

УДК 621.763:544.723

**НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ГІДРОФОСФАТУ ЦИРКОНІЮ ТА
ГРАФЕН ОКСИДУ – ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ
СПОЛУК УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ**

Перлова О.В.¹, Дзязько Ю.С.², Іванова І.С.¹, Пальчик О.В.²

¹ *Одеський національний університет імені І.І. Мечникова*

вул. Дворянська, 2, 65082, м. Одеса

olga_perlova@onu.edu.ua

² *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

пр. Академіка Палладіна, 42/44, 03142, м. Київ

Відомо, що графен оксид (ГО) характеризується розвиненою поверхнею та підвищеною катіонообмінною спроможністю завдяки карбоксильним та фенольним групам [1]. Додавання невеликої кількості цієї вуглецевої складової до амфотерних іонітів (гідратованих оксидів багатовалентних металів) підвищує їх катіонообмінну спроможність та пригнічує аніообмінну активність [2]. Можна передбачити, що модифікування неорганічних катіонітів, таких як гідрофосфати металів IV групи, призведе до покращення їх функціональних властивостей.

Досліджувані сорбенти було синтезовано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. Для виготовлення вуглець-вмісного композиту використовували розкриті нанотрубки (кількість стінок становила 8-15), які були передані групою член-кореспондента НАН України Г.Я. Колбасова. Розкривання нанотрубок проводили за методикою [3]. Готували суспензію ГО у золі гідроксокомплексів цирконію при застосуванні ультразвукової активації [4]. Гідрофосфат цирконію (ГФЦ) осаджували 1М розчином ортофосфатної кислоти. Виявлено, що додавання навіть невеликої кількості ГО до неорганічного сорбенту призводить до зменшення гранул останнього: розмір гранул переважаючої фракції ГФЦ становив 0,8 мм, а композиту – 0,3 мм.

Сорбенти вивчали із використанням рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопії, адсорбції-десорбції азоту (рис. 1), електронної мікроскопії (рис. 2). Зокрема встановлено, що додавання лише 2 % ГО до ГФЦ призводить до розпушування неорганічного іоніту – питома поверхня зростає від 165 до 190 м² г⁻¹, а сумарний об’єм мікро- та мезопор зростає на 10%. Ізотерми адсорбції азоту відносяться до Ленгмюрівського типу і характеризуються практичною відсутністю гістерезису (рис. 1). Такий тип ізотерм є характерним для мікропористих матеріалів.

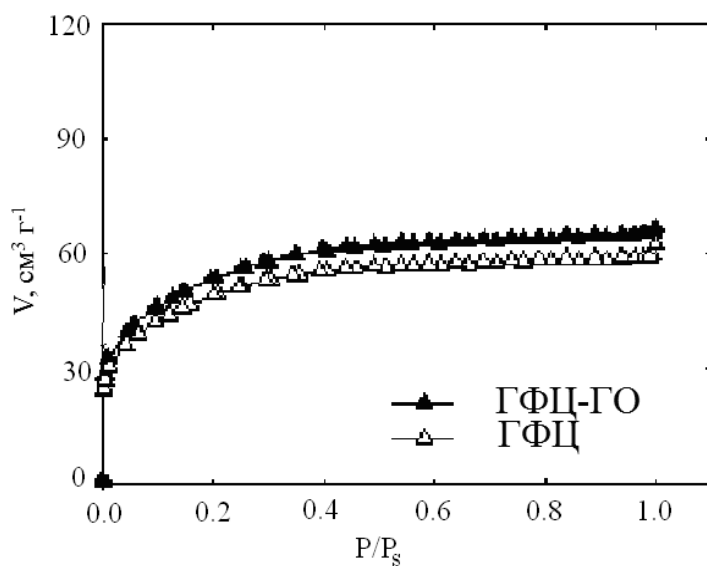


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту

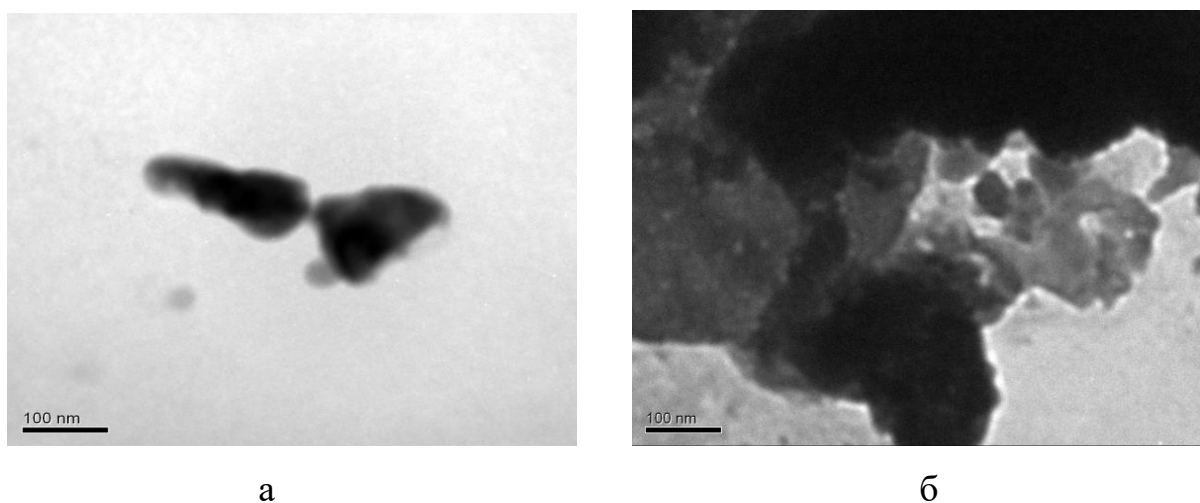


Рис. 2. ТЕМ зображення ГФЦ (а) та ГФЦ-ГО (б)

Сорбцію урану проводили з модельних розчинів, які за основними показниками імітували підземні води в районі хвостосховища відходів гідрометалур-

гійної переробки уранових руд поблизу м. Жовті води [5], мали рН 7,3, містили 5 мг/дм³ урану (VI) та 30 – 100 кратний надлишок хлоридів, гідрокарбонатів та сульфатів кальцію, магнію та натрію. Як сорбенти використовували гідрофосфат цирконію (ГФЦ) та наноккомпозит на його основі (ГФЦ-ГО), який містив 2% ГО.

Сорбцію урану (VI) вивчали в статичних умовах протягом 1 – 140 год при 20 ± 2 °С. Співвідношення мас сорбенту та рідини становило 1 : 500. Про ефективність сорбції урану (VI) судили за залишковою концентрацією урану в розчині, яку визначали спектрофотометрично з використанням Арсеназо III.

Проведені дослідження показали, що уран можна вилучити з модельних розчинів, які імітували підземні водив районі хвостосховища поблизу м. Жовті води, практично повністю при використанні досліджених сорбентів, проводячи сорбцію в статичному режимі протягом 70 годин (ГФЦ-ГО) чи 100 годин (ГФЦ). Залишкова концентрація урану складала, відповідно, 0,02 та 0,1 мг/дм³.

Розрахунки кінетики сорбції урану з модельних розчинів з використанням дифузійних моделей [6] показали, що сорбція сполук урану за даних умов протікає у змішано-дифузійному режимі, причому для ГФЦ-ГО швидкість внутрішньої дифузії на 17% більша, ніж для ГФЦ. Швидкість зовнішньої дифузії практично однакова для сорбентів, що містять і не містять у своєму складі ГО (константи швидкості зовнішньої дифузії дорівнюють, відповідно, 0,052 та 0,054 год⁻¹). Одержані результати можна пояснити, якщо врахувати збільшення сумарного об'єму пор та об'єму мезопор у модифікованому сорбенті порівняно з немодифікованим і зменшення розміру частинок домінуючої фракції під впливом добавки ГО. Це призводить до збільшення константи швидкості внутрішньої дифузії, яка обернено пропорційна квадрату розміру частинок сорбенту (на відміну від константи швидкості зовнішньої дифузії, яка обернено пропорційна розміру частинок сорбенту в першому ступені) [6].

Таким чином, модифікування ГФЦ графен оксидом призводить до покращення його сорбційної здатності. Можна очікувати аналогічний ефект при додаванні ГО до інших неорганічних катіонітів. Збільшення вмісту вуглецевої

складової у композиті, ймовірно, призведе до небажаного ефекту – надмірного зменшення розміру гранул. Проте, при вмісті ГО 2 мас. % розмір гранул становить 0,3 мм, що є цілком прийнятним для застосування композиту в якості наповнювача іонообмінних колонок.

Література:

1. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of grapheme oxide // *Chem. Soc. Rev.* – V. 39. – N 1, 2010. – PP. 228-240.

2. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and grapheme oxide for removal of organic and inorganic components from water // *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* – V.9. – N4, 2018. – PP. 417-431.

3. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Y., Strubov Y.Y. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black // *Ukr. J. Phys.* – 2016. – V. 7. – N 1. – P. 3-11.

4. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water // *Appl. Nanosci*, 2020. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01313-1>.

5. Корнілович Б. Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості / Б. Ю. Корнілович, О. Г. Сорокін, В. М. Павленко, Ю. І. Кошик. – Київ : Лібра, 2011. – 156 с.

6. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник. – Київ: Вища шк., 2005. – 671 с.