

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНИТА НА АДСОРБЦИЮ ИМ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

О. В. Перлова¹, Ю. С. Дзязько², И. Ю. Черевичная¹, А. В. Пальчик²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

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

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

Проблема извлечения урана (VI) из природных и сточных вод является актуальной в связи с необходимостью решения экологических проблем и утилизации урана как ценного компонента растворов. Для решения этой проблемы наиболее целесообразно использовать метод адсорбции с использованием новых эффективных адсорбентов. Повышенный интерес вызывают композиционные материалы, содержащие наночастицы соединений металлов IV группы, инкорпорированные в ту или иную полимерную матрицу. Ранее [1-3] нами было показано, что катионит, модифицированный наночастицами гидрофосфата циркония, является перспективным материалом для извлечения катионов уранила из растворов. Однако природные воды и шахтные воды, образующиеся при содовом вскрытии бедных урановых руд, содержат карбонатные анионные комплексы уранила, что обуславливает необходимость получения органо-неорганических анионитов и оптимизации условий их синтеза с целью получения наиболее эффективных адсорбентов для извлечения урана (VI) из разбавленных карбонатных растворов.

Цель данной работы – изучить влияние условий синтеза органо-неорганических анионитов, полученных путем модификации поверхности слабоосновного гелевого анионита ЭДЭ-10П (образец АС-0) наночастицами гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), на их адсорбционную способность по отношению к карбонатным комплексам уранила.

Адсорбатами являлись карбонатные комплексы урана (VI) состава $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, находящиеся в $2 \cdot 10^{-4}$ М растворах ацетата уранила в присутствии $0,02$ моль/дм³ $NaHCO_3$. Адсорбенты – опытные образцы органо-неорганических анионитов АС-1 - АС-5 (табл. 1), отличающиеся условиями синтеза.

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые характеристики адсорбентов

Образец	Концентрация реагентов, моль/дм ³		Растворитель	t, °C	σ, мН/м	Размер частиц ГДЦ, нм	d _{гранул} , мкм
	ZrOCl ₂	NH ₄ OH					
АС-0	-	-	-	-	-	-	625
АС-1	0,1	1,0	H ₂ O	25	72,0	5	845
АС-2	0,1	1,0	H ₂ O	100	58,9	25; 100-200	825
АС-3	1,0	1,0	H ₂ O	25	72,0	5, 40-50	703
АС-4	1,0	1,0	H ₂ O	100	58,9	30; 200-300	718
АС-5	0,1	1,0	80 % C ₃ H ₅ (OH) ₃ + 20 % H ₂ O	25	59,4	40×290	663

Проведенные исследования показали, что условия синтеза адсорбентов оказывают существенное влияние на размер инкорпорированных частиц ГДЦ, их состояние в полимерной матрице (неагрегированные наночастицы, агрегаты, агломераты), диаметр гранул полученных материалов (табл. 1) и адсорбционные свойства по отношению к урану (VI).

Установлено, что образец АС-1 содержит неагрегированные наночастицы ГДЦ, которые, очевидно, располагаются в порах полимера, содержащих функциональные группы (кластерах и каналах). Наночастицы стабилизированы стенками пор, которые препятствуют агрегации. Повышение температуры приводит к укрупнению первичных частиц (АС-2). В результате теплового движения полимерных цепей стенки пор утрачивают стабилизирующую функцию, что приводит к образованию небольших агрегатов, которые локализованы в гидрофобных порах. Результатом замены воды на глицерин является формирование крупных первичных частиц нерастворимых глицериновых комплексов циркония (АС-5). Возрастание концентрации раствора соли металла не приводит к изменению размера первичных частиц в случае, когда осаждение происходит при комнатной температуре (АС-3). Возрастание температуры обуславливает формирование более крупных первичных частиц и агрегатов (АС-4). Можно утверждать, что при комнатной температуре первичные частицы осаждаются в наноразмерных гидрофильных порах, а при повышенной – в гидрофобных.

Найдено, что исследуемые образцы являются эффективными адсорбентами карбонатных комплексов уранила (степень адсорбции при оптимальных условиях составляет 95-99,5%). По сравнению с АС-0, модифицированные образцы целесообразнее использовать для извлечения урана (VI), т.к. при этом уменьшается время достижения адсорбционного равновесия, снижается расход адсорбентов, облегчается их регенерация. Расчеты показали, что временные зависимости адсорбции аппроксимируются кинетической моделью псевдо-первого порядка (АС-0 и образцы, содержащие крупные первичные частицы ГДЦ, за исключением АС-5). Для образцов, включающих наноразмерные первичные частицы, а также частицы нерастворимых глицериновых комплексов циркония (АС-5) применима модель псевдо-второго порядка.

Из апробированных модифицированных анионитов наиболее эффективным по отношению к урану (VI) является образец АС-3 (для него обнаружена наибольшая скорость адсорбции и наименьший расход адсорбента), Высокая скорость адсорбции может быть связана с увеличением расстояния между функциональными группами полимера (растягиванием кластеров и каналов) под влиянием дополнительного давления, которое возникает в гидрофобных порах за счет осмотически активных центров ГДЦ. Наиболее медленная адсорбция характерна для образца АС-5, в этом случае скорость адсорбции лимитируется как химическим взаимодействием анионов с глицеринсодержащим модификатором, так и диффузией в крупных первичных частицах.

Литература

1. *Dzyazko Yu. S Perlova O. V., Perlova N. A. et. al. // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 69. P. 142-152.*
2. *Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O. et. al. // Nanoscale Res. Lett.. 2017. V. 12. P. 209-217.*
3. *Perlova O. V., Dzyazko Yu. S., Perlova N. O. et. al. // Chemistry, Physics and Technology of Surface.. 2017. V. 8. N 1. P. 30-43.*