

УДК 544.723.212

*О.В. Перлова^а, Ю.С. Дзязько^б, І.С. Іванова^а, О.О. Маліновська^а, О.В. Пальчик^б***НЕОРГАНІЧНІ ТА ПОЛІМЕРНІ МОДИФІКОВАНІ СОРБЕНТИ: ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ(VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА РЕГЕНЕРАЦІЯ**^а Одеський національний університет імені І.І. Мечникова^б Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

Композиційні іоніти одержано шляхом введення до гелевих іонообмінних смол неорганічних наповнювачів. Катіонообмінну смолу модифікували гідрофосфатом цирконію, а аніонообмінну – гідратованим діоксидом цирконію. З використанням методу трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що наповнювачі знаходяться у фазі полімерів, в основному, у формі неагрегованих наночастинок, розмір яких становить 3–6 нм (аніоніт) та 4–20 нм (катіоніт). Синтезовано також неорганічні наноматеріали: гідратований діоксид цирконію та композит на його основі, який містить гексаціаноферат(II) кобальту. Ці сорбенти характеризуються високо-розвиненою поверхнею (350–380 м²·г⁻¹). Встановлено, що у всіх випадках результатом модифікування є збільшення ступеня вилучення розчинних сполук урану (VI) з нітратних та сульфатних розчинів, де вони знаходяться у катіонній та аніонній формі, відповідно. Модифіковані сорбенти характеризуються також більш високою швидкістю сорбції у порівнянні з немодифікованими. Показано, що двокомпонентні сорбенти регенеруються більш повно і з більш високою швидкістю, ніж однокомпонентні. Знайдено час десорбції (90–180 хв) та розраховано константи швидкості десорбції сполук урану (0,23–5,68)·10⁻⁴ с⁻¹) 0,01–1 М розчинами NaHCO₃ та трилону Б. Експериментально доведено, що початкова форма органо-неорганічного катіоніту може бути відновлена на 99,5% 0,1–0,5 М розчинами NaHCO₃ та на 86% – 0,05 М розчином трилону Б, а органо-неорганічного аніоніту та модифікованого неорганічного сорбенту – відповідно на 80 і 90% 1 М розчином NaHCO₃. Показано, що органо-неорганічні катіоніт та аніоніт зберігають високу сорбційну здатність за відношенням до сполук урану (VI) протягом 10 циклів сорбції–регенерації.

Ключові слова: сорбція, регенерація сорбентів, десорбція, сполуки урану(VI), гідрофосфат цирконію, гідратований діоксид цирконію, кінетика.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-125-132

Вступ

Уран та його сполуки застосовуються як у військовій промисловості, так і для цивільних потреб: в атомній енергетиці (в якості палива), у геології (для визначення віку порід), у виробництві фарб (пігменти), в аналітичній хімії тощо [1]. Незважаючи на помітну тенденцію у світі до зниження обсягів видобування та переробки уранових руд у зв'язку із розвитком альтернативної енергетики, масштаби виробництва урану залишаються досить значними. Окрім уранових виробництв, джерелами забруднення цими сполуками довкілля, зокрема джерел водопос-

тачання, є теплові електростанції, вугільні шахти, підприємства з переробки каміння тощо. При цьому актуальними є екологічні проблеми, адже вміст урану у питній воді є жорстко регламентованим – для розчинних сполук урану ГДК становить 0,015 мг/дм³, або й навіть менше [2]. Така низька величина обумовлена не тільки радіоактивністю, але й високою токсичністю цих сполук.

Для вилучення сполук урану з низькоконцентрованих розчинів традиційно використовують адсорбцію та іонний обмін [3]. Для цих процесів найбільш привабливими є матеріали з не-

обхідним комплексом функціональних властивостей, таких як гідрофільність, значна сорбційна ємність та висока швидкість сорбції. Для застосування сорбентів у тих або інших технологічних ланцюгах додатковими вимогами є механічна стійкість та достатньо великий розмір гранул (до 1 мм). Вказаним вимогам задовольняють полімерні іоніти: іонообмінні смоли [4–8] та волокна [9], які виробляють у промислових масштабах. Ці матеріали використовують для видалення сполук урану(VI) з водних розчинів [4–9]. Для надання полімерним іонітам підвищеної селективності, їх функціоналізують, наприклад, поліамінами [4]. Суттєвим недоліком таких іонітів є уповільнення сорбції внаслідок комплексоутворення іонів, які сорбуються, із додатковими функціональними аміногрупами.

У вигляді великих гранул можуть бути отримані й неорганічні іоніти (гідратовані оксиди та фосфати металів IV групи), які характеризуються підвищеною селективністю до сполук урану(VI) [10]. Такі іоніти можуть бути використані не тільки безпосередньо для сорбції, але й для модифікування іонообмінних смол. Встановлено, що введення до полімерних матриць неорганічних наночастинок призводить навіть до пришвидшення сорбції [6–8], що обумовлено трансформацією структури полімерної складової [7]. Така трансформація полягає у збільшенні внеску пор, які містять незв'язану воду, у загальну пористість [11].

Слід зазначити, що для багаторазового використання сорбентів необхідною умовою є їх найбільш повна регенерація, яка відбувається з високою швидкістю. Як свідчить аналіз літератури, достатня увага цій проблемі не надається. Раніше було показано [7], що для регенерації уранової форми сорбентів доцільно використовувати 1 М розчин H_2SO_4 . Оскільки можливість застосування сульфатної кислоти є досить обмеженою, актуальною задачею є пошук інших агентів для десорбції урану – високоефективних, більш доступних та менш агресивних. На жаль, вплив типу реагенту та його концентрації на десорбцію U(VI) практично не досліджено, хоча ці чинники визначають матеріалоемність сорбційних процесів та спосіб утилізації вторинних стоків. Отже, метою роботи є встановлення закономірностей регенерації уранової форми іонітів різної природи, функціональні властивості яких включають значну обмінну ємність за іонами уранілу та високу швидкість сорбції.

Експериментальна частина

Для дослідження обрані гелеві іонообмінні

смоли: сильнокислотна катіонообмінна Dowex HCR-S (далі КС) виробництва Dow Chemical та аніонообмінна ЕДЕ-10П (далі АС) виробництва Щекіноазот (РФ). Перший іоніт містить сульфогрупи, а другий – не тільки четвертинні, але й третинні та вторинні аміногрупи.

Катіонообмінну смолу модифікували гідрофосфатом цирконію (ГФЦ) аналогічно [8]. Іоніт насичували 0,3 М розчином $ZrOCl_2$, промивали 0,01 М розчином HCl для видалення необмінно сорбованого електроліту та осаджували ГФЦ 1 М розчином H_3PO_4 . Таким чином одержували композит. До аніонообмінної смоли вводили гідратований діоксид цирконію (ГДЦ) [6]: іоніт імпрегнували 0,1 М розчином $ZrOCl_2$, частково видаляли необмінно сорбований електроліт та обробляли іоніт 1 М розчином NH_4OH . Іоніти промивали деіонізованою водою до повного видалення висушували при кімнатній температурі, очищали гранули ультразвуком у деіонізованій воді та знову висушували до постійної маси. Модифікування здійснювали одноразово (аніоніт) та тричі (катіоніт) при 25°C. Іоніти маркували як КС-ГФЦ-3 та АС-ГДЦ.

Для порівняння використовували також неорганічні іоніти – однокомпонентний ГДЦ та ГДЦ, модифікований гексаціаноферратом кобальту (далі ГДЦ-ЦФК). Відомо, що сорбенти такого типу характеризуються значною сорбційною ємністю до іонів уранілу [12]. Для одержання ГДЦ до 100 cm^3 1 М розчину $ZrOCl_2$ додавали 100 cm^3 розчину гелеутворювача (сечовини). Гідрогель, одержаний таким шляхом, витримували 1 добу, після чого промивали деіонізованою водою до повної відсутності іонів Cl^- в елюаті. Трансформація гідрогелю у ксерогель відбувалася при азеотропній сушці (25°C). Наприкінці сорбент висушували при 80°C.

Гранули ГДЦ імпрегнували 0,1 М розчином $K_4[Fe(CN)_6]$, сорбент промивали водою, потім послідовно 1 М розчинами NH_4OH та $CoCl_2$. Гранули відфільтровували та сушили при 80°C. Таким чином одержували зразок ГДЦ-ЦФК. Поверхню неорганічних зразків визначали за допомогою приладу Quantachrome Autosorb 6B (Quantachrome instruments).

Полімерні та неорганічні сорбенти використовували для сорбції сполук урану(VI) з розбавлених нітратних або сульфатних розчинів, які містили $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (50 мг/дм³) урану(VI) та 0,02 моль/дм³ одного з реагентів – HNO_3 або H_2SO_4 . У цих розчинах урановмісні іони являють собою катіони та аніони відповідно [13]. Значення рН розчинів дорівнювало 1,8–2,5. Для

сорбції катіонів використовували зразки КС і КС–ГФЦ, а аніонів – АС, АС–ГДЦ, ГДЦ і ГДЦ–ЦФК. Як десорбуючі агенти застосовували деіонізовану воду, 0,01–1,00 М розчини NaHCO_3 , 0,01–0,40 М розчини трилону Б, а також 1 М розчин Na_2CO_3 . Ці реагенти є дешевими, доступними, їх використання не обмежено будь-якими нормативами, процеси регенерації за їх участю у промисловості не потребуватимуть спеціального кислотостійкого обладнання. Відомо, що вказані реагенти утворюють в розчинах стійкі комплекси з ураніл-іонами [14,15]. Для порівняння використовували також 1 М розчини H_2SO_4 та NaOH .

Дослідження сорбційних властивостей включало послідовно дві стадії. Спочатку сорбували уран(VI) з розчинів для насичення сорбенту. Сорбційні дослідження здійснювали в статичному режимі при кімнатній температурі протягом 30–3000 хв при постійному перемішуванні. Попередньо наважку сорбенту (0,2 г) витримували у деіонізованій воді 24 год, потім розділяли тверду та рідку фази та додавали до сорбенту 50 см³ розчину. Через кожні 30 хв відбирали пробу і визначали концентрацію урану (С) фотометричним методом за стандартною методикою, яку наведено у роботі [7].

За результатами вимірювань розраховували ступінь сорбції урану (S):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

та константу швидкості сорбції (k) шляхом графічного розв'язання рівняння:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t,$$

де C_0 та C – відповідно початкова та кінцева концентрація урану(VI) в розчині, яка відповідає часу t .

Після досягнення рівноваги тверду і рідку фази розділяли фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка». Сорбент, насичений сполуками урану(VI), промивали на фільтрі деіонізованою водою та висушували на повітрі до постійної маси. Таким чином одержували урановмісну форму сорбентів.

Для вивчення регенерації, сорбенти в замкненій формі попередньо імпрегнували деіонізованою водою 24 год, після чого десорбували уран. Десорбцію виконували в статичному режимі при кімнатній температурі. Маса сухого

сорбенту становила 0,2 г, а об'єм розчину десорбуючого реагенту 50 см³. Про завершення десорбції свідчила сталість концентрації урану в елюаті ($C_{\text{дес}}$).

Ступінь десорбції ($S_{\text{дес}}$) розраховували як:

$$S_{\text{дес}} = \frac{C_{\text{дес}}}{C_0 - C} \cdot 100\%,$$

а константу швидкості десорбції ($k_{\text{дес}}$) знаходили шляхом графічного розв'язання рівняння:

$$\ln(C_{\text{адс}} - C_{\text{дес}}) = \ln C_{\text{адс}} - k_{\text{дес}} \cdot t,$$

де $C_{\text{адс}}$ ($C_{\text{адс}} = C_0 - C$) – концентрація урану(VI) в сорбенті.

Значення рН розчинів визначали за допомогою приладу ЕВ–74 зі скляним електродом.

Результати та їх обговорення

При осадженні ГФЦ в катіоніті утворюються частинки з розміром 4–20 нм, форма яких є близькою до сферичної (рис. 1). Спостерігаються і менш контрастні частинки більшого розміру та неправильної форми, які, ймовірно, являють собою агрегати [11]. Як відомо, у набряклих іонообмінних смолах існують нанорозмірні гідрофільні пори, заповнені розчинником. У таких порах розташовані функціональні групи. У роботі [11] показано, що в катіоніті Dowex HCR–S домінують гідрофільні пори розміром 4 та 20 нм. Вочевидь, глобулярні частинки формуються саме в таких порах. Частинки більшого розміру можуть утворюватися тільки у гідрофобних порах.

В аніоніті формуються менші частинки (3–6 нм), вони утворюють так звані «острівці». Останні являють собою скупчення наночастинок, де вони розташовані досить близько одна до одної, проте їх агрегація не спостерігається. Вірогідно, менший розмір неагрегованих частинок в аніоніті обумовлений меншим розміром пор аніонообмінного полімеру. Варто зазначити, що катіонообмінна смола містить більшу кількість модифікатору ($\approx 10\%$), ніж аніонообмінна ($\approx 2\%$). Це обумовлено тим, що катіоніт при імпрегнуванні розчином ZrOCl_2 сорбує більше цирконійвмісних іонів, які виконують функцію протиіонів. У випадку аніоніту, цирконійвмісні іони є коіонами і можуть бути легко видалені при промиванні. Проте промивання є необхідною процедурою, яка запобігає утворенню великих частинок у гідрофобних порах.

У випадку ГДЦ утворюються великі частинки неправильної форми, які, вірогідно, включають щільно упаковані нанорозмірні первісні

частинки, адже розмір домінуючих пор становить 2 нм. Ці частинки стають більш контрастними при введенні $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (приріст маси $\approx 10\%$, наявність модифікатора саме у вказаній

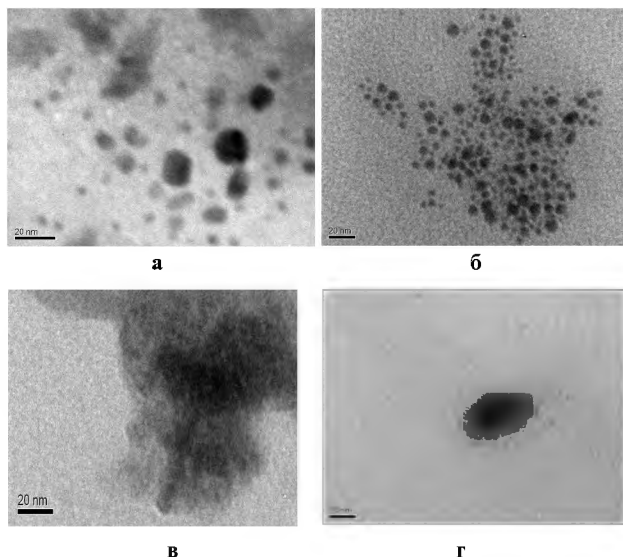
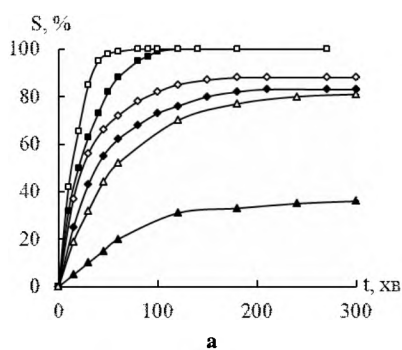


Рис. 1. ТЕМ зображення частинок ГФЦ (а) та ГДЦ (б), інкорпорованих до катіоно- та аніонообмінної смоли відповідно, а також ГДЦ (в) та ГДЦ, модифікований $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (г)



формі підтверджено даними ІЧ-спектроскопії). Поверхня ГДЦ досягає $350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а ГДЦ–КЦФ – $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Найменші ступені сорбції урану(VI) знайдено для неорганічних сорбентів ГДЦ та ГДЦ–ЦФК, більш того, сорбція на цих матеріалах є найбільш повільною (рис. 2, табл. 1). Проте за 40 год (ГДЦ–ЦФК) або 50 год (ГДЦ) можна досягти ступеня вилучення 95 та 53%, відповідно. У порівнянні з полімерами, для орґано-неорґанічних композитів характерна більш швидка сорбція (аналогічні результати отримані при дослідженні сорбції катіонів з хлоридних розчинів [8]). Крім того, для АС–ГДЦ досягається більш високий ступінь вилучення ураніл-аніонів, ніж у випадку АС. Для орґано-неорґанічних іонітів пришвидшення сорбції розглядається з точки зору трансформації пористої структури полімеру під впливом модифікатора [7, 11]. При цьому зростає внесок гідрофобних пор до загальної пористості та внесок гідрофільних пор, розмір яких перевищує 2 нм. У випадку неорґанічних іонітів, модифікування призводить до збільшення розміру домінуючих пор з 2 до 3 нм. Це, вірогідно, спричиняє більш швидку сорбцію на зразку ГДЦ–ЦФК в порівнянні з ГДЦ.

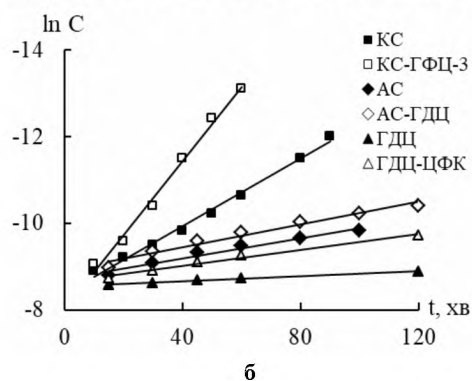


Рис. 2. Залежність ступеня (S) сорбційного вилучення урану(VI) з модельних розчинів (а) та величини $\ln C$ [моль/дм³] (б) від часу сорбції (t)

Таблиця 1

Кінетичні характеристики сорбції та десорбції урану(VI)

Зразок	КС	КС–ГФЦ–3	АС	АС–ГДЦ	ГДЦ	ГДЦ–ЦФК
Сорбція урану						
$t_p, \text{хв}$	80	50	150	120	3000	2400
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	6,50	14,21	1,95	2,20	0,51	1,55
R^2	0,99	0,99	0,97	0,97	0,98	0,98
Десорбція урану 1 М розчином NaHCO_3						
$t_p, \text{хв}$	120	90	150	120	180	180
$k_{\text{дес}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	2,51	5,83	1,85	2,48	1,48	1,23
R^2	0,94	0,98	0,95	0,96	0,97	0,98

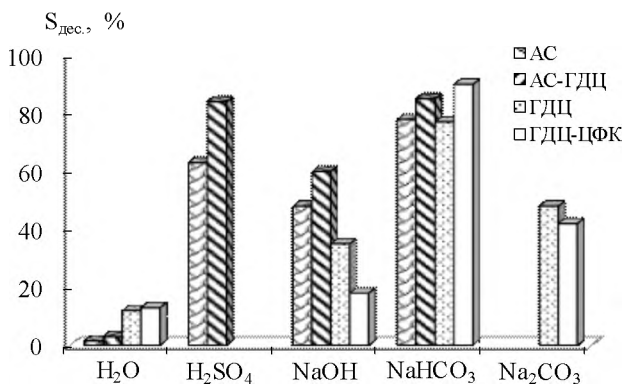


Рис. 3. Вплив типу реагенту на ступінь десорбції ($S_{\text{дес}}$) урану(VI)

Регенерація заміщених форм сорбентів суттєво залежить від типу реагенту (рис. 3). Сполуки урану майже не десорбуються деіонізованою водою, що вказує на міцне зв'язування урану функціональними групами, особливо у випадку органо-неорганічних композитів. Найефективнішими реагентами є розчини H_2SO_4 та NaHCO_3 (рис. 3). Зниження ступеня десорбції урану при використанні розчину NaOH пов'язане, вочевидь, з осадженням гідроксиду уранілу у фазі сорбентів. Слід також зазначити, що $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у лужному середовищі утворює гідроксид кобальту та сіль $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яка у подальшому вимивається з сорбенту, адже у лужному середовищі аніонообмінна функція носія (ГДЦ) практично не виявляється. Це унеможливило затримання іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ за рахунок поверхневих груп $-\text{OH}$ гідратованого оксиду. Кислоту для десорбції уранілу-аніонів не застосовували, оскільки у цьому середовищі ГДЦ поступово розчиняється.

У випадку десорбції розчином NaHCO_3 найбільший ступінь регенерації досягається для катіонообмінних зразків (рис. 4а), які містять уран у формі катіона UO_2^{2+} . Для цих матеріалів швидкість десорбції є найбільшою (табл. 1).

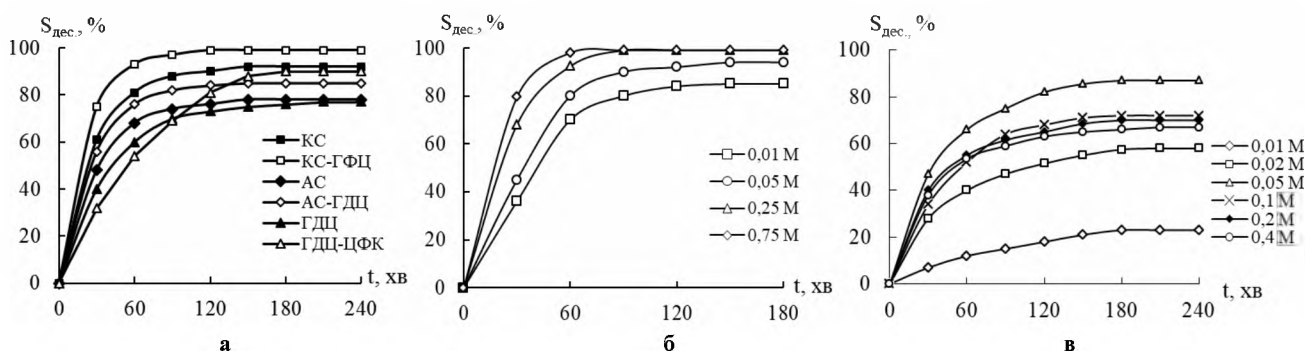
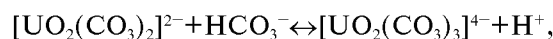
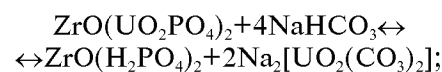
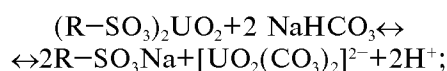


Рис. 4. Залежність ступеня десорбції ($S_{\text{дес}}$) урану від часу (t) для всіх сорбентів (а) та КС-ГФЦ-3 (б, в). Розчини: NaHCO_3 (а, б) та трилон Б (в). Концентрація розчину NaHCO_3 1 моль/дм³ (а)

Натомість, найгірше уран(VI) вивільняється з немодифікованих зразків АС та ГДЦ, а найповільніше – з ГДЦ-ЦФК, оскільки сульфатні комплекси уранілу складу $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)]^0$ та $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ [13], сорбовані неорганічними матеріалами та аніонітами на основі полімеру, десорбуються гірше за UO_2^{2+} .

Використовуючи розчини гідрокарбонату натрію, можливо досягти високого ступеня десорбції (до 99,5%), та, відповідно, майже повного відновлення початкової форми органо-неорганічних катіонітів. Ступінь десорбції урану збільшується при зростанні концентрації розчину гідрокарбонату натрію (рис. 4,б), оскільки при цьому відбувається зсув рівноваги реакцій:



у бік утворення незаміщених форм сорбентів.

Регенерація розчином NaHCO_3 призводить до утворення Na -форми органо-неорганічних катіонітів, що більш доцільно для подальшої сорбції уранілу-іонів, оскільки в цьому випадку очищена вода не підкислюватиметься і, відповідно, не потребуватиме нейтралізації.

Концентрація розчинів гідрокарбонату натрію та трилону Б істотно впливає на швидкість регенерації сорбентів (рис. 4,б та 4,в, табл. 2). У випадку NaHCO_3 , збільшення концентрації призводить до інтенсифікації десорбції, про що свідчить зростання величин констант швидкості десорбції та досягнення рівноваги за менший проміжок часу (t_p). Навпаки, для трилону Б ступінь десорбції збільшується зі зростанням концентрації від 0,01 до 0,05 М. Подальше зро-

Таблиця 2
Кінетичні характеристики десорбції урану (VI) зі зразка КС–ГФЦ–3 розчинами NaHCO_3 та трилону Б

C_0, M	$S_{\text{дес}}, \%$	$t_p, \text{хв}$	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	R^2
NaHCO ₃				
0,01	85	150	2,53	0,94
0,025	88	120	2,93	0,89
0,05	94	150	3,54	0,89
0,075	96	150	4,11	0,97
0,10	99	150	4,43	0,99
0,25	100	120	4,90	0,92
0,50	100	90	5,53	0,99
0,75	100	90	5,68	0,98
Трилон Б				
0,01	20	180	0,23	0,99
0,02	56	180	0,75	0,97
0,05	86	150	2,07	0,99
0,1	75	150	0,83	0,99
0,2	72	150	1,15	0,96
0,4	65	150	1,05	0,95

стання концентрації трилону Б призводить до деякого зменшення величини $S_{\text{дес}}$. У такій самій послідовності змінюється і константа швидкості десорбції. Слід зазначити, що для низькоконцентрованих розчинів ступінь десорбції розчинами гідрокарбонату натрію є вищою, ніж розчинами трилону Б, а у висококонцентрованих – навпаки.

Оскільки ГФЦ містить гідро- та дігідрофосфатні групи, сорбція, вочевидь, супроводжується утворенням відповідних комплексів UO_2^{2+} з цими функціональними групами (для цих іонів формування гідро- та дігідрофосфатних комплексів у розчині є характерним [14,15]). Утворені комплекси легко руйнуються гідрокарбонатом натрію з утворенням карбонатних комплексів уранілу в рідкій фазі.

Порівняння констант нестійкості дігідрофосфатних ($pK_1=3,0$; $pK_{1,2}=5,4$; $pK_{1,2,3}=7,3$) ком-

плексів уранілу у водних розчинах і розчинності гідрофосфату уранілу у воді ($pS=5,3$) з константами нестійкості карбонатних комплексів уранілу ($pK_{1,2}=14,6$; $pK_{1,2,3}=18,3$) [14] підтверджує запропонований механізм десорбції урану розчинами NaHCO_3 .

Висока регенеруюча здатність розчинів трилону Б обумовлена тим, що зазначений реагент може утворювати з катіонами уранілу стійкі хелатні комплекси [15] складу $[(\text{UO}_2)_2\gamma]$ та $[\text{UO}_2\gamma]^{2-}$ (де γ – кислотний залишок ЕДТА) з константами нестійкості (pK_n) 17 та 11,4, відповідно. Ці величини є вищими за константи нестійкості гідро- та дігідрофосфатних комплексів уранілу [14].

Суттєвою перевагою сорбентів на основі полімеру, особливо органо-неорганічних катіонітів, є можливість їх багаторазового використання без суттєвої втрати обмінної ємності за ураном (табл. 3). У випадку неорганічних іонітів, при повторній сорбції не досягається високий ступінь вилучення сульфатних комплексів урану(VI). Це, вірогідно обумовлено меншою аніонообмінною здатністю їх Na-форми, яка утворюється при регенерації, ніж амонійної. Окрім того, ЦФК руйнується у лужному середовищі. Отже, такі сорбенти можуть бути використані лише одноразово.

Висновки

На прикладі розчинних сполук урану(VI) показано, що у порівнянні з немодифікованими іонообмінними смолами та неорганічними сорбентами (як однокомпонентним ГДЦ, так і модифікованим), суттєвою перевагою органо-неорганічних іонітів є більша сорбційна ємність за ураном, більш швидка сорбція та полегшена регенерація. Найбільш повна десорбція реалізується за допомогою розчинів NaHCO_3 . Цей реагент є нетоксичним, загальнодоступним та дешевим, а регенерація з використанням таких розчинів не потребує спеціального обладнання, стійкого до дії кислот. Окрім того, у слабколуж-

Таблиця 3
Багаторазове вилучення урану(VI) з модельних розчинів сорбентами при регенерації 1 М розчином NaHCO_3

Цикл сорбції/десорбції	КС		КС–ГФЦ–3		АС		АС–ГДЦ		ГДЦ		ГДЦ–ЦФК	
	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$	$S_{\text{дес}}, \%$	$S, \%$
0	–	100	–	100	–	83	–	88	–	53	–	95
1	92	100	99	100	78	83	85	88	77	45	90	22
2	90	100	99	100	77	82	85	88				
3	90	100	99	100	77	82	85	88				
4	89	99	98	100	76	81	85	88				
...												
10	87	98	96	99,5	75	80	83	87				

ному середовищі не відбувається деградація оксидних складових композиційних сорбентів. Протягом 10 циклів сорбції/десорбції ступінь вилучення урану(VI) зберігається на рівні 98–99,5% (органонеорганічні катіоніти) та 80–87% (органонеорганічні аніоніти). Для зменшення матеріалоємності регенерації може бути застосований і розчин трилону Б, проте багаторазова регенерація із використанням цього реагенту має бути детально вивчена.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gupta C., Singh H. Uranium resource processing: secondary resources. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2003. – 522 p.
2. Briner W. The toxicity of depleted uranium // *Int. J. Environ. Res. Publ. Health*. – 2010. – Vol.7. – No. 1. – P.303-313.
3. Bhalara P.D., Punetha D., Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – Vol.2. – No. 3. – P.1621-1634.
4. The effect of contaminants on the application of polyamine functionalised ion exchange resins for uranium extraction from sulfate based mining process waters / Amphlett J.T.M., Ogden M.D., Foster R.I., Syna N., Soldenhoff K.H., Sharrad C.A. // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol.354. – P.633-640.
5. Ang K.L., Li D., Nikoloski A.N. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol.174. – P.147-155.
6. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds / Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. // *Springer Proceed. Phys.* – 2018. – Vol.210. – P.3-15.
7. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations / Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. // *Desalination Water Treat.* – 2017. – Vol.69. – P.142-152.
8. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electro-dialytic desalination of glycerol / Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol.12. – No. 1. – P.438.
9. Sorption of uranium(VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions / Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N. A., Polikarpov A.P. // *Colloid J.* – 2017. – Vol.79. – No. 2. – P.270-277.
10. Zakutevskiy O.I., Psareva T.S., Strelko V.V. Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol.85. – No. 9. – P.1366-1370.
11. 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. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – Vol.198. – P.55-62.
12. Removal of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions / Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Yatsik B.P., Kosorukov A.A. // *Radiochemistry*. – 2015. – Vol.57. – No. 6. – P.616-620.
13. Gapel G. Speciation of actinides. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health // In: Cormelis R., Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. (eds). – Chichester, UK: Wiley, 2005. – P.509-563.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
15. Аналитическая химия урана / Ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 433 с.

Надійшла до редакції 30.09.2018

INORGANIC AND POLYMER MODIFIED SORBENTS: REMOVAL OF URANIUM(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND REGENERATION

O.V. Perlova^a, Yu.S. Dzyazko^b, I.S. Ivanova^a,
O.O. Malinovska^a, A.V. Palchik^b

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

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

Composite sorbents were prepared by the insertion of inorganic fillers into ion exchange resins. The cation exchange resin was modified by zirconium hydrophosphate; hydrated zirconium dioxide was used to modify anion exchange resin. By means of the method of transmission electron microscopy, it was shown that the fillers are mainly in the form of non-aggregated nanoparticles in the polymer phase. Their sizes are 3–6 nm and 4–20 nm for anion-exchanger and cation-exchanger, respectively. Such inorganic nanomaterials as hydrated zirconium dioxide and the composite, which is based on it and includes also cobalt hexacyanoferrate(II), were also synthesized. These sorbents are characterized by highly developed surface ($350\text{--}380\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). It has been found that in all cases the result of modifying is the enhancement of removal of soluble uranium(VI) compounds from nitrate and sulfate solutions where they are in cationic or anionic forms, respectively. The modified sorbents are also characterized by higher sorption rate in comparison with pristine materials. The two-component sorbents were shown to be regenerated more completely and faster. The time of desorption has been found (90–180 min) and the constants of desorption rate for uranyl-ions ($(0.23\text{--}5.68)\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) have been calculated for regeneration with 0.01–1 M solutions of NaHCO₃ and Trilon B. It has been experimentally proved that the initial form of the organic-inorganic cation-exchanger can be restored to 99.5% by 0.1–0.5 M NaHCO₃ solution and to 86% by 0.05 M Trilon B solution. The regeneration degree of the organic-inorganic anion-exchanger and modified inorganic sorbents reaches

80 and 90%, respectively, when 1 M NaHCO₃ solution is used. The organic-inorganic cation- and anion-exchangers save their high sorption ability towards uranium(VI) compounds during 10 cycles of sorption–regeneration.

Keywords: sorption; regeneration of sorbents; desorption; uranium(VI) compounds; zirconium hydrophosphate; hydrated zirconium dioxide; kinetics.

REFERENCES

1. Gupta C., Singh H., *Uranium resource processing: secondary resources*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003. 522 p.
2. Briner W. The toxicity of depleted uranium. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, vol. 7, pp. 303-313.
3. Bhalara P.D., Punetha D., Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 1621-1634.
4. Amphlett J.T.M., Ogdan M.D., Foster R.I., Syna N., Soldenhoff K.H., Sharrad C.A. The effect of contaminants on the application of polyamine functionalised ion exchange resins for uranium extraction from sulfate based mining process waters. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 354, pp. 633-640.
5. Ang K.L., Li D., Nikoloski A.N. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins. *Hydrometallurgy*, 2017, vol. 174, pp. 147-155.
6. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds.) *Nanooptics, nanophotonics, nanostructures, and their applications*. NANO 2017. *Springer Proceedings in Physics*, 2018, vol. 210, pp. 3-15.
7. Dzyazko Y.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations. *Desalination and Water Treatment*, 2017, vol. 69, pp. 142-152.
8. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electro-dialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, pp. 438.
9. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. Sorption of uranium(VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions. *Colloid Journal*, 2017, vol. 79, pp. 270-277.
10. 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, pp. 1366-1370.
11. 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.
12. Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Yatsik B.P., Kosorukov A.A. Removal of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions. *Radiochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 616-620.
13. Gapel G., Speciation of actinides. In: Cornelis R., Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. (eds.) *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*. Wiley, Chichester, 2005, pp. 509-563.
14. Lur'ye Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook on analytical chemistry]. Khimiya, Moscow, 1989. 448 p. (in Russian).
15. Ryabchikov D.I., Senyavin M.M., *Analiticheskaya khimiya urana* [Analytical chemistry of uranium]. AN SSSR Publishers, Moscow, 1962. 433 p. (in Russian).