

О.В. Перлова ^а, Ю.С. Дзязько ^б, Н.А. Перлова ^а, В.Ф. Сазонова ^а, А.В. Пальчик ^б

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ UO_2^{2+} НА ПОЛИМЕРНОМ ИОНИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ГИДРОФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

^а Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

^б Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

Установлены закономерности сорбции катионов уранила из солянокислых модельных растворов сильнокислотной гелевой катионообменной смолой Dowex HCR-S и органо-неорганическими ионитами на ее основе, полученными модифицированием полимерной матрицы гидрофосфатом циркония. Показано, что высокая сорбционная способность органо-неорганических композитов по отношению к катионам уранила определяется условиями синтеза, составом и морфологией сорбентов. В статических условиях при оптимальном расходе сорбентов (2 г дм^{-3}) уран (VI) может быть извлечен на 93–100% в течение 140–180 мин. Установлено, что сорбция катионов уранила исследуемыми катионитами протекает в смешанно-диффузионном режиме. Рассчитаны константы скорости внешней диффузии ($0,0143\text{--}0,0186 \text{ мин}^{-1}$), коэффициенты внешнего массопереноса ($(4,6\text{--}5,5) \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) и коэффициенты внутренней диффузии катионов уранила ($(3,86\text{--}12,10) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Показано, что сорбенты, регенерированные $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, сохраняют высокую сорбционную способность по отношению к катионам уранила после, как минимум, 5 циклов сорбции-регенерации.

Ключевые слова: сорбция, катион уранила, гидрофосфат циркония, ионный обмен, кинетика.

Введение

Проблему охраны водоемов и рационального использования природных источников водоснабжения в ряде южных регионов Украины, где базируются основные предприятия урановой отрасли, невозможно рассматривать в отрыве от решения задач по разработке новых и усовершенствованию существующих методов очистки природных и сточных вод от соединений важнейшего естественного радионуклида — урана.

Одним из эффективных методов извлечения соединений урана из водных растворов является сорбция, в частности, ионный обмен [1,2]. В практике достаточно широкое применение нашли синтетические ионообменные смолы, представляющие собой крупнодисперсные сферические гранулы, характеризующиеся постоянством состава, высокой обменной емкостью, химической устойчивостью и механической прочностью [1,2]. С практической точки зрения особенно привлекательными являются сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты, так как они функционируют в широком интервале рН. Однако, для регенерации ионо-

обменных смол необходимо большое количество агрессивных реагентов. Помимо этого, для таких ионитов характерна низкая селективность.

Избирательность по отношению к ионам тяжелых металлов демонстрируют неорганические материалы — как синтетические (кремнеземы, содержащие оксид циркония [3], гидрофосфаты металлов IV группы [4]), так и природные фосфатсодержащие (немодифицированные и дополнительно модифицированные [5] монтмориллонит [5], гетит, лепидокрокит [6]). Селективность фосфатсодержащих материалов обусловлена тем, что ионный обмен сопровождается осаждением нерастворимых соединений урана (в частности, шупита $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$) на поверхности сорбентов. Образование поверхностных комплексов на поверхности гетита и лепидокрокита установлено в работе [6]. Механизм сорбции сильно зависит от кислотности среды [4]. Существенным недостатком неорганических материалов является низкая скорость сорбции, а также разрушение некоторых сорбентов, например, железосодержащих, при регенерации их кислотами. Многие материалы проявляют водоупорные свойства (глины) или

являются мелкодисперсными, потому при их использовании в технологических процессах возникают определенные трудности.

Известно, что инкорпорирование наноразмерных [7] или даже микронных [8] частиц гидрофосфата циркония (ГФЦ) в ионообменные смолы не приводит к существенному уменьшению скорости ионного обмена, но при этом повышает избирательность полимерных ионитов к ионам тяжелых металлов, таким, например, как Cd^{2+} . Поскольку последние в водном растворе образуют комплексы с анионами H_2PO_4^- [9], ионный обмен, скорее всего, сопровождается комплексобразованием сорбируемых ионов с функциональными группами ГФЦ. Ионы UO_2^{2+} также образуют комплексы с дигидро- и гидрофосфат-анионами [10]. Следует ожидать, что наряду с осаждением нерастворимых соединений [4], комплексобразование обеспечит повышенную сорбционную емкость органо-неорганических ионитов, содержащих инкорпорированный ГФЦ, к ионам . Предполагается, что малый размер частиц неорганического ионита будет способствовать высокой скорости сорбции на композитах, а пониженное содержание полимера – облегчению регенерации. Ранее было показано [7,8], что количество неорганической составляющей в композитах определяет их функциональные свойства.

Таким образом, цель работы заключалась в установлении влияния состава и морфологии органо-неорганических композитов на закономерности сорбции ионов .

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали сильнокислотную гелевую катионообменную смолу (полимерная матрица) Dowex HCR-S (Dow Chemical), содержащую $\approx 8\%$ сшивающего агента (дивинилбензола), и органо-неорганические иониты на ее основе, полученные модифицированием полимерной матрицы гидрофосфатом циркония. Наряду с высокой обменной емкостью ($2,4 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$), полимерная матрица характеризуется значительной скоростью обмена ионов тяжелых металлов. Например, коэффициент диффузии ионов Cd^{2+} составляет $10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [7].

Предварительно ионит последовательно промывали 1 М растворами NaOH и HCl для удаления неорганических примесей, затем отмывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата. Затем смолу выдерживали 1 ч в ацетоне для удаления органических примесей и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Так был получен образец КС-0. Процедура модифицирования включала: (а) импрегнирование образца 0,1 М раствором ZrOCl_2 в течение 24 ч; (б) промывание 0,01 М

раствором HCl для удаления необменно сорбированного электролита (промывание прекращали, когда значение pH элюата достигало 2); (в) обработку 1 М раствором H_3PO_4 и промывание деионизированной водой до нейтральной реакции элюата; высушивание образца в эксикаторе с последующей его обработкой ультразвуком в деионизированной воде при частоте 30 кГц с использованием устройства Bandelin (Bandelin) для удаления осадка с внешней поверхности гранул (обработку проводили до исчезновения мутности); высушивание гранул в эксикаторе до постоянной массы. Указанным способом получен образец КС-1. Аналогичным способом был получен образец КС-2, но в этом случае способ модифицирования не включал стадию (б). Образец КС-3 получали семикратным введением ГФЦ в полимер, а каждая из процедур модифицирования включала стадии (а, б, в).

Диаметр частиц сорбентов измеряли с помощью оптического микроскопа Microscope 2610, снабженного камерой Горяева. ТЭМ-изображения получали при помощи трансмиссионного электронного микроскопа JEOL JEM 1230 (Jeol). Образцы предварительно измельчали и обрабатывали ультразвуком, как указано выше. СЭМ-изображения поперечного разреза гранул получали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6700 F. Предварительно образец обрабатывали ультразвуком, высушивали и напыляли на его поверхность ультратонкий слой платины при давлении 3 Па с помощью устройства JEOL JFC-1600 Auto fine coater (Jeol). Химический состав инкорпорированного ГФЦ исследовали рентгенфлуоресцентным методом при помощи спектрометра X-Supreme8000 XRF (Oxford).

Удельную поверхность сорбентов определяли методом адсорбции-десорбции воды [11]. Предварительно иониты вакуумировали при 80°C . При таких условиях вода удаляется только из полимерной составляющей композитов, поэтому полученные результаты относятся именно к полимеру. Адсорбцию и десорбцию воды исследовали при 20°C с использованием вакуумной установки, снабженной кварцевыми весами Мак-Бена-Бакра. Для расчетов использовали изотерму десорбции.

Исследование сорбции соединений урана (VI) проводили для H-форм предварительно набухших в деионизированной воде сорбентов.

Для приготовления модельных растворов сорбатов использовали соль $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("х.ч.", Chemapol, Чехия). Концентрация растворов составляла $0,01\text{--}0,21 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ с добавлением HCl. Концентрация кислоты в полученных растворах составляла $0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ (pH 2,0–2,5). Для исследований использовали также мо-

дельный раствор, содержащий, ммоль-дм⁻³: U(VI) 0,21; Fe(III) 4,5; HCl 20. С подобными растворами приходится сталкиваться в практике очистки разбавленных технологических растворов уранодобывающей промышленности после экстракционного извлечения урана из осветленных растворов [12]. В исследуемых растворах уран (VI) находился преимущественно в виде уранил-иона [13].

Сорбцию соединений урана (VI) исследовали методом ограниченного объема (в статических условиях) при температуре 20±2°С в течение 20–200 мин (в ряде случаев до 72 ч) в условиях непрерывного перемешивания, которое осуществляли при помощи термостатируемого аппарата для встряхивания Water bath shaker type 357 (Elpan, Poland). Масса воздушно-сухого сорбента составляла 0,05–0,25 г, а объем раствора – 50 см³. По истечении определенного времени центрифугированием (лабораторная центрифуга MPW-340 (Poland), 3000 об./мин) в течение 5 мин разделяли твердую и жидкую фазы и отбирали аликвоту раствора (5 см³) для анализа.

Для исследования кинетики сорбции использовали серию одинаковых навесок сорбента (0,1 г) и растворы (50 см³) одинаковой концентрации (0,21 ммоль-дм⁻³). Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента и анализировали его на содержание урана. Содержание урана (VI) в растворах после сорбции определяли фотометрически [14] в виде комплекса с арсеназо III при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Для измерений использовали фотоколориметр КФК-2МП (Загорский ОМЗ, РФ).

Об эффективности поглощения соединений урана (VI) сорбентом судили по степени сорбции (S):

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

и величине удельной сорбции (A):

$$A = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрации урана в растворе соответственно до и после сорбции, V – объем раствора, m – навеска сорбента.

Десорбцию соединений урана (VI) проводили в статическом режиме 1 М раствором H₂SO₄ в течение 15–160 мин. Степень десорбции (S_{дес.}) урана (VI) рассчитывали по уравнению:

$$S_{\text{дес.}} = \frac{C_{\text{дес.}}}{C_0 - C_p} \cdot 100 \% \quad (3)$$

где $C_{\text{дес.}}$ – концентрация урана (VI) в растворе после десорбции.

Значения pH растворов измеряли с помощью универсального иономер И-160 МИ (ООО «Измерительная техника», РФ) со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

При интерпретации результатов исследований принимали во внимание, что пористая структура гелевых смол в набухшем состоянии является сложной. Она включает в себя кластерно-канальную систему, где сосредоточены функциональные группы и осуществляется перенос ионов, межгелевые промежутки, в которых располагаются гидрофобные участки полимерных цепей, и дефекты структуры [7,8]. При этом размер пор составляет величину порядка 1 нм (каналы), 10 нм (кластеры и межгелевые промежутки), 100 нм (межгелевые промежутки), 100 мкм (дефекты структуры). В ходе модифицирования в фазе ионообменной смолы формируются частицы ГФЦ, как единичные (20–50 нм), так и кластеры – агрегаты единичных частиц (рис. 1). Размер последних составляет 70–300 нм (КС-1) и ≈700 нм (КС-2).

Данные образования располагаются, скорее всего, в межгелевых промежутках: в отличие от дефектов структуры, эти поры формируются только при набухании. Косвенным свидетельством локализации неорганической составляющей именно в межгелевых промежутках служит больший размер гранул воздушно-сухих композитов по сравнению с немодифицированным полимером (табл. 1). В случае образца КС-1 частицы в агрегатах плотно упакованы, а КС-2 «представляют собой дендритные обра-

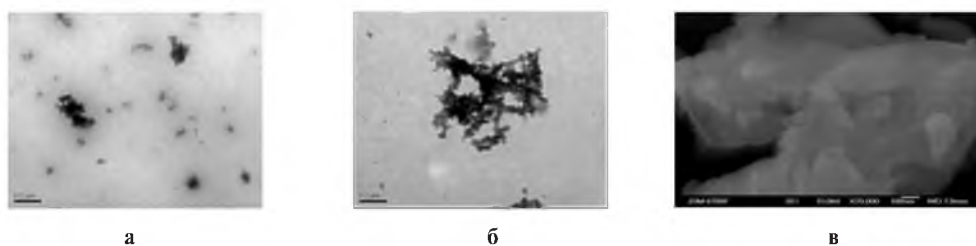


Рис. 1. ТЭМ (а, б) и СЭМ (в) изображения частиц ГФЦ, инкорпорированных в катионообменную смолу. Образцы – КС-1 (а) и КС-2 (б, в)

зования, которые можно, скорее всего, отнести к агломератам. В таких образованиях заметны крупные поры (до 200 нм). В образце КС-2 найдены также крупные образования микронных размеров, которые могут располагаться только в дефектах структуры.

Образцы КС-1 и КС-3, процедура модифицирования которых включала удаление необменно сорбированного электролита ($ZrOCl_2$), содержали, как и ожидалось, меньшее количество ГФЦ. Естественно, что у этих образцов размер гранул оказался меньше, чем у образца КС-2.

Величины удельной поверхности для всех образцов сопоставимы, тем не менее, прослеживается тенденция к ее снижению по мере возрастания количества неорганической составляющей. Это связано, вероятно, с уменьшением содержания полимера в композитах. Как было найдено, во всех образцах доминирующими являются мезопоры радиусом 1–3 нм.

Наибольшим содержанием фосфора характеризуется сорбент КС-2. Способ модифицирования этого образца предполагает образование крупных частиц не только в межгелевых промежутках, но и в дефектах структуры [7,8]. При фосфатировании в дефекты структуры облегчен доступ гидро- и дигидрофосфат-ионов, которые в случае катионита являются коионами. Следует отметить, что сорбент КС-3 демонстрирует меньшее мольное соотношение $Zr:P$, чем КС-1. Очевидно, агрегаты в межгелевых промежутках, состоящие из плотноупакованных частиц, являются барьерами для проникновения внутрь гранул сорбента коионов. Таким образом, при повторном модифицировании композитов образуется преимущественно гидратированный диоксид циркония.

Исследования, направленные на изучение закономерностей сорбции катионов уранила исследуемыми образцами, показали (рис. 2–4, табл. 2–4), что по отношению к урану (VI) исследуемые иониты обладают высокой сорбционной способностью. В статических условиях при оптимальном соотношении твердой и жидкой фаз катионы уранила могут быть извлечены из модельных растворов на 98% (образец КС-0), 99% (КС-1), 93% (КС-2) и 100% (КС-3). Установлено (рис. 2), что характер влияния расхода

сорбентов на степень сорбции соединений урана (VI) не зависит от времени протекания процесса и природы сорбента. Оптимальный расход сорбента составляет 2 (КС-0, КС-1, КС-3) и 4 г/дм³ (КС-2). Таким образом, в случае КС-1 и КС-3 неорганические частицы улучшают сорбцию по сравнению с немодифицированной смолой, а в случае КС-2 – ухудшают, несмотря на то, что для этого образца было найдено наибольшее содержание фосфора. По-видимому, улучшение сорбции связано с влиянием неорганической составляющей, которая характеризуется повышенной сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов, в частности, уранил-ионам [4], а ухудшение – с заметным уменьшением удельной поверхности полимерной составляющей (табл. 1). Влияние этих факторов на сорбцию является, очевидно, конкурирующим.

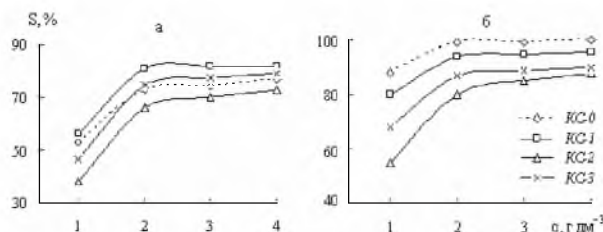


Рис. 2. Зависимость степени сорбции (S) соединений урана (VI) от расхода (q) сорбентов. Время сорбции, мин: 80 (а), 120 (б); pH растворов 2,5

Время достижения сорбционного равновесия при извлечении катионов уранила из модельных растворов (табл. 2) изменяется в пределах 140–180 мин: оно минимально (140 мин) для исходной катионообменной смолы и максимально для образца КС-2 (180 мин). При использовании образцов КС-1 и КС-3 катионы уранила извлекаются практически полностью в течение 140 мин. По-видимому, это связано с большим размером гранул композиционных сорбентов по сравнению с немодифицированной смолой, а также с особенностями взаимодействия соединений $U(VI)$ с ГФЦ. Тем не менее, на начальном этапе скорость сорбции на КС-1 и КС-3 выше, чем на КС-0, о чем свидетельствуют соответствующие значения времени полюобмена $t_{1/2}$ (табл. 3).

Таблица 1

Характеристики сорбентов

Образец	Кратность модифицирования полимерной матрицы	Содержание ГФЦ, %	Мольное соотношение $Zr:P$	Средний диаметр гранул, мм	$S_{уд}$, м ² /г
КС-0	–	0	–	0,53	294
КС-1	1	10	1:0.3	0,63	311
КС-2	1	50	1:0.43	0,88	261
КС-3	7	15	1:0.25	0,64	280

Сорбция соединений урана (VI) из модельных растворов, содержащих также избыточное (по сравнению с ацетатом уранила) количество FeCl_3 , протекает намного хуже – степень извлечения составляет 30–50% (табл. 2), причем для этого необходимо значительно больше времени (2–3 сут). Это, вероятно, связано с одновременной сорбцией катионов Fe^{3+} , образующих частично недиссоциированные ионные пары с функциональными группами сорбента. Таким образом, механизм сорбции включает также обмен этих ионов на катионы UO_2^{2+} . Очевидно, что такой обмен протекает более медленно, чем обмен на ионы H^+ . В целом необходимо отметить, что для всех модифицированных сорбентов достигается более высокая степень извлечения соединений урана (VI) из железосодержащих растворов, увеличение составляет 7–20%. Наибольшая степень сорбции катионов уранила из железосодержащих растворов в начальный период протекания процесса (30–270 мин) найдена для сорбента КС-1, а после 720 мин – для сорбента КС-3, содержащего частицы размером порядка 100 нм и характеризующегося минимальным мольным соотношением $\text{Zr}:\text{P}$. Наименьшая скорость сорбции найдена для образца КС-2 (табл. 3), содержащего частицы микронных размеров (рис. 1,в).

Таблица 2

Влияние времени сорбции (t) на степень сорбции (S) катионов из модельных растворов (расход сорбентов 2 г/дм³)

t, мин	S, %			
	КС-0	КС-1	КС-2	КС-3
Раствор $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$				
20	20	24	15	17
40	40	43	35	41
60	57	62	52	61
80	73	81	66	75
100	93	90	67	85
120	97	94	85	94
140	98	97	90	98
160	98	99	92	100
180	98	99	93	100
200	98	99	93	100
Раствор, содержащий $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и FeCl_3				
30	12	17	5	8
60	14	18	6	10
150	16	20	8	16
210	17	21	9	20
270	18	22	10	21
720	25	28	17	30
1080	28	31	22	38
1440	30	33	26	44
2800	30	35	33	50
4320	30	39	37	50

Известно [15], что сорбция растворенных веществ на твердых сорбентах описывается, как правило, кинетическим уравнением первого порядка, что указывает на природу лимитирующей стадии – диффузию частиц сорбата из объема раствора к поверхности сорбента и далее – в поры сорбента. Поэтому для описания кинетики сорбции использовали уравнение

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K \cdot t, \quad (4)$$

где C – концентрация урана в растворе в момент времени t ; C_0 – начальная концентрация урана в растворе; K – константа скорости сорбции. Константу K определяли путем графического решения уравнения (4).

Для описания внешней диффузии использовали упрощенное приближение [15], в котором допускается, что в начальный период времени контакта фаз концентрация вещества на поверхности сорбента равна нулю, и диффузия внутрь зерна сорбента не принимается в расчет:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \frac{A}{V} \cdot t, \quad (5)$$

где k – коэффициент внешнего массопереноса; A – поверхность обмена сорбента; V – объем раствора.

Отношение A/V рассчитывали по формуле

$$\frac{A}{V} = \frac{S_{\text{уд}} \cdot m}{V}, \quad (6)$$

где m – навеска сорбента; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность сорбента.

Для определения вклада внутренней диффузии в скорость сорбционного процесса использовали уравнение Бойда, Адамсона и Майерса [11,15], описывающего диффузию из ограниченного объема раствора:

$$F = \frac{S}{S_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right), \quad (7)$$

где F – степень заполнения сорбционного слоя; S и S_{∞} – степень сорбции в момент времени t и при равновесии; D – коэффициент внутренней диффузии; r_0 – средний радиус гранул сорбента; n – ряд целых чисел (1, 2, 3, 4 и т.д.).

При больших степенях заполнения сорбционного слоя ($F > 0,7$) члены высших порядков в уравнении (7) становятся малыми, что ведет его упрощению:

$$F = \frac{S}{S_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B \cdot t), \quad (8)$$

$$\text{или } \ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - V \cdot t, \quad (9)$$

где $V \cdot t$ – безразмерный параметр, или критерий гомотронности Фурье; V – константа скорости обмена, характеризующая внутридиффузионный механизм и связанная с коэффициентом внутренней диффузии D уравнением:

$$V = \frac{D\pi^2}{r_0^2}. \quad (10)$$

Константу V определяли путем графического решения уравнения (9) при $F > 0,7$.

Результаты расчетов показали (табл. 3), что значения констант скорости внешней диффузии K в 1,8–2,5 раза ниже, чем величины констант скорости обмена V , характеризующих скорость внутренней диффузии. Тем не менее, одинаковый порядок этих величин свидетельствует о смешано-диффузионном режиме сорбции соединений урана (VI) исследуемыми катионитами. Для образца КС-2 константа скорости внешней диффузии меньше, а константа скорости обмена и особенно коэффициент внутренней диффузии больше по сравнению с соответствующими величинами для остальных образцов. Таким образом, медленная скорость сорбции на этом образце связана, скорее всего, с наибольшим размером гранул. Следует отметить, что инкорпорированные частицы ГФЦ, размер которых достигает нескольких микрон (рис. 1,в), не оказывают тормозящего влияния на диффузию ионов в гранулах сорбента.

Константы скорости внешней диффузии и коэффициенты внешнего массопереноса примерно одинаковы для всех исследованных сорбентов. В то же время, коэффициенты внутренней диффузии различаются на порядок и их можно расположить в ряд:

$$КС-2 > КС-3 \geq КС-1 > КС-0.$$

Более высокие значения коэффициентов внутренней диффузии на композиционных сорбентах по сравнению с немодифицированной смолой могут быть обусловлены трансформацией пористой структуры полимера под влиянием неорганической составляющей [7]. Возможно также увеличение вклада в общую пористость мезо- и макропор, перенос в которых осуществляется намного быстрее, чем в микропорах (каналах). Данный вопрос требует более глубоких исследований. Более высокие величины D , найденные для образца КС-2 по сравнению с образцами КС-1 и КС-3, обусловлены, очевидно, крупными порами в агломератах частиц ГФЦ (рис. 1,б). Это облегчает транспорт ионов в межгелевых промежутках. В случае же образцов КС-1 и КС-3, диффузия ионов затруднена, так как межгелевые промежутки могут блокироваться компактными агрегатами сопоставимых размеров (рис. 1,а).

Кинетика сорбции соединений урана (VI) из железосодержащих растворов определяется исключительно скоростью внешней диффузии (табл. 3): из-за низкой скорости процесса на прямой $\ln(1-F)=f(t)$ отсутствует участок, соответствующий $F > 0,7$. Время полубомена для образцов КС-0–КС-2 не достигается при данных условиях опытов, а для образца КС-3 эта величина намного выше, чем при сорбции катионов уранила из однокомпонентных (по металлу) модельных растворов. Соответственно, константы скорости и коэффициенты внешнего массопереноса примерно на порядок меньше соответствующих значений для сорбции урана из однокомпонентных (по металлу) модельных растворов.

Исследуемые сорбенты эффективно извлекают катионы уранила (рис. 3) в широком интервале исходных концентраций (от 0,01 до 0,21 ммоль·дм⁻³) их растворов. Степень сорбции на образце КС-1 в указанном интервале не изменяется, а на остальных образцах умень-

Таблица 3

Кинетические параметры сорбции UO_2^{2+} из модельных растворов: $UO_2(CH_3COO)_2$ (А) и $UO_2(CH_3COO)_2$, содержащих $FeCl_3$ (В)

Кинетические параметры	КС-0		КС-1		КС-2		КС-3	
	А	В	А	В	А	В	А	В
$t_{1/2}$, мин	51	>7200	47	>7200	57	>7200	48	2800
Внешняя диффузия								
K , мин ⁻¹	0,0180	0,0016	0,0175	0,001	0,0143	0,0007	0,0186	0,0012
$k \cdot 10^7$, м·с ⁻¹	5,1	0,5	4,7	0,3	4,6	0,2	5,5	0,4
R^2	0,9906	0,9967	0,9937	0,9953	0,9933	0,9992	0,9946	0,9936
Внутренняя диффузия								
V , мин ⁻¹	0,0321	–	0,0317	–	0,0365	–	0,0324	–
$D \cdot 10^{12}$, м ² ·с ⁻¹	3,86	–	5,45	–	12,10	–	5,57	–
R^2	0,9989	–	0,9983	–	0,9918	–	0,9998	–

шается со снижением концентрации, начиная от $\approx 0,05$ ммоль·дм⁻³ вследствие смещения равновесия в сторону исходных компонентов.

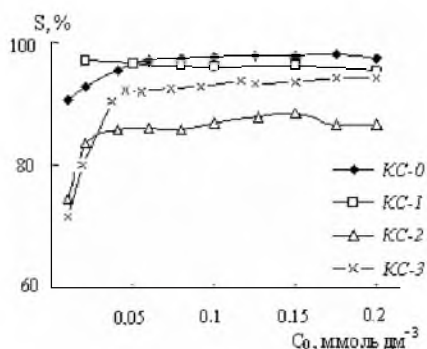


Рис. 3. Влияние исходной концентрации (C_0) модельного раствора U(VI) на степень сорбции (S) уранил-ионов. Время сорбции 120 мин, расход сорбентов 2 г·дм⁻³

Важнейшим свойством ионитов является их способность к регенерации. Установлено, что степень десорбции уранил-ионов достигает 100% после проведения процесса в течение 60 мин (образец КС-3), 120 мин (образцы КС-1, КС-2) (рис. 4).

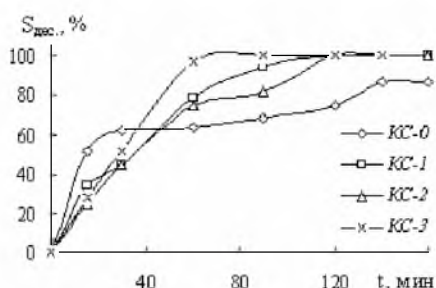


Рис. 4. Кинетика десорбции соединений урана (VI) после сорбции образцами КС-0, КС-1, КС-2 и КС-3

В случае немодифицированной смолы (образец КС-0), степень десорбции урана (VI) не превышает 87%, причем времени на осуществление десорбции требуется больше – 140 мин.

Более высокая способность к регенерации ор- гано-неорганических катионитов объясняется содержанием в их составе ГФЦ. Этот неоргани- ческий ионит является слабокислотным, что существенно облегчает его регенерацию [11].

Регенерированные сорбенты сохраняют высокую сорбционную способность по отноше- нию к соединениям урана (VI), присутствующим в однокомпонентных (по металлу) модель- ных растворах (табл. 4), после, как минимум, 5 циклов сорбции-регенерации.

Выводы

Таким образом, установлено, что состав и морфология инкорпорированного ГФЦ оказы- вает значительное влияние на сорбционное по- ведение композитов по отношению к катионам уранила. Образец с наименьшим мольным со- отношением Zr:P и содержащий частицы раз- мером 20–300 нм, наиболее быстро регенериру- ется (КС-3). Образец, включающий частицы такого же размера, но с большим содержанием фосфора, демонстрирует более высокую степень извлечения катионов уранила в области низких исходных концентраций – менее 0,05 ммоль·дм⁻³ (КС-1). Для ионита, содержащего частицы мик- ронных размеров (КС-2) найден наибольший коэффициент диффузии катионов уранила. По- скольку коэффициент внутренней диффузии катионов уранила возрастает на 41–213% при переходе от немодифицированной смолы к ком- позитам, указанное преимущество возможно реализовать более полно путем подбора соот- ветствующих фракций, а также при оптималь- ных гидродинамических условиях в динамиче- ском режиме.

Существенным преимуществом компози- ционных сорбентов по сравнению с немодифи- цированной катионообменной смолой является более высокая скорость сорбции из железосо- держащих растворов несмотря на больший раз- мер гранул – при этом сорбция осуществляется во внешнедиффузионном режиме, а степень извлечения сорбируемых ионов выше на 7–20% (все композиты).

Таблица 4
Влияние кратности регенерации сорбентов на степень сорбции (S) и десорбции ($S_{дес.}$) UO_2^{2+} (расход сорбентов 2 г·дм⁻³)

Образец	КС-0		КС-1		КС-2		КС-3	
Время десорбции/сорбции, мин	140	140	120	160	120	180	60	160
Кратность регенерации	$S_{дес.}, \%$	S, %	$S_{дес.}, \%$	S, %	$S_{дес.}, \%$	S, %	$S_{дес.}, \%$	S, %
0	–	98	–	99	–	93	–	100
1	87	95	100	93	100	87	100	95
2	89	99	97	98	99	98	98	96
3	88	100	99	99	97	96	99	97
4	86	100	98	95	99	95	97	94
5	87	100	99	96	98	95	98	95

Дальнейшая оптимизация состава и структуры композитов, а также условий сорбции соединений урана (VI) составляет предмет будущих исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaganjari E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy. — Paris: Books on Demand France, 2009. — 200 p.
2. Pulhani V.A., Dafauti S., Hegde A.D. Separation of uranium from iron in ground water samples using ion exchange resins // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. — 2012. — Vol.294. — № 2. — P.299-302.
3. 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. — Vol.88. — № 6. — P.1012-1016.
4. Zakutevskyy O.I., Psareva T.S., Strelko V.V. Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates // Rus. J. Appl. Chem. — 2012. — Vol.85. — № 9. — P.1366-1370.
5. Pylypenko I.V., Kovalchuk I.A., Kornilovich B.Yu. Synthesis and sorption properties of Ti- and Ti/Al-pillared montmorillonite // Him. Fiz. Tehnol. Poverhni. — 2015. — Vol.6. — № 3. — P.336-342.
6. Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study / Moyes L. N., Parkman R.H., Charnock J. M., Vaughan D.J., Livens F.R., Hughes C.R., Braithwaite A. // Environ. Sci. Technol. — 2000. — Vol.34. — № 6. — P.1062-1068.
7. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd^{2+} ions from diluted solutions / Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenskin V.E., Belyakov V.N. // Separ. Sci. Technol. — 2013. — Vol.48. — № 14. — P.2140-2149.
8. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties / Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. // Micropor. Mesopor. Mater. — 2014. — Vol.198. — P.55-62.
9. Caminiti R. Nickel and cadmium phosphates in aqueous solution. Cation-anion complex formation and phosphate- H_2O interactions // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol.77. — P.5682-5687.
10. Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species / Kubicki J.D., Halada G.P., Jha P., Phillips B.L. // Chem. Cent. J. — 2010. — Vol.3. — № 10. — P.1-29.
11. Helfferich F. Ion Exchange. — New York: Dover, 1995. — 836 p.
12. Добыча и переработка урановых руд в Украине / Бабак М.И., Кошик Ю.И., Авдеев О.К. и др.; Ред. А.П. Чернов. — К.: АДЕФ-Украина, 2001. — 237 с.
13. 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.

14. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елисон; Ред. В.К. Марков. — М.: Атомиздат, 1964. — 503 с.

15. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена — Л.: Химия, 1970. — 336 с.

Поступила в редакцию 08.02.2016

SORPTION OF UO_2^{2+} CATIONS ON POLYMER ION-EXCHANGER MODIFIED WITH ZIRCONIUM HYDROPHOSPHATE

O.V. Perlova ^a, Yu.S. Dzyazko ^b, N.A. Perlova ^a, V.F. Sazonova ^a, A.V. Palchik ^b

^a I.I. Mechnikov Odessa National University, Odessa, Ukraine

^b V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The laws governing the sorption of uranyl cations were considered from modeling solutions containing hydrochloric acid. A Dowex HCR-S strong acidic gel-like cation exchange resin and organic-inorganic ion-exchangers based on this material, which had been obtained by modification of the polymer matrix with zirconium hydrophosphate, were investigated. It was shown that a high sorption ability of the organic-inorganic composites towards uranyl cations is determined by synthesis conditions and also by composition and morphology of the sorbents. Uranium(VI) can be recovered by 93–100% during 120–160 min under static conditions and optimal amount of sorbent per unit of solution volume (2 g dm^{-3}). Uranyl cations were found to be sorbed under mixed-diffusion regime. The rate constants of film diffusion ($0.0143\text{--}0.0186 \text{ min}^{-1}$), mass transport coefficients ($(4.6\text{--}5.5) \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$) and particle diffusion coefficients of uranyl cations ($(3.86\text{--}12.10) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) have been calculated. After regeneration with a 1 M H_2SO_4 solution, the sorbents were shown to save high sorption ability towards uranyl cations during at least 5 sorption-regeneration cycles.

Keywords: sorption; uranyl cation; zirconium hydrogen phosphate; ion exchange; kinetics.

REFERENCES

1. Zaganjari E.J., Ion exchange resins in uranium hydrometallurgy. Books on Demand France, Paris, 2009. 200 p.
2. Pulhani V.A., Dafauti S., Hegde A.D. Separation of uranium from iron in ground water samples using ion exchange resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, vol. 294, no. 2, pp. 299-302.
3. Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Yaroshenko N.A. Kinetics of sorption of uranium(VI) compounds with zirconium-silica nanosorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 6, pp. 1012-1016.
4. Zakutevskyy O.I., Psareva T.S., Strelko V.V. Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1366-1370.
5. Pylypenko I.V., Kovalchuk I.A., Kornilovich B.Yu. Synthesis and sorption properties of Ti- and Ti/Al-pillared montmorillonite. *Khim. Fiz. Tehnol. Poverkhni*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 336-342.
6. Moyes L.N., Parkman R.H., Charnock J.M., Vaughan D.J., Livens F.R., Hughes C.R., Braithwaite A. Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 2000, vol. 34, no. 6, pp. 1062-1068.
7. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenskin V.E., Belyakov V.N. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd^{2+} ions from

diluted solutions. *Separation Science and Technology*, 2013, vol. 48, no. 14, pp. 2140-2149.

8. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, vol. 198, pp. 55-62.

9. Caminiti R. Nickel and cadmium phosphates in aqueous solution. Cation-anion complex formation and phosphate-H₂O interactions. *Journal of Chemical Physics*, 1982, vol. 77, pp. 5682-5687.

10. Kubicki J.D., Halada G.P., Jha P., Phillips B.L. Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species. *Chemistry Central Journal*, 2010, vol. 3, no. 10, pp. 1-29.

11. Helfferich F., *Ion exchange*. Dover, New York, 1995. 836 p.

12. Babak M.I., Koshik Yu.I., Avdeev O.K., Bezrodnyi S.A., Savel'ev Yu.Ya., *Dobycha i pererabotka uranovykh rud v Ukraine* [Mining and processing of uranium ore in Ukraine]. ADEF-Ukraine, Kiev, 2001. 237 p. (in Russian).

13. Gapel G., *Speciation of actinides*. In: Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. Eds.: Cormelis R. Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. Wiley, Chichester, 2005, pp. 509-563.

14. Markov V.K., Vernyi E.A., Vinogradov A.V., Elison S.V., *Uran. Metody ego opredeleniya* [Uranium. Identification methods]. Atomizdat, Moscow, 1964. 503 p. (in Russian).

15. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A., *Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena* [The equilibrium and kinetics of ion exchange]. Khimiya, Leningrad, 1970. 336 p. (in Russian).