

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота

бакалавра

на тему: «Сорбція сполук урану (VI) модифікованими сорбентами»

«Uranium (VI) Compounds Sorption Used Modified Sorbents»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія

Маліновська Олександра Олександрівна

Керівник: к. х. н., Перлова О. В. _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Стрельцова О.О.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ червня 2017 р.

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Сазонова В.Ф.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №__
протокол № ____ від «____» _____ 2017 р.
Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Одеса – 2017

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колодної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню сорбційного вилучення сполук урану(VI) з розчинів неорганічними іонами.

Мета роботи: з'ясування можливості використання модифікованих неорганічних сорбентів на основі TiO_2 для вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів.

В роботі показано, що неорганічні сорбенти на основі TiO_2 , модифіковані гексаціанофератом кобальту, можуть бути використані для вилучення сполук урану (VI) з сульфатних модельних розчинів, причому сорбційна здатність модифікованих сорбентів відносно урану (VI) вища, ніж вихідного немодифікованого TiO_2 . Визначено оптимальні умови сорбції урану (VI), за яких уран (VI) може бути вилучений на 95-99%: рН 5-7; витрата сорбенту 1 г/дм³, час сорбції 8 год, початкова концентрація урану 10-25 мг/дм³. Встановлено, що кращим реагентом для десорбції урану та регенерації сорбентів є 1 М розчин $NaHCO_3$, який забезпечує ступінь десорбції урану 100%. Запропоновано механізм взаємодії сполук урану, присутніх в сульфатних модельних розчинах з оптимальними рН (5-7), з функціональними групами сорбентів.

Можлива галузь використання: очищення технологічних розчинів та стічних вод урановидобувної та уранопереробної промисловості.

Ключові слова: сорбція, уран (VI), гідратований діоксид титану, гексаціаноферат кобальту.

Дипломна робота складається з 53 сторінок тексту, містить 11 рисунків, 11 таблиць. Перелік використаних джерел містить 60 найменувань.

ЗМІСТ

	Стр.
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Сорбція як метод вилучення цінних та токсичних компонентів з водних розчинів.....	6
1.1.1. <i>Основні поняття та визначення.....</i>	6
1.1.2. <i>Загальна характеристика неорганічних сорбентів.....</i>	9
1.1.3. <i>Відомості про сорбцію урану (VI) неорганічними сорбентами....</i>	13
1.2. Фізико-хімічні властивості урану (VI) в розчині.....	18
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	24
2.1. Матеріали та методи дослідження.....	24
2.2. Результати експерименту та їх обговорення.....	28
2.2.1. <i>Вплив рН на сорбцію сполук урану.....</i>	38
2.2.2. <i>Вплив витрати сорбенту на сорбцію сполук урану.....</i>	30
2.2.3. <i>Кінетика сорбції сполук урану.....</i>	31
2.2.4. <i>Вплив вихідної концентрації урану на його сорбцію.....</i>	37
2.2.5. <i>Рівновага сорбції.....</i>	38
2.2.6. <i>Вплив аніонного складу розчину сорбату на сорбцію сполук урану.....</i>	40
2.2.7. <i>Регенерація сорбентів.....</i>	42
2.2.8. <i>Механізм сорбції урану.....</i>	43
ВИСНОВКИ	45
ЛІТЕРАТУРА	47
ДОДАТОК	54

ВСТУП

Уран (VI) відноситься до довгоживучих радіонуклідів (період напіврозпаду становить 4,5 млрд років) і представляє ризик для здоров'я людей при відносно високій концентрації через хімічну токсичність і радіоактивність. Сполуки урану (VI) можуть потрапляти у відкриті водойми в результаті роботи підприємств атомної промисловості (урановидобувних і уранопереробних заводів), підприємств з виробництва фосфорних добрив тощо. Згідно зі стандартами Всесвітньої організації охорони здоров'я, ГДК урану (VI) в питній воді не повинна перевищувати 0.05 мг/дм³, а Агентства з Охорони навколишнього середовища США - 0.02 мг/дм³. Допустима концентрація урану для стічних вод підприємств атомної промисловості коливається від 0.1 до 0.5 мг/дм³. Такі жорсткі вимоги до якості води, яка містить сполуки урану (VI), викликають необхідність вивчення різних технологій для вилучення урану (VI) з відпрацьованих вод урановидобувних і уранопереробних підприємств. Особливо актуальною ця проблема є для України, яка входить в першу десятку країн світу за запасами урану.

Одним з ефективних методів вилучення сполук урану з водних розчинів є сорбція. Досить широке впровадження у практику нашли синтетичні іонообмінні смоли, природні та неорганічні сорбенти. При цьому найбільший інтерес являють собою, в першу чергу, неорганічні сорбційні матеріали, що володіють високою радіаційною, термічною і хімічною стійкістю, селективністю до вилучення радіонуклідів. Однак вони мають певні недоліки, для усунення яких використовують модифікацію органічними чи неорганічними речовинами, що покращує властивості вихідних сорбентів.

Отже, метою дипломної роботи є з'ясування можливості використання модифікованих неорганічних сорбентів на основі TiO₂ для вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Визначити оптимальні умови сорбції урану (VI), що забезпечують максимальну ефективність вилучення урану (VI) з водних розчинів модифікованими сорбентами на основі TiO_2 .

2. Вивчити кінетику сорбції сполук урану (VI) досліджуваними сорбентами; розрахувати основні кінетичні характеристики процесу з точки зору моделей дифузійної і хімічної кінетики.

3. Описати експериментальні ізотерми сорбції урану (VI) рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха; розрахувати константи сорбційних рівнянь.

4. Вивчити вплив іонного складу розчинів сорбату на сорбцію урану (VI) модифікованими сорбентами на основі TiO_2 .

5. Вивчити можливість регенерації та повторного використання сорбентів.

6. Запропонувати механізм взаємодії сорбату з функціональними групами сорбентів.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що неорганічні сорбенти на основі TiO_2 , модифіковані гексаціанофератом кобальту, можуть бути використані для вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів. Сорбційна здатність модифікованих сорбентів відносно урану (VI) вища, ніж вихідного немодифікованого TiO_2 .

2. Визначено оптимальні умови сорбції урану (VI), за яких уран (VI) може бути вилучений з сульфатних модельних розчинів на 95-99%, неорганічними сорбентами на основі TiO_2 , модифікованими гексаціанофератом кобальту: рН 5-7; витрата сорбенту 1 г/дм^3 , час сорбції 8 год, початкова концентрація урану $10\text{-}25 \text{ мг/дм}^3$.

3. Вивчено кінетику сорбції урану (VI) з сульфатних модельних розчинів досліджуваними сорбентами з використанням сучасних кінетичних моделей; встановлено, що сорбція урану дослідженими сорбентами підпорядковується моделі псевдо другого порядку, відбувається у внутрішньодифузійній (немодифікований сорбент) або у змішанодифузійній області (модифікований сорбент).

4. Показано, що з використанням неорганічних сорбентів на основі TiO_2 , модифікованих гексаціанофератом кобальту, сполуки урану більш доцільно вилучати з сульфатних модельних розчинів, ніж з нітратних чи карбонатних.

5. Визначено, що експериментальні ізотерми сорбції урану з сульфатних модельних розчинів досліджуваними сорбентами добре описуються рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха в області заповнення моношару. Розраховано константи цих рівнянь та вільну енергію Гібса сорбції ($\Delta G_{\text{сорб.}}$).

6. Встановлено, що кращим реагентом для десорбції урану та регенерації сорбентів є 1 М розчин NaHCO_3 , який забезпечує ступінь десорбції урану 100%.

7. Запропоновано механізм взаємодії сполук урану, присутніх в сульфатних модельних розчинах з оптимальними рН (5-7), з функціональними групами сорбентів.

Результати роботи опубліковано у вигляді тез доповідей на тему «Вилучення урану (VI) з модельних розчинів нанопористими сорбентами на основі модифікованого TiO_2 »

ЛІТЕРАТУРА

1. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. - К,: Виша шк., 2005. – 671 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих – Москва: Атомиздат, 1962. – 490 с.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. - К. : Лібра, 2000. - 552 с.
4. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водооодготовки и очистки сточных вод. – К. : Наук, думка, 1983: – 236 с.
5. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко и др. - М.: Химия, 1983. - 286 с.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов / Ю.Г. Фролов – М. : Химия, 1988. – 464 с.
7. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. –295 с.
8. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К. : Наук. думка, 1981. – 208 с.
9. Корнілович Б. Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів / Б. Ю. Корнілович, О. Р. Андрієвська, М. М. Племянніков, Л. М. Спасьонова]; під ред. Б. Ю. Корніловича ; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т". – 2013.
10. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966.
11. Клиноптилолит / Под ред. Г.В. Цицишвили. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
12. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. – М.: Химия, 1980. -272 с.

13. Зелинин В.И. Сорбционное взаимодействие ионов уранила с крупногранулированными гидроксидами металлов / В.И. Зелинин, В.Н. Рычков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т.5, № 3. – С. 441–447.

14. Новиков Ю.П. Исследование процессов сорбционного концентрирования при выделении урана из морской воды / Ю.П. Новиков, В.М. Комаревский, Б.Ф. Мясоедова // 12-й Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 1 - М. : 1981. - С. 178.

15. Putral A., Schwochau K. Anwendung von Kieselgel zur Abtrennung von Uran aus Meerwasser // Fresenius Z. anal. Chem. – 1978. - Bd. 291, № 3. - S. 210 - 212.

16. Aksoyoglu S. Sorption of U (VI) of granite // J. Radional. and Nuch. Chem.art. – 1989. - V.134, № 2. – P. 393-403.

17. Псарева Т.С. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана / Т.С. Псарева, О.И. Закутевский, В.В. Стрелко // Доп. Нац. АН України. – 2003. - № 12. – С. 130-135.

18. Безбородов А. Л. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле / А. Л. Безбородов, А. Г. Кобылянская, В. А. Жоров // Ж. физ. химии.- 1976. - Т. 50, № 4. - С. 1002 - 1004.

19. Sharifi S.L., Dhaktode S.S. Separation of some inorganic species by thin layer chromatography (TLC). Part II. Separation Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} and UO_2^{+2} ions by thin layer chromatography in silica-gel-G // Oriental J. Chem. – 2000. – V.16, N1. – P.79 – 84.

20. Дослідження адсорбції H_2 , H_2O та іонів уранілу на поверхні SiO_2 / І.В. Стасюк, Т.С. Мисакович, І.Р. Дулепа [и др.]; НАН України. – Л.: 2002. – 14 с. – (Препр. / Ін-т фізики конденсор. сист.; ІСМР-02-19У).

21. Адсорбція уранілу, цезію, стронцію на поверхні SiO_2 / І.Б. Кріп, Т.В. Шимчук, І.В. Стасюк [и др.]; НАН України. – Л.: 2004. – 16 с. – (Препр. / Ін-т фізики конденсор. сист.; ІСМР-04-14Е).

22. Шевчук И.А. Биологические особенности сорбции ионов U(VI) и стронция клетками *bacillus polymyxa* ИМВ 8910 / И.А. Шевчук, Н.А. Клименко // Химия и технология воды. – 2009. – Т.31, № 5. – С. 566 – 574.

23. Кац Э.М. Сорбция урана органоцеолитами из карбонатсодержащих поверхностных вод / Э.М. Кац, В.А. Никашина, И.Б. Серова // Хим. технология. – 2004.– №6. - С. 31 – 34.

24. Рачкова Н.Г. Сорбция урана, радия и тория из растворов сложного солевого состава гидролизным лигнином древесины / Н.Г. Рачкова, И.И. Шуктомова, А.И. Таскаев // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 5. – С.725 – 731.

25. Боголепов А.А. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащих уран / А.А. Боголепов, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович // Химия и технология воды. – 2007. – Т.29, №1. – С. 18 –

26. Сорбция урана на природных цеолитсодержащих туфах / Э.Л. Зонхоева, Н.Е.Астахов, С.В.Бартанова [и др.] // Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений. – Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Улан-Удэ, 26-30 июля, 2004. – Улан-Удэ, 2004. – С. 37-39.

27. Мирсаидов И. У. Физико-химические и технологические основы извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. – Душанбе, 2007.

28. Селективное извлечение урана из сложных солевых систем на неорганических сорбентах / Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, А. Б. Александров [и др.] // Радиохимия. – 2010. - Т. 52, № 1. - С. 60-62.

29. Шарыгин Л. М Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов / Л. М. Шарыгин, А. Е. Муромский // Радиохимия. – 2004. Т. 46, № 2. – С. 171-175.

30. Влияние природы кислородсодержащих минералов на их сорбционную способность по отношению к U(VI) / В. В. Гончарук, Г. Н. Пшинко, С. А. Кобец [и др.] // Радиохимия. – 2010. - Т. 52, №. 3. – С. 241-247.
31. Рачкова Н. Г. Сорбция U(VI) и Ra из водных растворов анальцимсодержащей породой / Н. Г. Рачкова, И. И. Шуктомова // Радиохимия. – 2010. - Т. 52, № 1. – С. 67-70.
32. Кулюхин С. А. Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. В. Гредина [и др.] // Радиохимия. – 2010. – Т.52, № 6. – С. 553- 561.
33. Estela R.M. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model / R.M. Estela, L. Jacques // Journal of Environmental Radioactivity. – 2016. – V. 157. – P. 136-148.
34. Majdan M. Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide / M. Majdan, S. Pikus, A. Gajowiak, D. Sternik, Z. Emil // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 184. – P. 662-670.
35. Majdan M. Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite / M.Majdan, S. Pikus, A. Gajowiak, A. Gładysz-Płaska, H. Krzyz, Z.Jerzy, M. Bujacka // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 5416-5421.
36. Korichia S. Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling / S. Korichia, A. Bensmailia // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 169. – P. 780-793.
37. Abbasizadeh S. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution / S. Abbasizadeh , A.R. Keshtkar , M.A. Mousavian // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 220. – P. 161-171.
38. Tan L. Removal of uranium (VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/ multiwalled carbon nanotubes composites / L. Tan, Q.Liu, X. Jing, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang // Chemical Engineering Journal. - 2015. – V.273. – P.307-315

39. Selective adsorption of uranium(VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution / W. Feihong, L.Qi, L.Rumin, L. Zhanshuang, Z. Hongsen, L. Lianhe, W. Jun // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 490. – P. 215-221.

40. Ярошенко Н.А. Сорбция соединений урана цирконий-кремнеземными наносорбентами / Н.А. Ярошенко, В.Ф. Сазонова, О.В. Перлова, Н.А. Перлова // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, №6. – С. 856-862.

41. Перлова О.В. Кинетика сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами / О.В. Перлова, В.Ф. Сазонова, Н.А. Перлова, Н.А. Ярошенко // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т.88, №6. – С. 1014-1019.

42. Перлова О.В. Равновесие и механизм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами / О.В. Перлова, В.Ф. Сазонова, Н.А. Перлова // *Укр. хим. журн.* – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 90-96.

43. Стиборг Г.Т., Кац Дж. // *Актиниды*. – М. : Мир, 1955.

44. Лантаноиды и актиноиды / Под. ред. К.Е. Бегналла.- М.: Атомиздат, 1977.

45. Gapel G. Speciation of actinides / G. Gapel, Eds. R. Cormelis, J.A.Caruso, H.Crews, K.G. Neuman // *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*. – Chichester, UK: Wiley, 2005. –P.509-563.

46. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М. : Атомиздат, 1979. – 118 с.

47. Липилина И.И. Уранил и его соединения.-М. : Изд-во АН СССР, 1959.

48. Вдовенко В.М. Химия урана и транурановых элементов.-М. : Изд-во АН СССР, 1960.

49. Комплексные соединения урана / под ред. И.И. Черняева. – М. : Наука, 1964. –491 с.

50. Маслова М.В. Физико-химическое обоснование и разработка технологии титаносодержащих сорбентов из сфенового концентрата
Специальность 05.17.01 – «Технология неорганических веществ»
Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук
Апатиты – 2015.- 404 с

51. Перлова О. В. Извлечение урана (VI) из модельных растворов нанопористыми сорбентами на основе модифицированного TiO_2 // О. В. Перлова, Ю. С. Дзязько, А. А. Малиновская, А. В. Пальчик, Е. А. Хромышева // XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва, 22-26 мая 2017 г. : материалы симпозиума. – Москва-Клязьма, 2017. – С. 204-207.

52. Марков В.К. Уран. Методы его определения. / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов / [Под. ред. В.К. Маркова]. – М. : Атомиздат, 1964. – 503 с.

53. Безбородов А. А. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле/ А. А. Безбородов, А. Г. Кобылянская, В. А. Жоров // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 4. – С. 1002-1004.

54. Перлова О. В. Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Перлова, А. П. Поликарпов // Вода: химия и экология. – 2016. – № 3. – С. 53-59.

55. Сазонова В. Ф. Сорбция соединений урана (VI) на поверхности волокнистого анионита из водных растворов/ В. Ф. Сазонова, О. В. Перлова, Н. А. Перлова, А. П. Поликарпов // Коллоидн. журн. – 2017. – Т. 79, № 2. – С. 219-226.

56. Полянский Н.Г. Методы исследования / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская – М. : Химия, 1976. –208 с.

57. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. доктора химических наук: 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / Никифорова Татьяна Евгеньевна.- Иваново, 2014. -365 с.

58. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г.Парфита, К. Рочестера. –М.: Мир, 1986. - 488 с.

59. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.А. Химия ферроцианидов — М.: Наука, 1971. — 320 с.

60. Voronina A. V. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina, V. S. Semenishchev, E. V. Nogovitsyna, N. D. Betenekov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. - 2013. -V. 298. - N 1. - P. 67-75.

ДОДАТОК

**ФАНО РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА РАН**



**XVI Всероссийский симпозиум
с международным участием**

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ, ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

*Приоритетная проблема - нанопористые
функциональные материалы*

**Материалы симпозиума
22 - 26 мая 2017 года, Москва, Россия**

**Симпозиум проводится
при финансовой поддержке ФАНО России**

**Москва – Клязьма
2017**

Адсорбционное поле кремнеземов и ароматического сополимера стабилизирует частицы металла, а с углеродной матрицы наночастицы серебра смываются потоком очищаемой воды достаточно быстро.

С увеличением размера наночастиц уменьшается концентрация активных центров, но адсорбционное поле становится более однородным и возрастает удерживание в области средних заполнений.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НАНОПОРИСТЫМИ СОРЕБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО TiO_2

О.В. Перлова¹, Ю.С. Дзячко², Н.А. Перлова¹, А.А. Малиновская¹,
А.В. Пальчик², Е.А. Хромищева³

¹ Одесский национальный университет имени П.П. Мещерякова,

Украина, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 2, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680, Киев-142, пр. акад. Папаяна, 32/34, e-mail: dzyachko@ignti.com

³ Мелитопольский государственный педагогический университет им. Б.
Хмельницкого, Украина, 72312, Запорожская обл., г. Мелитополь, ул. Ленина, 20

Соединения урана (VI) являются, с одной стороны, ценными, а с другой стороны – высокотоксичными компонентами растворов. Поэтому актуальной как с экономической, так и с экологической точек зрения является задача извлечения соединений урана (VI) из технологических растворов и сточных вод уранодобывающей и ураноперерабатывающей промышленности. Сорбционный метод является одним из наиболее простых и эффективных методов извлечения ценных и токсичных компонентов растворов при условии использования доступных сорбционных материалов многоразового использования, обладающих высокой сорбционной способностью по отношению, в частности, к соединениям урана (VI). Перспективными в этом отношении представляются композиционные сорбенты на основе гидратированных диоксидов металлов IV группы. Такие сорбенты хорошо зарекомендовали себя при извлечении анионов, содержащих тяжелые металлы. Для придания материалам селективности, их дополнительно модифицируют как органическими, так и неорганическими соединениями.

В работе использовали неорганические сорбенты на основе гидратированного диоксида титана. Образец 0 получали золь-гель методом, исходным реагентом являлся TiCl_4 . Крупные гранулы образовывались из геля при азотропной сушке (80°C). Образец 1 получали соосаждением TiO_2 и гексааниоферрата кобальта из водной среды раствором NH_4OH . Совместное осаждение TiO_2 и гексааниоферрата кобальта в виде геля позволило получить образец 3.

Как было установлено методом тепловой десорбции азота, для образцов 0 и 3 характерна нанопористая структура. В интервале от < 1 нм до 100 нм доминируют поры диаметром 3 нм: интегральные порограммы в этой области демонстрируют крутой подъем, а дифференциальные – узкий пик. Это указывает на правильность форм пор, а также на отсутствие извилистости. Для образца 1 заметный вклад в общую пористость вносят микропоры. Дифференциальная порограмма характеризуется наличием размытого пика, центр которого соответствует 3 нм. Пористая структура включает поры размером до 100 нм.

Изучена сорбционная способность полученных материалов по отношению к соединениям урана (VI), присутствующим в модельных растворах. Сорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворах ацетата уранила в присутствии $0,02$ моль/дм³ одного из реагентов - H_2SO_4 , HNO_3 или NH_4CO_3 . Исходные значения pH этих растворов равнялись, соответственно, 1,8; 2,5 и 8,2. Сорбцию соединений урана (VI) проводили в статическом режиме при температурах $18-25^\circ C$ и расходе сорбентов $0,5-4$ г/дм³ в течение от 15 мин до 5 ч.

Проведенные исследования показали, что соединения урана могут быть выделены из модельных растворов изученными сорбентами при оптимальных условиях сорбции, установленных нами экспериментально, на $55-99,5\%$ в зависимости, с одной стороны, от условий синтеза и свойств сорбентов (увелиция поверхность, размер частиц, диаметр пор и пр.), а с другой стороны – от формы нахождения урана (VI) в том или ином модельном растворе. Установлено, наиболее эффективно (на $85-99,5\%$) и быстро (за 2 часа) уран (VI) сорбируется в виде катионов уранила UO_2^{2+} и гидроксокомплексов уранила состава $[UO_2OH]^+$, $[UO_2(OH)_2]$, $[UO_2(OH)_3]^-$ из нитратных растворов (pH 5-7 (образцы 1 и 2), pH 6-7 (образец 0)), причем при расходе сорбентов $0,5$ г/дм³ их сорбционная емкость по урану достигает значений 200-230 мг/г. Степень сорбции урана из карбонатных растворов (pH 6-8) при расходе сорбентов 4 г/дм³ и времени сорбции 2 ч не превышает 53% (образцы 1, 2) и 22% (образец 0), что связано, по-видимому, со стерическими затруднениями, сопровождающимися сорбцией анионных комплексов уранила состава $[UO_2CO_3]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_2]^{4-}$. Однако увеличение времени сорбции до 2-3 суток позволяет достичь

205

практического полного вытеснения соединений урана (VI) как из карбонатных, так и из сульфатных растворов с исходными значениями pH.

Необходимо отметить, что образец 1 лучше сорбирует соединения урана (VI) из модельных растворов, чем образец 2. Это может быть связано как с большим содержанием гексаминиферрата кобальта, так и с наличием микропор (центров избирательной сорбции). В отличие от ионообменных смол, для всех образцов характерна низкая скорость сорбции (при исходных значениях pH растворов сорбатов равновесие достигается в течение нескольких суток). Данный факт обусловлен специфическим взаимодействием урана (VI) с сорбентом, а также нанопористостью исследуемых образцов (в доминирующих порах отсутствует свободная вода, в которой подвижность ионов сорбата достигает таких же значений, как и в растворе).

В качестве регенерирующих агентов были апробированы деионизированная вода, 1 М растворы NH_4CO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$. Установлено, что исследуемые сорбенты практически не регенерируются деионизированной водой (степень десорбции урана не превышает 10%), лучше – растворами $NaOH$ (на $20-35\%$) и Na_2CO_3 (на $45-50\%$), а наиболее полно – раствором NH_4CO_3 (на $77-100\%$). Однако при регенерации карбонатными растворами сорбента переходят в соответствующую форму, которая характеризуется более низкой емкостью по отношению к соединениям урана. Поэтому для воспроизводства сорбционной свойств необходима последующая обработка сорбентов раствором лимонки.

В заключение отметим, что модифицированные сорбенты более целесообразно использовать для вытеснения соединений урана (VI) из модельных растворов, поскольку, по сравнению с немодифицированными [10], достигается более высокая степень сорбции, уменьшается время достижения сорбционного равновесия, расширяется область оптимальных pH, увеличивается расход сорбентов, более полно осуществляется и облегчается их регенерация.

206