie opisano jedynie za pomocą modelu Langmuira-Freundlicha, BET, Dubinina-Raduszkiewicza. W przypadku bentonitu sorpcję U(VI) opisano w oparciu o model Langmuira-Freundlicha, Khana, Totha, BET i Dubinina-Raduszkiewicza.

Elementem nowości w przedstawionej pracy było zastosowanie metody zmian ciągłych (de Job), do wyznaczenia stechiometrii tworzących się kompleksów U(VI)-fosforan(V), przy różnych wartościach pH roztworów wodnych. Zarówno dla bentonitu, jak i dla gliny czerwonej, stwierdzono tworzenie się kompleksów o stosunku molowym [U(VI)/P(V)]<1; [U(VI)/P(V)]=1,5; [U(VI)/P(V)]>2. Pierwszy przypadek odpowiada tworzeniu kompleksów UO₂(HPO₄) lub UO₂(H₂PO₄)⁺, drugi – wytrącaniu fosforanu uranylowego (UO₂)₃(PO₄)₂ · 4H₂O, zaś trzeci - łączeniu się hydroksykompleksów (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺ z grupami powierzchniowymi ≡Al-OH, ≡Si-OH i z jonami fosforanowymi jednocześnie.

Analiza widm XRD gliny czerwonej i bentonitu z zaadsorbowanym U(VI) i P(V), wskazuje na obecność fosforanu uranylu, którego największe stężenie odnotowano dla U(VI)/P(V)=1,2-1,6, zarówno dla gliny jak i dla bentonitu. Jednak wraz ze wzrostem stosunku U(VI)/P(V) nastąpił gwałtowny zanik pasma fosforanu uranylu, co najprawdopodobniej wskazuje, że strącanie nie jest jedynym procesem zachodzącym pomiędzy sorbentem i U(VI).

Analiza widm XPS wskazuje na sorpcję U(VI) na grupach silanolowych i aluminolowych. Jednak w przypadku obecności jonów fosforanowych, powstaje kompleks U(VI)-fosforan(V), którego sorpcja ma miejsce głównie na grupach aluminolowych. W przypadku gliny czerwonej, stwierdzono ponadto, że sorpcja jonów U(VI) ma charakter powierzchniowy, zaś w przypadku bentonitu sorpcja zachodzi zarówno na powierzchni, jak i w przestrzeni międzywarstwowej minerału.

Omówione w pracy zagadnienia pozwalają na wnikliwą analizę sorpcji U(VI) i jej produktów na glinie i bentonicie oraz na poznanie mechanizmu sorpcji U(VI) na badanych

sorbentach w obecności jonów P(V). Stwierdzono, że analizowane adsorbenty efektywnie usuwają jony U(VI) i mogą zostać wykorzystane przy budowie przyszłego podziemnego składowiska odpadów promieniotwórczych w Polsce.