

Модифицированные сорбенты на основе активированного угля БАУ-А и крупнопористого силикагеля для извлечения радионуклидов и цветных металлов из водных растворов

© С. А. Кулюхин*, М. П. Горбачева, Е. П. Красавина, И. А. Румер

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; * e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Получена 22.12.2017, после доработки 23.01.2018, принята к публикации 24.01.2018

УДК 546.15+661.18.7

Исследована сорбция радионуклидов ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{152}Eu и цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb) из водных растворов на гранулированных сорбентах на основе крупнопористого силикагеля марок КСКГ и МСКГ и активированного угля марки БАУ-А. Установлено, что модифицированные гранулированные сорбенты на основе крупнопористого силикагеля марок КСКГ и МСКГ, содержащие ферроцианиды Cu, Zn и Ni, эффективно поглощают ^{90}Sr и ^{90}Y из дистиллированной воды. В водопроводной воде эффективность всех сорбентов на основе КСКГ и МСКГ не превышает 70%. Модифицирование поверхности БАУ-А проводили путем его выдержки в нитрующей атмосфере [NO_x -воздух или HNO_3 (пары)-воздух] при 90–110°C в течение 4 ч, а также путем его импрегнирования 10 мас% триэаноламина (ТЭА), триэтилендиамина (ТЭДА) или карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Найдено, что сорбенты на основе активированного угля БАУ-А эффективно поглощают ^{90}Y (аналог трехвалентных актинидов и лантанидов) и ионы цветных металлов из различных водных растворов. Модифицирование БАУ-А приводит к снижению его сорбционной емкости в отношении Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и увеличению – в отношении Pb^{2+} .

Ключевые слова: радионуклиды, цветные металлы, сорбция из водных растворов.

DOI: 10.1134/S0033831119010040

В настоящее время большое внимание уделяется защите окружающей среды. Современная концепция обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) включает разработку технологических схем, обеспечивающих эффективную и дешевую очистку ЖРО, а также возможность компактирования отходов в сочетании с их надежной и долговременной изоляцией от биосферы. Однако, несмотря на предпринимаемые усилия по безопасному обращению с ЖРО, существующие в настоящее время методы переработки нередко приводят к тому, что техногенные радионуклиды поступают в окружающую среду, изменяя естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений.

Одновременно разработка месторождений полезных ископаемых приводит к формированию геохимических ореолов и потоков рассеяния элементов, вследствие которых значительные количества загрязняющих веществ поступают в поверхностные воды прилегающих территорий. При разработке месторождений в окружающую среду поступает повышенное количество Al, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Pb, щелочных и щелочноземельных металлов и т.п., оказывающих токсичное влияние на живую природу. В связи с этим актуальной задачей является проблема контроля содержания техногенных элементов, включая радионуклиды, в водных экосистемах с целью проведения рациональных природоохранных мероприятий.

Поскольку в водных растворах техногенные эле-

менты, включая радионуклиды, могут существовать в различных химических формах, для их извлечения применяются комбинированные установки, включающие узлы фильтрации, сорбции, ионного обмена, осмоса и т.д. [1–4]. На каждой стадии происходит извлечение определенной химической формы техногенных элементов. На стадии сорбционного извлечения используются неорганические и органические сорбенты, причем широкое применение находят различные виды активированных углей, цеолитов и силикагелей. Однако большинство из них имеет низкую сорбционную эффективность в отношении того или иного радионуклида. В связи с этим особую важность приобретает задача создания высокоэффективных сорбентов путем модифицирования промышленно выпускаемых марок активированного угля и гранулированных силикагелей.

В связи с этим нами исследована сорбция радионуклидов $^{85,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{152}Eu и цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb) модифицированными гранулированными сорбентами на основе активированного угля БАУ-А и крупнопористого силикагеля марок КСКГ и МСКГ из водных растворов.

Экспериментальная часть

В работе использованы радионуклиды $^{85,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{137}Cs и ^{152}Eu без носителей, поставляемые ОАО «Изотоп» в виде водных азотнокислых растворов. Радиоактивность ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{152}Eu измеряли методом γ -спектрометрии с помощью полупроводнико-

Таблица 1. Некоторые характеристики исходного и выдержанного в нитрующей атмосфере активированного угля БАУ-А

| Образец | Условия выдержки | -C=O или -COOH, мг-экв/г | Фенольные группы, мг-экв/г | ПОЕ, мг-экв/г |
|------------|--|--------------------------|----------------------------|---------------|
| I | – | 1.1 | 0.1 | 1.2 |
| II | NO _x –воздух, 90°C, 4 ч | 1.8 | 0.2 | 2.0 |
| III | HNO ₃ (пары)–воздух, 90°C, 4 ч | 1.0 | 0.4 | 1.4 |
| IV | HNO ₃ (пары)–воздух, 110°C, 4 ч | 1.6 | 0.4 | 2.0 |

вого Ge–Li-детектора на многоканальном анализаторе. Для измерения радиоактивности ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y применяли сцинтилляционный β-спектрометр с использованием программного обеспечения LSRM 2000. В работе использовали радиоактивные растворы с удельной активностью от 2·10³ до 3·10⁴ Бк/мл, в которых концентрации Cs⁺, Sr²⁺ и Eu³⁺ составляли 1·10⁻⁵ моль/л. Погрешность измерений ±5%. Радионуклиды ^{85,90}Sr, ⁹⁰Y, ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu использовали в работе как радиоактивные метки для весовых количеств ионов металлов. В связи с этим обозначения ^{85,90}Sr²⁺, ⁹⁰Y³⁺, ¹³⁷Cs⁺ и ¹⁵²Eu³⁺ относятся к меченым соединениям, а не к соединениям чистых радионуклидов.

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч. Концентрация ионов цветных металлов M²⁺ (M = Cu, Ni, Zn, Pb) в исходных азотнокислых растворах составляла 10⁻¹ моль/л.

В работе использовали сорбенты на основе крупнопористого силикагеля марок КСКГ и МСКГ с размерами гранул 2.0–3.0 и 0.5–1.0 мм соответственно.

Сорбенты на основе крупнопористого силикагеля КСКГ содержали в качестве модифицирующих добавок аммиакаты или нитраты *d*-элементов (Cu, Ni, Zn) в комбинации с эфиром 18-краун-6 (18К6) или без него, либо двойной ферроцианид калия и уранила (ФЦ К-У). Сорбенты получали путем последовательной двух- или трехкратной пропитки КСКГ растворами соответствующих соединений. Для соединений *d*-элементов первая стадия приготовления сорбента всегда заключалась в пропитке КСКГ водным раствором нитратов *d*-элементов (Cu, Ni, Zn) с последующим высушиванием при 110°C. На второй стадии проводили пропитку прекурсора, полученного на первой стадии, либо раствором аммиака (12 моль/л), либо водным раствором 18К6. В случае трехкратной пропитки прекурсора, полученный после пропитки КСКГ растворами нитратов *d*-элементов и аммиака, пропитывали раствором 18К6 с последующим высушиванием до воздушно-сухого состояния. Во всех случаях готовые сорбенты высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре. Содержание модификаторов составляло 10 мас%.

Сорбенты на основе КСКГ, содержащие ФЦ К-У, получали последовательной двойной пропиткой КСКГ водными растворами UO₂(NO₃)₂ и K₄[Fe(CN)₆]

с высушиванием при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Сорбенты на основе МСКГ, содержащие 10 мас% ферроцианидов *d*-элементов (Cu, Ni, Zn), синтезировали путем двукратной пропитки матрицы по методике, описанной выше для ФЦ К-У.

Помимо силикагеля в работе использовали как немодифицированный (образец **I**), так и модифицированный древесный активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217–74) с размерами гранул 0.5–1.0 мм. Модифицирование поверхности БАУ-А проводили путем его выдержки в нитрующей атмосфере [NO_x–воздух или HNO₃ (пары)–воздух] при 90–110°C в течение 4 ч. В табл. 1 приведены функциональные группы, присутствующие на поверхности активированного угля, после его выдержки в нитрующей атмосфере.

Как видно из табл. 1, выдержка БАУ-А в нитрующей атмосфере приводит к увеличению количества функциональных групп на его поверхности приблизительно в 2–4 раза. При этом выдержка в атмосфере NO_x–воздух приводит к более заметному увеличению количества функциональных групп по сравнению с выдержкой в атмосфере HNO₃ (пары)–воздух при одинаковых экспериментальных условиях (образцы **II** и **III**). Увеличение температуры при выдержке в атмосфере HNO₃ (пары)–воздух приводит к увеличению количества функциональных групп (образцы **III** и **IV**), что связано, по-видимому, с образованием NO_x в результате термической диссоциации HNO₃. В результате выдержки БАУ-А в атмосфере NO_x–воздух при 90°C и HNO₃ (пары)–воздух при 110°C его полная обменная емкость (ПОЕ) возрастает приблизительно в 2 раза.

Следует отметить, что помимо образования функциональных групп на поверхности гранул БАУ-А одновременно происходит сорбция NO_x или паров HNO₃. При контакте с водными растворами возможна десорбция NO_x или HNO₃, что может привести к повышению кислотности растворов.

Кроме этого, использовали сорбенты на основе БАУ-А, импрегнированные 10 мас% триэтанолamina (ТЭА) (образец **V**), 1,4-диазабидцикло[2.2.2]нонана (триэтилендиамин, ТЭДА) (образец **VI**) и карбамида (CH₄N₂O) (образец **VII**). Сорбенты были получены путем пропитки БАУ-А растворами соответст-

вующих соединений с последующей сушкой при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Для изучения сорбции радионуклидов $^{85,90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$, $^{137}\text{Cs}^+$, $^{152}\text{Eu}^{3+}$ и цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb) из водных растворов использовали методики, представленные в работах [5–9]. Концентрацию цветных металлов в исходных и маточных растворах определяли по методикам, приведенным в работе [10].

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что равновесие в системах с различными сорбентами на основе силикагеля КСКГ, содержащего аммиакаты ($\text{SiO}_2\text{-M-Амк}$) или нитраты ($\text{SiO}_2\text{-M-Аз}$) d -элементов ($M = \text{Cu, Ni, Zn}$) в комбинации с 18К6 или без него, наступает через 60 мин контакта твердой и жидкой фаз. Поэтому все эксперименты по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ на данных сорбентах в H_2O проводили в течение 60 мин.

В табл. 2 приведены данные по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из дистиллированной воды на сорбентах $\text{SiO}_2\text{-M-Амк}$ ($M = \text{Cu, Ni, Zn}$) в комбинации с 18К6 ($\text{SiO}_2\text{-Cu-Амк-18К6}$) или без него, на $\text{SiO}_2\text{-Cu-Аз-18К6}$ и на немодифицированном SiO_2 .

Как видно из табл. 2, немодифицированный SiO_2 имеет относительно высокую степень поглощения $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из дистиллированной воды, равную ~62, ~64 и ~95%. В данном случае сорбция ионов протекает за счет замещения протонов поверхностных $\equiv\text{SiOH}$ -групп [11].

В то же время, как видно из табл. 2, практически все сорбенты на основе силикагеля КСКГ, содержащего аммиакаты d -элементов, имеют относительно высокую сорбционную эффективность в отношении $^{90}\text{Y}^{3+}$. Степень поглощения $^{90}\text{Y}^{3+}$ составляет ~66–76%. В то же время степень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ не превышает ~21%.

Наблюдаемое различие связано с множеством факторов, начиная с размеров и состава химических форм $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$, принимающих участие в процессах сорбции, и заканчивая прочностью связей $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ с функциональными группами на поверхности сорбента. Кроме того, резкое снижение степени поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ связано с тем, что большинство протонов поверхностных $\equiv\text{SiOH}$ -групп было замещено ионами d -элементов, которые при дальнейшем модифицировании прекурсоров образовали малореакционноспособные центры сорбента.

Установлено, что при контакте сорбентов на основе аммиакатов d -элементов с дистиллированной водой, содержащей $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$, pH маточного раствора после 60 мин контакта составляет 7.5. Поэтому в условиях экспериментов возможно образование аква- и гидроксокомплексов $^{90}\text{Y}^{3+}$.

Таблица 2. Данные по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из дистиллированной воды на сорбентах $\text{SiO}_2\text{-M-Амк}$ ($M = \text{Cu, Ni, Zn}$) в комбинации с 18К6 или без него и $\text{SiO}_2\text{-Cu-Аз-18К6}$ ($[\text{Sr}^{2+}] = [\text{Cs}^+] = 10^{-5}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 60 мин, $V/m = 100$ мл/г, pH 5–6, $T = 298$ К, $d^a = 2\text{--}3$ мм)

| Сорбент | Степень поглощения, % | | |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | $^{137}\text{Cs}^+$ | $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | $^{90}\text{Y}^{3+}$ |
| SiO_2 | ~62 | ~64 | ~95 |
| $\text{SiO}_2\text{-Ni-Амк}$ | ~16 | ~12 | ~76 |
| $\text{SiO}_2\text{-Cu-Амк}$ | ~15 | – | ~72 |
| $\text{SiO}_2\text{-Zn-Амк}$ | ~21 | – | ~67 |
| $\text{SiO}_2\text{-Ni-Амк-18К6}$ | ~24 | – | ~82 |
| $\text{SiO}_2\text{-Cu-Амк-18К6}$ | ~23 | ~19 | ~83 |
| $\text{SiO}_2\text{-Zn-Амк-18К6}$ | ~32 | ~18 | ~82 |
| $\text{SiO}_2\text{-Cu-Аз-18К6}$ | ~15 | ~9 | ~16 |

^a Здесь и далее d – размер гранул сорбента.

Анализ диаграмм состояния $^{90}\text{Y}^{3+}$ в зависимости от pH раствора позволил установить количественный состав различных химических форм $^{90}\text{Y}^{3+}$, присутствующих в исходном и маточном растворах [12]. Иттрий в виде $^{90}\text{Y}^{3+}$ в дистиллированной воде при pH 5–6 присутствует только в виде аква-ионов $^{90}\text{Y}^{3+}$. Образование $^{90}\text{Y}(\text{OH})_2^+$ и $^{90}\text{Y}(\text{OH})_2^{2+}$ в растворах с концентрацией Y^{3+} , равной $(5\text{--}9)\cdot 10^{-3}$ моль/л, происходит при pH > 7.3. При этом их содержание не превышает ~13%. Образование более сложных гидроксокомплексов, например $^{90}\text{Y}(\text{OH})_3$, $^{90}\text{Y}(\text{OH})_4^-$ и $^{90}\text{Y}(\text{OH})_5^{2-}$, происходит при pH выше 10. В то же время в условиях эксперимента $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ присутствуют в растворе только в виде аква-ионов.

Анализ степени сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ на сорбентах $\text{SiO}_2\text{-M-Амк}$ ($M = \text{Cu, Ni, Zn}$) позволяет предположить, что сорбция радионуклидов, протекающая путем ионного обмена между $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ и ионами d -элементов, по-видимому, малоэффективна. Основной вклад в сорбционный процесс, вероятно, вносит образование полиядерных комплексов между аммиакатами d -элементов и гидроксокомплексами $^{90}\text{Y}^{3+}$.

Следует отметить, что введение 18К6 в состав сорбентов незначительно, но увеличивает степень поглощения всех исследуемых радионуклидов. Так, степень поглощения $^{90}\text{Y}^{3+}$ возрастает с ~66–76 до ~82%. Наблюдаемый эффект связан с образованием комплексных соединений $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ с 18К6. К сожалению, введение 18К6 в состав сорбентов не дает заметного эффекта в случае $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$, как это можно было бы ожидать исходя из констант комплексообразования [13].

Для сорбента $\text{SiO}_2\text{-Cu-Аз-18К6}$ степень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из дистиллированной воды не превышает ~16% (табл. 2). Это подтверждает

Таблица 3. Данные по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов на сорбенте SiO_2 -ФЦ К-У ($[\text{Sr}^{2+}] = [\text{Cs}^+] = 10^{-5}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 240 мин, $V/m = 100$ мл/г, $T = 298$ К, $d = 2-3$ мм)

| Среда | Степень поглощения, % | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | $^{137}\text{Cs}^+$ | $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | $^{90}\text{Y}^{3+}$ |
| Дистиллированная вода, pH 5–6 | ~47 | ~48 | ~46 |
| Раствор HNO_3 в дистиллированной воде с pH 2–3 | ~36 | ~4 | ~13 |
| Раствор NH_4OH в дистиллированной воде с pH 9–10 | ~58 | ~55 | ~36 |
| Водопроводная вода ^а | ~16 | ~13 | ~37 |
| Раствор HNO_3 в водопроводной воде с pH 2–3 | ~33 | ~5 | ~6 |
| Раствор NH_4OH в водопроводной воде с pH 9–10 | ~54 | ~53 | ~70 |

^а Состав водопроводной воды, мг-экв/л: Na^+ 0.28, K^+ 0.1, Mg^{2+} 0.82, Ca^{2+} 2.1, Cl^- 0.13, SO_4^{2-} 0.6, HCO_3^- 2.57; общее солесодержание 0.23 г/л, pH 7.8–8.2; то же в табл. 5, 6.

ет предположение о том, что степень поглощения радионуклидов путем ионного обмена и комплексообразования с 18К6 незначительна.

Из литературы известно, что смешанные ферроцианиды калия и уранила обладают высокой сорбционной эффективностью по отношению к различным радионуклидам [6, 14]. Поэтому представляло интерес исследовать возможность применения сорбентов на основе крупнопористого силикагеля КСКГ, содержащего двойной ферроцианид калия и уранила (SiO_2 -ФЦ К-У), для извлечения $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов.

Предварительные эксперименты показали, что равновесие в системах с сорбентом SiO_2 -ФЦ К-У наступает через 4 ч контакта твердой и жидкой фаз. Поэтому все эксперименты по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ на данном сорбенте из различных водных растворов проводили в течение 240 мин.

В табл. 3 приведены данные по сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из различных водных растворов на сорбенте SiO_2 -ФЦ К-У. Степень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ этим сорбентом из дистиллированной воды в 1.5–2 раза выше, чем сорбентами SiO_2 -М-АМК-18К6 ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) (табл. 2). Однако для $^{90}\text{Y}^{3+}$ она практически в 2 раза меньше. Наблюдаемое различие связано, по-видимому, с различным механизмом сорбции исследуемых радионуклидов на ФЦ К-У и SiO_2 -М-АМК-18К6 ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$).

Подкисление раствора добавлением HNO_3 приводит к существенному изменению степени поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$. При уменьшении pH до 2–3 степень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ уменьшается и не превышает ~13%. При увеличении pH до 9–10 путем добавления NH_4OH степень поглощения данных радионуклидов составляет ~36–54%. При этом степень поглощения $^{137}\text{Cs}^+$ не зависит от pH раствора и находится на уровне ~36–58%.

В отличие от дистиллированной воды в реальных растворах присутствует большое количество посторонних ионов, которые существенно влияют на сорбцию. Действительно, как видно из табл. 3, сте-

пень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из водопроводной воды заметно уменьшается и не превышает ~16%. Для $^{90}\text{Y}^{3+}$ степень поглощения снижается незначительно. В то же время изменение pH раствора путем добавления HNO_3 или NH_4OH практически не сказывается на степени поглощения исследуемых радионуклидов. Как следует из табл. 3, степень поглощения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ на сорбенте SiO_2 -ФЦ К-У из водопроводной и дистиллированной воды в присутствии HNO_3 или NH_4OH практически одинакова. Для $^{90}\text{Y}^{3+}$ степень поглощения отличается почти в 2 раза как в кислой, так и в щелочной среде. Это подтверждает наше предположение о различии в механизмах сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$.

Анализ степени сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ на сорбенте SiO_2 -ФЦ К-У позволяет предположить, что основной вклад в сорбционный процесс, по-видимому, вносит образование малорастворимых смешанных ферроцианидов уранила и ионов металлов.

Помимо сорбента SiO_2 -ФЦ К-У представляло интерес исследовать сорбенты на основе простых ферроцианидов d -элементов, которые обладают высокой сорбционной способностью в отношении $^{137}\text{Cs}^+$ [15]. Предварительные эксперименты показали, что равновесие в системах с сорбентом на основе крупнопористого силикагеля МСКГ, содержащего ферроцианиды d -элементов (SiO_2 -ФЦ М, $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$), наступает через 100 мин контакта твердой и жидкой фаз. Поэтому все эксперименты по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ на данных сорбентах из различных водных растворов проводили в течение 100 мин.

В табл. 4 приведены данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ из различных водных растворов на сорбентах SiO_2 -ФЦ М ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Степень поглощения $^{137}\text{Cs}^+$ во всех случаях достаточно низкая и не превышает ~25.0%. Это позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, сорбция $^{137}\text{Cs}^+$, протекающая путем ионного обмена с ионами d -элементов, малоэффективна. Во-вторых, затруднено образование смешанных ферроцианидов $^{137}\text{Cs}^+$ и d -элементов, малорастворимых в воде. В-третьих, в процессе синтеза произошло образование силикатов

Таблица 4. Данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ из водных растворов на сорбентах, содержащих ферроцианиды *d*-элементов, при 25°C ($[\text{Cs}^+] = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{Eu}^{3+}] = 10^{-5}$ моль/л, pH 5–6, $V/m = 1000$ мл/г, время контакта твердой и жидкой фаз 100 мин, $d = 0.5\text{--}1.0$ мм)

| Сорбент | [M], ^a мас% | [NaNO ₃], г/л | Степень поглощения, % | | |
|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | | | $^{137}\text{Cs}^+$ | $^{85}\text{Sr}^{2+}$ | $^{152}\text{Eu}^{3+}$ |
| SiO ₂ –ФЦ 8Cu-2Ni | 10 | 0 | ~12 | ~72 | ~20 |
| | | 10 | ~21 | ~4 | ~39 |
| SiO ₂ –ФЦ 6Cu-4Zn | 10 | 0 | ~18 | ~81 | ~14 |
| | | 10 | ~22 | ~9 | ~40 |
| SiO ₂ –ФЦ Cu-Амк | 5.9 | 0 | ~15 | ~96 | ~38 |
| | | 10 | ~22 | ~2 | ~24 |
| SiO ₂ –ФЦ Ni-Амк | 3.2 | 0 | ~10 | ~80 | ~32 |
| | | 10 | ~20 | ~1 | ~19 |

^a [M] – общее исходное содержание металла в сорбенте.

Таблица 5. Данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на образцах БАУ-А с модифицированной в нитрующей атмосфере поверхностью ($[\text{Cs}^+] = [\text{Sr}^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 240 мин, $V/m = 100$ мл/г, $T = 298$ К)

| Радионуклид | Степень поглощения, % | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| | I | II | III | IV |
| $^{137}\text{Cs}^+$ | ~20 | ~15 | ~23 | ~17 |
| $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | ~32 | ~82 | ~80 | ~82 |
| $^{90}\text{Y}^{3+}$ | ~94 | ~90 | ~91 | ~93 |

d-элементов, имеющих низкую сорбционную способность по отношению к исследуемым радионуклидам.

Степень поглощения $^{152}\text{Eu}^{3+}$ также невелика и не превышает ~40%. Поскольку $^{152}\text{Eu}^{3+}$ в растворах при pH 5–6 может находиться как в ионной форме, так и в виде гидрокомплексов, можно сделать вывод о том, что образование полиядерных комплексов между аммиакатами *d*-элементов и гидрокомплексами $^{152}\text{Eu}^{3+}$ либо не имеет места, либо не вносит существенного вклада в сорбцию $^{152}\text{Eu}^{3+}$ на исследованных сорбентах.

На степень поглощения как $^{137}\text{Cs}^+$, так и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ заметно влияет солевой фон раствора. Как видно из табл. 4, степень поглощения обоих радионуклидов в дистиллированной воде и водном растворе 10 г/л NaNO₃ отличается в 2 и более раз.

Что касается $^{85}\text{Sr}^{2+}$, то для него степень поглощения сильно зависит от содержания солей в растворе. Так, в дистиллированной воде степень поглощения $^{85}\text{Sr}^{2+}$ находится в интервале от ~72 до ~96%. В то же время в водном растворе 10 г/л NaNO₃ степень поглощения во всех случаях не превышает ~9.0%, т.е. уменьшается более чем в 8–10 раз. Поскольку ферроцианиды переходных металлов не сорбируют ЦЗЭ, то наблюдаемое явление связано, по-видимому, с неспецифической сорбцией Sr на сили-

кагеле в дистиллированной воде. В присутствии посторонних ионов сорбция Sr резко снижается, что позволяет сделать вывод о том, что сорбция Sr протекает путем ионного обмена.

Помимо крупнопористого силикагеля в качестве матриц для сорбентов исследован гранулированный активированный уголь марки БАУ-А. Известно, что на активированном угле сорбция протекает преимущественно по молекулярному механизму, т.е. одновременно с адсорбцией растворенного вещества происходит адсорбция растворителя. Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно [16]. При этом следует учитывать, что в реальных растворах присутствует большое количество посторонних ионов, которые существенно влияют на адсорбцию. В связи с этим рабочие растворы $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ готовили на основе водопроводной воды, состав которой приведен выше.

Предварительные эксперименты показали, что равновесие в системах с различными сорбентами на основе БАУ-А наступает через 100–240 мин контакта твердой и жидкой фаз, поэтому все эксперименты по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ на различных образцах БАУ-А из водопроводной воды проводили в течение 240 мин.

В табл. 5 приведены данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на образцах БАУ-А с модифицированной в нитрующей атмосфере поверхностью. Как видно из табл. 5, сорбционное поведение ионов $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ заметно различается.

Для образца I степень извлечения $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды составляет ~20, ~32 и ~94% соответственно. Такое различие в поведении $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ невозможно объяснить образованием гидрокомплексов $^{90}\text{Y}^{3+}$, поскольку, как отмечалось выше, в дистиллированной воде при pH 5–6 $^{90}\text{Y}^{3+}$ присутствует только в виде аква-ионов $^{90}\text{Y}^{3+}$. На основании этого можно предположить, что сорбция радионуклидов, протекающая путем ионного обмена $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Y}^{3+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ с ионами H⁺, присутствующими на поверхности угля, по-видимому, сильно зависит от эффективного заряда сорбируемого катиона и практически не зависит от размера аква-иона.

Модифицирование поверхности угля практически не сказывается на степени извлечения $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды. Как видно из табл. 5, степень извлечения $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на образцах II–IV составляет ~15–23 и ~90–93% соответственно. Полученные значения близки к аналогичным величинам для образца I.

Для $^{90}\text{Sr}^{2+}$ модифицирование поверхности образ-

Таблица 6. Данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на образцах БАУ-А, модифицированных N-содержащими соединениями ($[\text{Cs}^+] = [\text{Sr}^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 240 мин, $V/m = 100$ мл/г, $T = 298$ К)

| Радионуклид | Степень поглощения, % | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| | I | V | VI | VII |
| $^{137}\text{Cs}^+$ | ~20 | ~32 | ~26 | ~34 |
| $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | ~32 | ~22 | ~37 | ~24 |
| $^{90}\text{Y}^{3+}$ | ~94 | ~24 | ~26 | ~28 |

цов в нитрующей атмосфере заметно влияет на степень его извлечения из водопроводной воды. Степень извлечения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ из водопроводной воды на образцах II–IV примерно в 2.5 раза выше, чем на образце I, и составляет ~80–82% (табл. 5). Полученные данные позволяют предположить, что основной вклад в сорбцию $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на модифицированных образцах угля вносит ионный обмен на ОН-группах.

В табл. 6 приведены данные по сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на образцах БАУ-А, модифицированных N-содержащими соединениями. Как видно из табл. 6, в отличие от образцов II–IV степень сорбции $^{90}\text{Y}^{3+}$ на образцах V–VII из водопроводной воды резко снизилась по сравнению с чистым БАУ-А (образец I). Во всех случаях она не превышает ~28%.

Наблюдаемые зависимости позволяют сделать предположение, что в данных системах сорбция ионов металлов определяется не их взаимодействием с N-содержащими соединениями, входящими в состав сорбентов, а плотностью заряда сорбируемого катиона. В водопроводной воде при pH 7.8–8.2 возможно образование $^{90}\text{Y}(\text{OH})_2^+$ и $^{90}\text{Y}(\text{OH})_3^{2+}$ в растворах с концентрацией Y^{3+} , равной $(5-9) \cdot 10^{-3}$ моль/л [11]. Большой размер и маленький эффективный заряд гидроксокомплексов Y^{3+} препятствуют эффективной сорбции в микропорах угля путем как ионного обмена, так и физической сорбции.

Для $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ степень извлечения из водо-

проводной воды практически не изменилась. Это позволяет однозначно заключить, что сорбция $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на модифицированных образцах угля протекает в основном за счет ионного обмена.

Помимо радионуклидов на сорбентах на основе активированного угля БАУ-А исследовали сорбцию ионов цветных металлов M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pb}$). Предварительные эксперименты показали, что равновесие в системах с различными сорбентами на основе БАУ-А наступает через 10–100 мин контакта твердой и жидкой фаз, поэтому все эксперименты по сорбции M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pb}$) на различных образцах БАУ-А из дистиллированной воды и водного раствора 0.5 моль/л NaNO_3 проводили в течение 120 мин.

В табл. 7 приведены данные по сорбции M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pb}$) из дистиллированной воды и водного раствора 0.5 моль/л NaNO_3 на образцах БАУ-А с модифицированной в нитрующей атмосфере поверхностью. Как видно из табл. 7, поведение ионов d-элементов ($\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) и p-элемента (Pb^{2+}) заметно различается. Степень извлечения M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) на образце I из дистиллированной воды практически в 7 раз превышает аналогичное значение для Pb^{2+} , при этом количество сорбированного металла на образце I для M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и Pb^{2+} отличается всего в ~2 раза (~345 и ~165 мг на 1 г сорбента соответственно).

После модифицирования поверхности БАУ-А в нитрующей атмосфере, несмотря на увеличение количества функциональных групп, степень адсорбции M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$) из водных растворов снижается, при этом максимальное снижение наблюдается для Cu^{2+} . Так, например, емкость образцов I и IV по Cu^{2+} различается приблизительно в 9 раз (~350 и ~40 мг на 1 г сорбента соответственно). Сорбционная емкость уменьшается как среди элементов ($\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu}$), так и среди образцов сорбентов ($\text{II} > \text{III} > \text{IV}$).

В аналогичных условиях для Pb^{2+} наблюдается

Таблица 7. Данные по сорбции M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pb}$) из растворов на различных образцах БАУ-А ($[\text{M}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 120 мин, $V/m = 100$ мл/г, $T = 298$ К)

| M^{2+} | Раствор | Количество M^{2+} , сорбированного на образце | | | | | | | |
|-----------------|--|--|------|---------|------|---------|-------|---------|------|
| | | I | | II | | III | | IV | |
| | | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г |
| Cu | Дистиллированная H_2O | ~5.5 | ~350 | ~1.8 | ~115 | ~1.0 | ~65 | ~0.6 | ~40 |
| Ni | | ~5.8 | ~340 | ~5.4 | ~315 | ~4.2 | ~245 | ~3.1 | ~180 |
| Zn | | ~5.3 | ~350 | ~2.9 | ~190 | ~2.6 | ~170 | ~1.8 | ~120 |
| Pb | | ~0.8 | ~165 | ~4.5 | ~935 | ~4.1 | ~850 | ~3.8 | ~790 |
| Cu | Водный раствор 0.5 моль/л NaNO_3 | ~2.7 | ~170 | ~2.0 | ~130 | ~1.0 | ~65 | ~3.5 | ~220 |
| Ni | | ~3.2 | ~190 | ~3.2 | ~190 | ~0.5 | ~30 | ~4.0 | ~235 |
| Zn | | ~2.2 | ~145 | ~2.2 | ~145 | ~0.2 | ~15 | ~2.9 | ~190 |
| Pb | | ~2.6 | ~540 | ~2.9 | ~600 | ~6.2 | ~1285 | ~3.5 | ~725 |

Таблица. 8 Долевое распределение химических форм M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) в водном растворе в зависимости от pH [17]

| Форма | Доля формы | | | | | | | |
|-----------|------------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | Cu^{2+} | | Ni^{2+} | | Zn^{2+} | | Pb^{2+} | |
| | pH 6 | pH 4 | pH 6 | pH 4 | pH 6 | pH 4 | pH 6 | pH 4 |
| M^{2+} | 0 | 0.02 | 0.07 | 0.91 | 0 | 0.82 | 0 | 0.11 |
| $M(OH)^+$ | 0 | 0.16 | 0.66 | 0.09 | 0 | 0.02 | 0.56 | 0.88 |
| $M(OH)_2$ | 0.83 | 0.82 | 0.25 | 0 | 0.99 | 0.16 | 0.42 | 0.01 |
| $M(OH)_3$ | 0.17 | 0 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0 |

резкое увеличение степени адсорбции на образцах **II–IV** (более чем в 5 раз). При этом степень извлечения Pb^{2+} , как и для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$), уменьшается в ряду **II** > **III** > **IV**. Однако даже для образца **IV**, характеризующегося наименьшей степенью извлечения Pb^{2+} , емкость превышает в ~5 раз емкость образца **I** (~790 и ~165 мг на 1 г сорбента соответственно).

Наблюдаемое различие связано с множеством факторов, начиная с размеров и состава химических форм M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} , принимающих участие в процессах сорбции, и заканчивая прочностью связей M^{2+} с функциональными группами на поверхности БАУ-А.

В условиях экспериментов возможно образование аква- и гидроксокомплексов M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$). Установлено, что во всех случаях pH исходных растворов равен 6. При контакте образцов **I**, **III** и **IV** с водными азотнокислыми растворами исследованных элементов pH маточного раствора после 120 мин контакта остается равным 6. Для образца **II** pH маточного раствора уменьшается до 4. Анализ диаграмм состояния исследованных ионов в зависимости от pH раствора позволил установить количественный состав различных химических форм элементов, присутствующих в исходном и маточном растворах (табл. 8 [17]). Исследованные элементы в растворе могут присутствовать в виде M^{2+} , $M(OH)^+$, $M(OH)_2$ и $M(OH)_3$. Образование более сложных гидроксокомплексов, например $M(OH)_4^{2-}$, не происходит.

Как видно из табл. 8, при pH 6 все элементы находятся в виде гидроксокомплексов состава $M(OH)_n^{2-n}$ ($n = 1–3$). При этом Cu^{2+} и Zn^{2+} присутствуют, главным образом, в виде нейтрального комплекса $M(OH)_2$. Для Ni^{2+} и Pb^{2+} характерно наличие как однозарядного, так и нейтрального комплекса. При этом для Pb^{2+} их содержание в растворе практически одинаково.

При pH 4 для Ni^{2+} и Zn^{2+} резко возрастает количество ионных форм M^{2+} , в то время как для Cu^{2+} и Pb^{2+} по-прежнему преобладают гидроксокомплексы состава $M(OH)_n^{2-n}$ ($n = 1, 2$). При pH 4 гидроксокомплексы состава $M(OH)_3$ отсутствуют.

Анализ приведенных данных позволяет предположить, что помимо состава химических форм исследованных элементов в растворе на адсорбцию влияет размерный фактор. Ионы M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} заметно различаются как по ионным и ковалентным радиусам, так и по координационным числам в воде. Так, для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) ионные радиусы равны соответственно 0.072, 0.078 и 0.083 нм, в то время как для Pb^{2+} ионный радиус равен 0.132 нм, т.е. приблизительно в 1.6–1.8 раза больше [18]. Также для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) координационное число в воде равно 6, а для Pb^{2+} – 4. Различие в строении и размерах аква- и гидроксокомплексов может сказываться на кинетике диффузионных и адсорбционных процессов.

Наблюдаемые зависимости позволяют сделать вывод о том, что адсорбция M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} протекает по двум механизмам, а именно физической сорбции и хемосорбции. При этом вклад каждого механизма в суммарную степень адсорбции для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} различен. К сожалению, нам не удалось определить вклад каждого отдельного механизма в общую степень сорбции исследованных элементов.

В отличие от дистиллированной воды в реальных растворах присутствует большое количество посторонних ионов, существенно влияющих на адсорбцию. В табл. 7 приведены данные по сорбции M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ на различных образцах БАУ-А. Как видно из табл. 7, разница в адсорбции M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} на образце **I** из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ практически нивелируется. Степень адсорбции металлов изменяется от ~22 до ~32%, т.е. никакого различия между M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} не наблюдается, как это имело место в дистиллированной воде.

В то же время для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} наблюдается разнонаправленное изменение степени адсорбции при переходе от дистиллированной воды к водному раствору 0.5 моль/л $NaNO_3$. Если для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) степень поглощения на образце **I** из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ уменьшилась практически в 2–3 раза по сравнению с сорбцией из дистиллированной воды, то для Pb^{2+} данная величина увеличилась более чем в 3 раза. Наблюдаемые зависимости позволяют заключить, что при переходе от дистиллированной воды к водному раствору 0.5 моль/л $NaNO_3$ заметно изменяется состав и размер гидроксокомплексов M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) за счет различного участия NO_3^- -ионов в построении координационных сфер элементов. При этом в отличие от дистиллированной воды в водном растворе 0.5 моль/л $NaNO_3$ физико-химические характеристики гидроксокомплексов M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и

Таблица 9. Данные по сорбции M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) из растворов на различных образцах БАУ-А, модифицированных N-содержащими соединениями ($[M^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л, время контакта твердой и жидкой фаз 120 мин, $V/m = 100$ мл/г, $T = 298$ К)

| M^{2+} | Раствор | Количество M^{2+} , сорбированного на образце | | | | | | | |
|----------|---------------------------------------|---|------|---------|------|---------|------|---------|------|
| | | I | | V | | VI | | VII | |
| | | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г |
| Cu | Дистиллированная H_2O | ~5.5 | ~350 | ~2.3 | ~145 | ~1.4 | ~90 | ~1.8 | ~115 |
| Ni | | ~5.8 | ~340 | ~1.5 | ~90 | ~0.5 | ~30 | 0 | 0 |
| Zn | | ~5.3 | ~350 | ~1.5 | ~100 | ~1.0 | ~65 | ~0.5 | ~35 |
| Pb | | ~0.8 | ~165 | ~2.8 | ~580 | ~2.1 | ~435 | ~2.0 | ~415 |
| Cu | Водный раствор 0.5 моль/л $NaNO_3$ | ~2.7 | ~170 | ~2.5 | ~160 | ~1.3 | ~85 | ~4.4 | ~280 |
| Ni | | ~3.2 | ~190 | ~1.3 | ~75 | ~0.7 | ~40 | 0 | 0 |
| Zn | | ~2.2 | ~145 | ~1.3 | ~85 | ~0.8 | ~55 | ~0.3 | ~20 |
| Pb | | ~2.6 | ~540 | ~4.0 | ~830 | ~4.8 | ~995 | ~4.9 | ~995 |

Pb^{2+} близки, что и определяет близость степени поглощения элементов на образце I.

В отличие от дистиллированной воды степень адсорбции M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} на образцах II и IV из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ близка и изменяется одинаковым образом. Однако в отличие от дистиллированной воды минимум адсорбции всех элементов наблюдается на образце III. Для всех исследованных элементов степень адсорбции уменьшается в ряду IV > II > III. Наблюдаемый ряд связан, по-видимому, с изменением количества функциональных групп на поверхности БАУ-А после его взаимодействия с водным раствором 0.5 моль/л $NaNO_3$. Выяснение данного вопроса может составить предмет самостоятельного исследования.

Помимо образцов БАУ-А, модифицированных в нитрующей атмосфере, в опытах по извлечению M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} из водных растворов использовали сорбенты на основе БАУ-А, содержащие 10 мас% ТЭА (образец V), ТЭДА (образец VI) и CH_4N_2O (образец VII). В табл. 9 приведены данные по сорбции M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) и Pb^{2+} на образцах БАУ-А, модифицированных N-содержащими соединениями. Как видно из табл. 9, в отличие от чистого БАУ-А и образцов II–IV степень сорбции Pb^{2+} на образцах V–VII из дистиллированной воды и водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ выше, чем для M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$). Степень сорбции во всех случаях изменяется в ряду $Pb > Cu > Zn \geq Ni$, при этом для Pb^{2+} адсорбция из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ протекает эффективнее, чем из дистиллированной воды. Емкость образцов V–VII по Pb^{2+} из водного раствора 0.5 моль/л $NaNO_3$ превышает ~830 мг на 1 г сорбента. Следует отметить, что во всех случаях степень сорбции Cu выше, чем у Ni и Zn, хотя емкость образцов не превышает ~280 мг Cu^{2+} на 1 г сорбента.

Наблюдаемые зависимости позволяют сделать предположение, что в данных системах сорбция ионов металлов определяется не только взаимодейст-

вием различных гидроксокомплексов с функциональными группами на поверхности сорбента, но и прочностью комплексов M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) с N-содержащими соединениями, входящими в состав сорбентов.

Как было отмечено выше, во всех случаях pH исходных растворов равен 6. При контакте образцов V и VII с водными азотнокислыми растворами исследованных элементов pH маточного раствора после 120 мин контакта остается равным 6. Согласно данным, приведенным в табл. 8, в условиях эксперимента исследованные элементы в растворе могут присутствовать в основном в виде $M(OH)^+$ и $M(OH)_2$. Доля остальных форм незначительна. Для образца VI при контакте с водными азотнокислыми растворами pH маточного раствора увеличивается до 8–9. В этих условиях, согласно данным работы [17], исследованные элементы в основном находятся в виде $M(OH)_2$, $M(OH)_3^-$ и $M(OH)_4^{2-}$. При этом заметно возрастает доля не только $M(OH)_3^-$, но и $M(OH)_4^{2-}$. Таким образом, для образцов V и VII сорбция исследованных элементов определяется, главным образом, взаимодействием с активными центрами сорбента положительных и нейтральных гидроксокомплексов, в то время как для образца VI – отрицательно заряженных гидроксокомплексов. Образование на поверхности сорбентов ионами M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn, Pb$) смешанных комплексов, включающих в свой состав одновременно N-содержащие соединения и гидроксил-ионы, и определяет эффективность сорбции исследованных ионов металлов. При этом вероятность образования смешанных комплексов определяется лабильностью гидроксокомплексов металлов. Из-за инертности гидроксокомплексов M^{2+} ($M = Cu, Ni, Zn$) наблюдается уменьшение степени их адсорбции на образцах V–VII по сравнению с образцом I. Для Pb^{2+} наблюдается противоположная зависимость, т.е. высокая лабильность гидроксокомплексов Pb^{2+} приводит к увеличению степени его сорбции на образцах V–VII по сравнению с образцом I.

Таким образом, модифицированные гранулированные сорбенты на основе активированного угля БАУ-А могут быть использованы для очистки водных растворов от токсичных ионов некоторых *d*- и *p*-металлов, в том числе и радиоактивных, в различных системах водоочистки и водоподготовки.

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема АААА-А16-116 021 990 023-6).

Список литературы

- [1] Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи, 2008.
- [2] *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills*: IAEA TECDOC-1419. Vienna: IAEA, 2004.
- [3] Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
- [4] Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: Справ. пособие. Днепропетровск: Молодежная экологическая лига Приднепровья, 2000. 61 с.
- [5] Кулюхин С. А., Красавина Е. П., Мизина Л. В. и др. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 6. С. 528–533.
- [6] Кулюхин С. А., Красавина Е. П., Горбачева М. П. и др. // Радиохимия. 2007. Т. 49, N 1. С. 68–73.
- [7] Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Издаветова Д. К. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, N 2. С. 267–273.
- [8] Wang C., Liu J., Zhang Z. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, N 11. P. 4397–4406.
- [9] Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. I., Taubert A. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, N 2. P. 578–585.
- [10] Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1957. Т. 2.
- [11] Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977.
- [12] Давыдов Ю. П., Давыдов Д. Ю. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворе. Минск: Беларуская навука, 2011. С. 178–179.
- [13] Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986.
- [14] Милютин В. В., Гелис В. М., Клиндухов В. Г., Обручиков А. В. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 5. С. 444–445.
- [15] Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
- [16] Михайлов О. В., Татаринцев Т. Б. // ЖФХ. 2004. Т. 78, N 1. С. 75–78.
- [17] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
- [18] Расчет равновесий в аналитической химии // Информационный портал www.chemequ.ru. Дата посещения 12.12.2017.
- [19] Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.