

Наноструктурированные сорбенты магнитного типа для селективного извлечения урана(VI) из водных сред

© Е. К. Папынов^{*а,б}, И. А. Ткаченко^а, В. Ю. Майоров^а, В. С. Печников^б, А. Н. Федорцев^б,
А. С. Портнягин^{а,б}, А. Н. Драньков^{а,б}, И. Ю. Буравлев^{а,б}, А. В. Гришин^б,
И. Г. Тананаев^{а-б}, В. А. Авраменко^{а,б}

^а Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; * e-mail: papynov@mail.ru

^б Дальневосточный федеральный университет, 690920, Владивосток, ул. Суханова, д. 8

^с Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 22.01.2018, после доработки 19.02.2018, принята к публикации 20.02.2018

УДК 546.791.6+544.012:54.052

Представлены способы прямого золь–гель-, оригинального темплатного и дополнительного термовосстановительного синтезов оксидов железа и их композитных форм, перспективных в процессах селективной сорбции растворенного U(VI) из водных сред различной кислотности. Исследовано влияние условий синтеза на физико-химические характеристики полученных наноструктурированных железоксидных систем магнитного типа. Изучена сорбционная активность, получены кинетические кривые сорбции, а также проведена сравнительная оценка эффективности селективного извлечения U(VI) из водных сред в зависимости от pH для новых сорбентов. По результатам РЭМ, РФЭС, ЭДС, БЭТ предложен вероятный механизм сорбции U(VI) на испытуемых сорбентах. Выявлено, что количественную сорбцию U(VI) в большей степени определяет состав твердой фазы сорбентов, чем их удельная поверхность, которая составляет от 0.1 до 47.3 м²/г в зависимости от методики синтеза. Показано, что кристаллическая фаза Fe⁰ в составе сорбентов, получаемых дополнительным термовосстановительным синтезом, играет ключевую роль в сорбции U(VI) по принципу «восстановительного осаждения». Намагниченность насыщения для данного типа сорбентов может составлять 133–140 эме/г, что является дополнительным преимуществом при извлечении их отработанных форм из очищаемых растворов методами магнитной сепарации.

Ключевые слова: магнитные сорбенты, пористые оксиды железа, золь–гель-технология, темплатный синтез, уранил-ионы, радионуклиды.

DOI: 10.1134/S0033831119010052

Накопление урана в биосфере связано с интенсификацией его добычи, переработки и использования. Вымывание растворенного U(VI) поверхностными и подземными водами вблизи природных и промышленных урановых залежей сопровождается его неконтрольной миграцией с последующим загрязнением водных систем [1, 2]. Учитывая риски загрязнения водных объектов растворенным ураном, химическая токсичность которого сочетается с радиоактивностью, следует использовать максимально эффективные методы его глубокого сорбционного извлечения и концентрирования [3–6]. Перспективными сорбционными материалами служат оксиды и гидроксиды железа [7–11], в том числе композиты, включающие наноразмерное железо (Fe⁰/Fe₃O₄, Fe⁰/γ-Fe₂O₃, Fe⁰/α-Fe₂O₃), получаемые передовыми методами неорганического синтеза [12–15].

Активность железа в редокс-реакциях в растворах определяет эффективность извлечения U(VI) сорбентами подобного типа за счет, во-первых, его «восстановительного осаждения» совместно с продуктами коррозии железа, а во-вторых, сорбции на ферригидратных группах гидроксидов железа [15–17]. При этом высокий сорбционный эффект опреде-

ляется количественным содержанием и размерностью наночастиц Fe⁰, высокая удельная поверхность которых определяет интенсивность протекания редокс-реакций в широком диапазоне pH [18]. Кроме этого, требуемым показателем является степень пористости сорбента, которая обеспечивает широкую доступность его сорбционных центров, что усиливает взаимодействие в системе адсорбат–адсорбент. Наличие дополнительного магнитного эффекта является важным показателем эргономичности сорбента, что связано с эффективностью его отделения от очищаемого раствора методом магнитной сепарации. Поэтому направленный высокотехнологичный синтез сорбентов высокого качества, обладающих совокупностью указанных характеристик, является актуальной задачей.

Целями исследования были разработка перспективных сорбционных материалов магнитного типа на основе наноструктурированных железоксидных систем индивидуального и композитного состава, в том числе включающего наноразмерную фазу Fe⁰, с применением прямого золь–гель-, оригинального темплатного и дополнительного термовосстановительного способов синтеза, а также установление

механизма сорбции и сравнительная оценка кинетики селективного извлечения U(VI) из водных сред различной кислотности в присутствии сорбентов, синтезированных предлагаемыми способами.

Экспериментальная часть

Пористые оксиды железа синтезировали золь-гель-методом с использованием раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации х.ч. Для сравнения свойств полученного сорбционного материала синтезировали пористые образцы оригинальным темплатным методом. В качестве порообразующего компонента (темплата) применяли промышленную силиоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 (ООО «Астрохим», Электро-сталь) с содержанием твердой фазы 50% и средним размером частиц 160 нм, производимую по методике [19]; ее коллоидные свойства описаны в работе [20]. В работе использовали методики золь-гель-синтеза, широко изученного на примере различных оксидных систем [21–23], и темплатного синтеза [20, 24]. Полное или частичное восстановление оксидов проводили методом восстановительного синтеза [25].

Золь-гель-синтез. К 100 мл дистиллированной воды при перемешивании прибавляли 22 мл раствора 0.45 моль/л $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и далее по каплям 45 мл 1 моль/л NaOH до образования геля гидратированного оксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коричневого цвета при pH 7. Полученную гетерогенную систему выдерживали 30 мин на магнитной мешалке с последующим отстаиванием 12 ч и отделением осадка на бумажном фильтре «синяя лента». Осадок тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 2 ч до полного удаления избыточной влаги и образования ксерогеля гидроксида железа. Полученный ксерогель прокачивали во вращающейся трубчатой печи марки RSR-B 120/500/11 (Nabertherm, Германия) в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева 10°C/мин при температурах 600 и 900°C и выдержкой в течение 1 ч.

Темплатный синтез. К 100 мл водного раствора силиоксан-акрилатной эмульсии при перемешивании прибавляли 22 мл раствора 0.45 моль/л $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и далее по каплям 60 мл 1 моль/л NaOH до образования геля гидратированного оксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коричневого цвета при pH 7. Последующие стадии, включающие отстаивание, фильтрование, промывку, сушку и термообработку при 600 и 900°C, проводили по методике, описанной выше.

Восстановительный синтез. С целью повышения сорбционной активности материалов по отношению к уранил-ионам в работе получали оксидные материалы композитного состава, включающие восстановленную кристаллическую фазу Fe^0 . Восстановление оксидов железа, полученных по вышеописанным методикам, проводили термическим обжигом в

трубчатой печи в токе CO при 900°C (скорость нагрева 10°C/мин, время выдержки 1 ч).

Методы исследования. Фазы в полученных образцах идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) (излучение CuK_α , Ni фильтр, средняя длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, диапазон углов съемки 10–80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров 5°/мин) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Распределение пор по размерам определяли на ртутном порозиметре AutoPore IV (Micromeritics, США). Удельную поверхность определяли на приборе ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) методом физической адсорбции азота при температуре 77 К, данные обрабатывали по методу БЭТ. РЭМ-изображения образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) (Bruker, Германия). Магнитные характеристики исследовали на вибромагнитометре (VSM), входящем в станцию по измерению физических свойств вещества (PPMS) (Quantum Design, США). Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов (РФЭС) получали с помощью установки для исследования поверхности SPECS (Германия).

Метод определения сорбционной активности. В сосуд емкостью 20 мл помещали 100 мг сорбента и 10 мл раствора 10 мкг/мл $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (соотношение Т : Ж = 1 : 100). pH раствора корректировали прибавлением H_2SO_4 или Na_2CO_3 марки ч.д.а. Сорбционную систему перемешивали в течение 2 сут. Пробы для измерения остаточной концентрации U в системе отбирали после 1, 5, 8, 24, 48 ч выдержки сорбента в растворе. Концентрацию U определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности растворов (до и после сорбции U) в присутствии Арсенazo III на приборе марки UV mini-1240 (Shimadzu, Япония) при длине волны 656 нм [26]. Использование Na_2CO_3 для изменения pH среды обусловлено возможностью более глубокой оценки эффективности сорбентов в системе, приближенной к составу природных вод, которые содержат растворенные карбонат- и бикарбонат-ионы.

Результаты и обсуждение

Нами была получена серия образцов наноструктурированных магнитных сорбентов. Их физико-химические характеристики представлены в табл. 1. Из этих данных очевидно ключевое влияние температурной обработки материалов на фазовый состав и структурные характеристики получаемых сорбентов. Отличительной особенностью является глубина окисления/восстановления кристаллических фаз в материале, зависящая от параметров процесса (температура, время выдержки, тип газовой среды), а также от структуры материала, которая определя-

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов наноструктурированных магнитных сорбентов на основе оксидов железа и их восстановленных форм

Синтез	Образец	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{вд}}, \text{M}^2/\text{г}$	Фазовый состав
Золь-гель	Fe(зг)-600	600	19.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)
	Fe(зг)-900	900	2.8	
Темплатный	Fe(тс)-600	600	47.3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)
	Fe(тс)-900	900	6.2	
Восстановительный	Fe(зг)-600/Red	900	1.5	Fe (железо)
	Fe(зг)-900/Red	900	0.1	Fe (железо), FeO (вюстит)
	Fe(тс)-600/Red	900	0.2	Fe (железо), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит)
	Fe(тс)-900/Red	900	0.1	Fe (железо), Fe_3O_4 (магнетит)

ется способом синтеза.

Обнаружено, что термоокислительная обработка ксерогелей, полученных прямым золь-гель-синтезом, приводит к формированию однородной гематитовой структуры ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при невысокой температуре 600°C (рис. 1, 1). При темплатном синтезе после прокаливания при аналогичных условиях образуется смесь маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рис. 1, 3).

Различия в составе твердой фазы образцов различных синтезов объясняются двумя факторами. Во-первых, судя по более низким интенсивностям дифракционных максимумов, материал, полученный темплатным синтезом (рис. 1, 3), обладает меньшим размером частиц по сравнению с образцами, изготовленными без использования темплата (рис. 1, 1). Во-вторых, при использовании органического темплата (полимерной эмульсии) окисление железа оказывается неполным, поскольку при термической деградации темплата образуется CO, имеющий восстановительные свойства; процесс способствует образованию различных фаз оксидов железа на стадии невысоких температур. Однако повышение температуры нагрева до 900°C приводит к полному окислению железа до гематита (рис. 1, 4).

Выявлено, что восстановительная термообработка оксидов железа обеспечивает образование наиболее однородного состава для образцов, предварительно синтезированных золь-гель-методом при 600°C, где ярко выражена фаза металлического Fe (рис. 2, 1). Смешанный фазовый состав формируется у образцов, полученных на основе темплата (рис. 2, 3), где оксиды железа различных модификаций (маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вюстит FeO, магнетит Fe_3O_4) содержат фазу металлического Fe (рис. 2, 3, 4).

Результаты подтверждены данными о микроструктуре образцов. Морфология поверхности представлена на РЭМ-снимках (рис. 3, 4), где отчетливо виден рост зерна при повышении температуры прокаливания исходных ксерогелей от 600 до 900°C независимо от способа их синтеза (рис. 3).

Показано, что термообработка оксидов железа в восстановительной газовой среде приводит к интен-

сивному росту кристаллитов с последующим их спеканием в монолитные кластеры (рис. 4) по сравнению с исходными образцами (рис. 3). Особенно отчетливо данный эффект проявляется для образца Fe(тс)-600/Red (рис. 4, б), что связано с его повы-

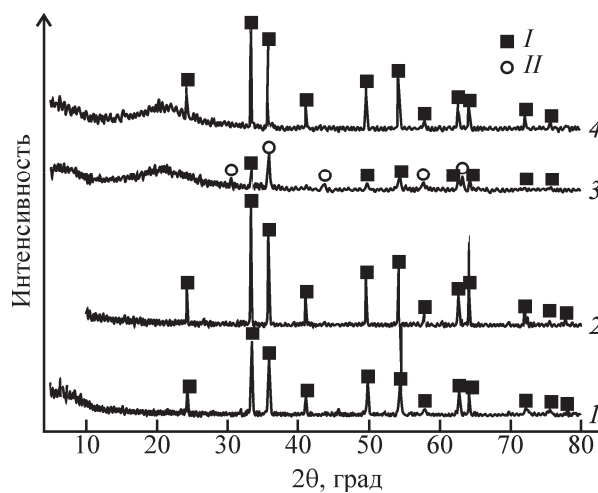


Рис. 1. Рентгенограммы образцов оксидов железа, полученных различными способами. 1 – Fe(зг)-600, 2 – Fe(зг)-900, 3 – Fe(тс)-600, 4 – Fe(тс)-900. Фазы: I – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит; II – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, маггемит.

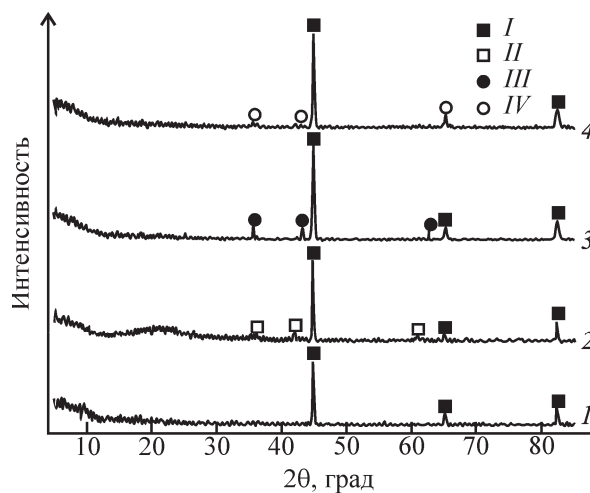


Рис. 2. Рентгенограммы образцов материалов, полученных термовосстановительным прокаливанием оксидов железа. 1 – Fe(зг)-600/Red, 2 – Fe(зг)-900/Red, 3 – Fe(тс)-600/Red, 4 – Fe(тс)-900/Red. Фазы: I – Fe; II – FeO, вюстит; III – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, маггемит; IV – Fe_3O_4 , магнетит.

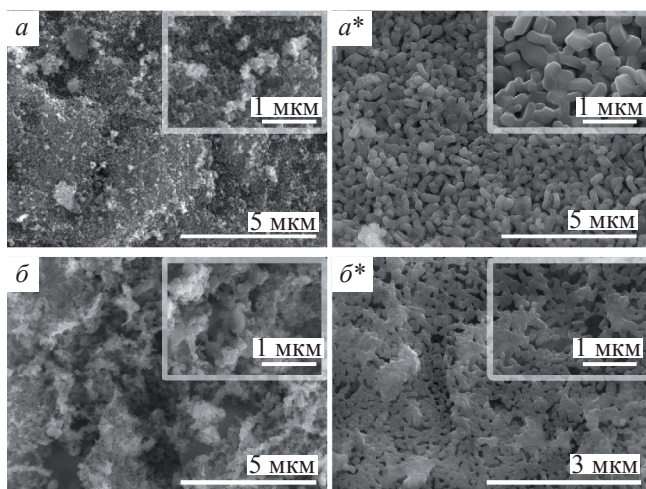


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов наноструктурированных оксидов железа, полученных золь-гель-синтезом (*a, a**) и темплатным синтезом (*б, б**), с последующим окислительным прокаливанием. Образец: *a* – Fe(зг)-600, *a** – Fe(зг)-900, *б* – Fe(tc)-600, *б** – Fe(tc)-900.

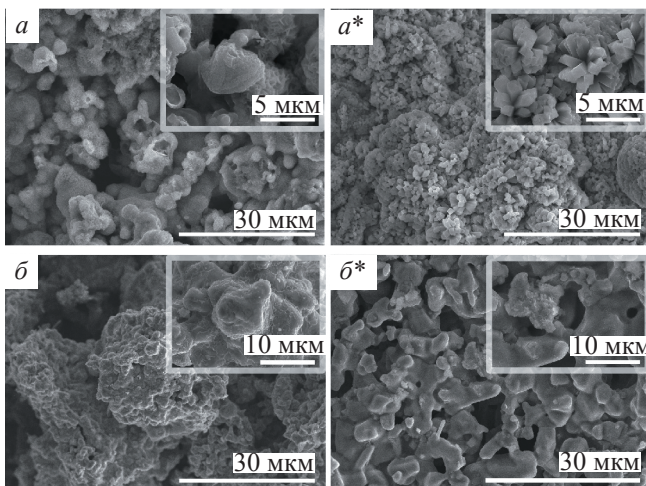


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов наноструктурированных оксидов железа, полученных золь-гель-синтезом (*a, a**) и темплатным синтезом (*б, б**), с последующим прокаливанием и восстановительной термообработкой. Образец: *a* – Fe(зг)-600/Red, *a** – Fe(зг)-900/Red, *б* – Fe(tc)-600/Red, *б** – Fe(tc)-900/Red.

шенной реакционной способностью, обусловленной большей пористостью и дефектностью структуры благодаря неоднородности фазового состава исходного материала. Кроме того, следует отметить очевидные неоднородности фазового состава для всех восстановленных образцов: присутствуют смешанные фазы с различной морфологией, как в случае образца Fe(зг)-600/Red (рис. 4, *б*), несмотря на то что, по данным РФА, его дифракционный максимум индивидуален и соответствует восстановленной форме Fe (рис. 2, *1*). Вероятно, отсутствие посторонних фаз на дифрактограмме данного образца вызвано их аморфным состоянием.

В ходе исследований обнаружено ключевое влия-

ние способа синтеза на формирование микроструктуры сорбентов. Согласно результатам физической адсорбции газа и рассчитанной по методу БЭТ удельной поверхности, при темплатном синтезе образуется более развитая структура, удельная поверхность увеличивается в 2 и более раза (табл. 1). Выявлена общая закономерность снижения удельной поверхности, возникающая при высокотемпературной обработке ксерогелей независимо от метода их получения: с 19.4 до 2.5 м²/г при золь-гель-синтезе и с 47.3 до 6.2 м²/г при темплатном синтезе (табл. 1). Очевидно, что при высокотемпературной обработке ксерогелей структура образующихся оксидов значительно деформируется, что предположительно связано с интенсификацией физических процессов, протекающих в твердом теле в момент синтеза, например диффузии, пластической деформации, вязкого течения и т.п.

Перспективным свойством неорганических сорбентов является намагниченность насыщения, что определяет их эргономичность за счет более простого извлечения отработанного сорбента из очищаемого раствора [27]. В данной работе исследовали намагниченность сорбентов в условиях наложения внешнего магнитного поля при различных температурах. Результаты представлены в табл. 2. Из них следует, что образцы сорбентов в структуре гематита характеризуются минимальными значениями намагниченности насыщения (не более 1.8 эме/г), что указывает на его антиферромагнитную природу. Присутствие ферромагнитной фазы маггемита (γ -Fe₂O₃) в составе образца Fe(tc)-600 определяет его высокую намагниченность (23–26 эме/г). Магнитные свойства восстановленных образцов значительно выше по сравнению с оксидами до восстановительного прокаливания. Неоднородные по фазовому составу сорбенты характеризуются высокой намагниченностью насыщения (достигает 133–140 эме/г). Исключение составляет образец Fe(зг)-600/Red с намагниченностью 31.7 эме/г. Это вызвано малым размером кристаллитов фазы ферромагнетика (железа), о чем свидетельствуют низкие интенсивности соответствующих рефлексов на дифрактограмме (рис. 2, *1*). Также сказывается отсутствие дополнительных ферромагнитных фаз в его составе, как в случае других образцов. Относительно невысокая коэрцитивная сила материалов, за исключением Fe(зг)-600 и Fe(tc)-900, позволяет отнести их к классу магнитомягких систем (табл. 2). Низкие значения коэрцитивной силы (не более 200 Э) являются преимуществом для магнитных сорбентов, так как их частицы под действием магнитного поля не склонны к агрегации, что облегчает их распределение и последующий сбор.

Сорбционную активность полученных материалов оценивали по кинетическим кривым сорбции

Таблица 2. Магнитные характеристики^a материалов на основе оксидов железа и их восстановленных форм

Образец	M, эме/г		H _c , Э	
	2 К	300 К	2 К	300 К
Fe(зг)-600	1.15	0.95	2095	2783
Fe(зг)-900	1.52	1.57	143	157
Fe(тс)-600	26	23	200	130
Fe(тс)-900	1.8	1.1	429	3100
Fe(зг)-600/Red	31.7	31.3	57	120
Fe(зг)-900/Red	93	90	87	106
Fe(тс)-600/Red	140	133	170	180
Fe(тс)-900/Red	93	89	130	75

^a M и H_c – намагниченность насыщения (электромагнитных единиц на грамм, эме/г) и коэрцитивная сила (Э) соответственно.

(рис. 5). Известно, что определяющее влияние на механизм сорбции уранил-ионов оказывают рН среды и состав сорбента [17]. Результаты исследований однозначно указывают на то, что в кислой среде (рН 2.5) ярче всего проявляют сорбционные свойства восстановленные оксиды (рис. 5, а), в состав которых входит металлическое железо. При низких значениях рН среды происходит частичное растворение металла и благодаря выделяющемуся газообразному водороду происходит осаждение урана в виде его восстановленной формы UO₂. Кроме того, некоторая часть урана сорбируется на продуктах коррозии, образующихся на поверхности сорбента. Среди образцов, полученных золь-гель- и темплатным синтезом, наблюдается тенденция к уменьшению сорбционной активности с увеличением удельной поверхности сорбентов. Это обусловлено низкой химической и механической устойчивостью гематита в кислой среде, где степень его растворения прямо пропорциональна величине пористости структуры. В данном случае наиболее пористый образец Fe(тс)-600 подвержен сильной деградации и проявляет минимальную сорбционную активность в кислой среде. Напротив, при рН 4.9 упомянутые процессы растворения протекают менее интенсивно, и степень извлечения уранил-ионов из очищаемой системы составляет 95% (рис. 5, б). Степень сорбции урана на восстановленных золь-гель-образцах Fe(зг)-600/Red и Fe(зг)-900/Red несколько превосходит таковую для восстановленных темплатных материалов Fe(тс)-600/Red и Fe(тс)-900/Red (рис. 5, б), что объясняется меньшими размерами кристаллитов железа в первом случае, согласно интенсивностям дифракционных рефлексов (рис. 2, 1, 3). Очевидно, что высокие степени сорбции определяются скоростью окисления (коррозии) элементарного Fe, которая зависит от степени дисперсности его нанофазы. Следует отметить высокую степень сорбции на образце Fe(тс)-600, что, по-видимому, вызвано довольно рыхлой структурой, приводящей к механической деструкции сорбента и распределению его по всему объему раствора. Дефектность структуры способствует

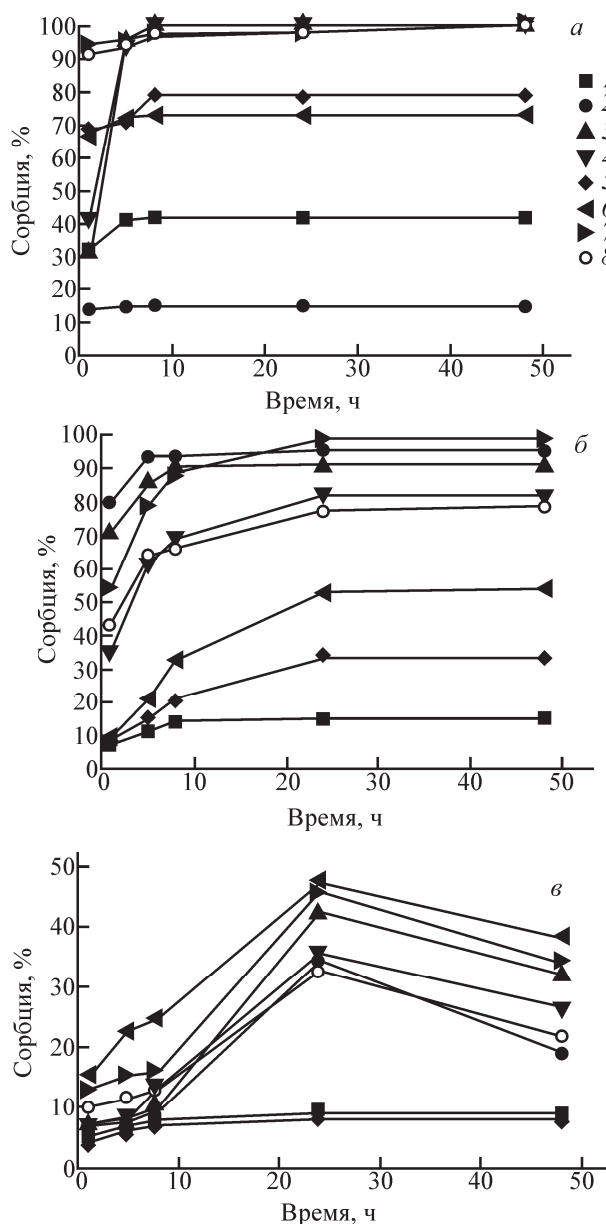


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции уранил-ионов на полученных материалах из водных растворов при рН 2.5 (а), 4.5 (б) и 11 (в). 1 – Fe(зг)-600, 2 – Fe(тс)-600, 3 – Fe(зг)-600/Red, 4 – Fe(тс)-600/Red, 5 – Fe(зг)-900, 6 – Fe(тс)-900, 7 – Fe(зг)-900/Red, 8 – Fe(тс)-900/Red.

большой гидратации поверхности оксида и участию образующихся ферригидратных групп в сорбции урана по обменному механизму. Отсутствие растворения оксида вследствие более высокого рН исключает возможность десорбции урана в раствор.

Сорбция урана из сред с высокими значениями рН серьезно затруднена по причине изменения зарядового состояния урана в растворе. Стабильные отрицательно заряженные карбонатные комплексы урана ограниченно сорбируются на поверхности сорбента и блокируют его активные центры [5, 28–30]. В связи с тем что щелочная среда характеризуется меньшим восстановительным потенциалом,

Таблица 3. Элементный состав поверхности наноструктурированного порошка оксида железа [образец Fe(тс)-600] и его восстановленной формы [образец Fe(тс)-600/Red] после сорбции уранил-ионов при pH 2.5 (мас%)

Образец	Спектр	C	O	Na	Al	Si	Cr	Fe	U
Fe(тс)-600	I(1)	5.95	34.04	0.52	0.40	1.06	0.28	57.52	0.23
	I(2)	3.96	42.27	0.84	0.20	1.20	0.29	50.91	0.33
Fe(тс)-600/Red	2(1)	1.33	3.88	–	–	0.74	–	9.24	84.81
	2(2)	8.74	37.20	–	–	0.41	–	9.66	43.99

окисление железа и связанное с этим восстановление урана, сопровождающееся его осаждением, протекают в данной среде ограниченно, снижая тем самым значения степени извлечения урана. Вследствие изменения формы нахождения урана в растворе, а также уменьшения окислительного потенциала системы при pH 11 механизм сорбции и закономерности изменения кинетики сорбции для исследуемых материалов требуют дополнительных исследований.

Описанные механизмы сорбции подтверждаются результатами РФЭС. РФЭС – это эффективный инструмент для определения сорбции урана за счет редокс-превращений [31–34], как выявлено нами на примере образцов сорбентов Fe(тс)-600 и Fe(тс)-600/Red (рис. 6). Наличие в восстановленном материале металлического Fe, как было сказано выше, приводит к восстановлению урана до U^{4+} и окислению железа до Fe^{2+} . Высокая интенсивность валентных полос I и II для образца Fe(тс)-600, а также присутствие спутников резонансных линий IV и V, которые обусловлены переносом (захватом) дополнительных электронов, свидетельствуют о большем содержании Fe^{2+} по отношению к Fe^{3+} в образце. В этой связи очевидно, что образец Fe(тс)-600/Red, состав которого преимущественно включает Fe^0 , наиболее эффективно окисляется, тем самым интенсифицирует сорбцию уранил-ионов по принципу «восстановительного осаждения».

В дополнение к этому анализ РФЭС-спектров валентных электронов урана, адсорбированного на поверхности исследуемых образцов (рис. 7), указывает на наличие U^{4+} (UO_2) только в восстановленном образце Fe(тс)-600/Red, содержащем наноразмерное Fe.

Сорбция уранил-ионов сопровождается значительными изменениями морфологии поверхности исследуемых сорбентов ввиду частичной деградации материала в растворе и осаждения адсорбируемых продуктов на поверхности оксидов (рис. 8). Особенно характерно преобразование монолитной поверхности образца Fe(тс)-600/Red в организованную чешуйчатую структуру – результат высокой сорбционной активности и протекания окислительно-восстановительных взаимодействий с уранил-ионами с последующим осаждением UO_2 на поверхности.

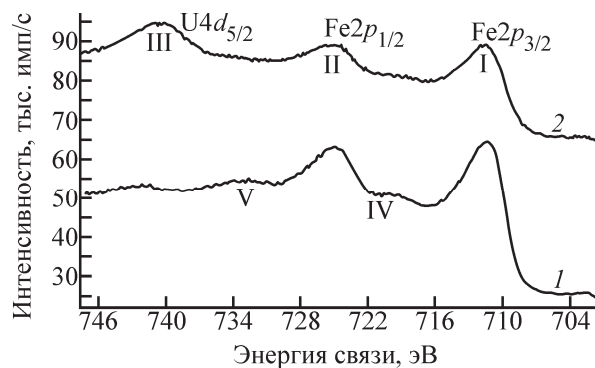


Рис. 6. РФЭС-спектры в области энергий электронных уровней железа $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ и урана $4d_{5/2}$, снятые с поверхности образцов наноструктурированного оксида железа [образец Fe(тс)-600] (1) и его восстановленной формы [образец Fe(тс)-600/Red] (2) после сорбции уранил-ионов при pH 2.5. I–V – пояснения см. в тексте.

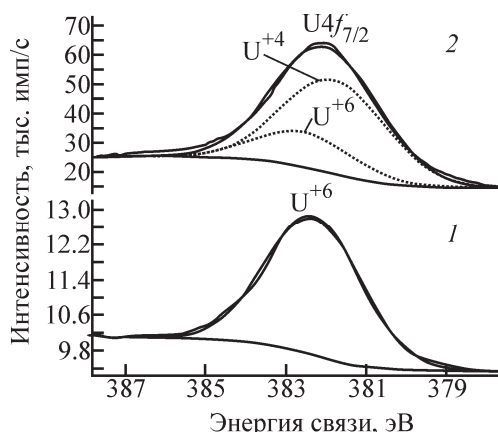


Рис. 7. РФЭС-спектры в области энергий электронных уровней урана $4f_{7/2}$, снятые с поверхности образцов наноструктурированного оксида железа [образец Fe(тс)-600] (1) и его восстановленной формы [образец Fe(тс)-600/Red] после сорбции уранил-ионов при pH 2.5.

Согласно результатам ЭДС-анализа, количественное содержание урана на поверхности сорбента может достигать более 80 мас% (рис. 8, спектры 1 и 2, табл. 3). Ввиду неоднородного распределения активных центров на поверхности сорбентов локальная концентрация сорбированного урана на ней может сильно различаться.

Таким образом, нами проведено сравнительное исследование структурных, магнитных и сорбционных свойств оксидов железа, полученных прямым золь-гель- и оригинальным темплатным синтезом, а также их производных, синтезированных прокаливанием в восстановительной атмосфере. Показано, что образцы, полученные темплатным синтезом, обладают наиболее развитой поверхностью ($S_{уд}$ до $47.3 \text{ м}^2/\text{г}$). Напротив, восстановленные при 900°C материалы, характеризующиеся низкими значениями удельной поверхности ($S_{уд}$ до $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$), демонстрируют отличные показатели извлечения урана (до 100% в кислой и нейтральной средах). Такие сорбционные свойства обеспечиваются комбинированным составом фаз

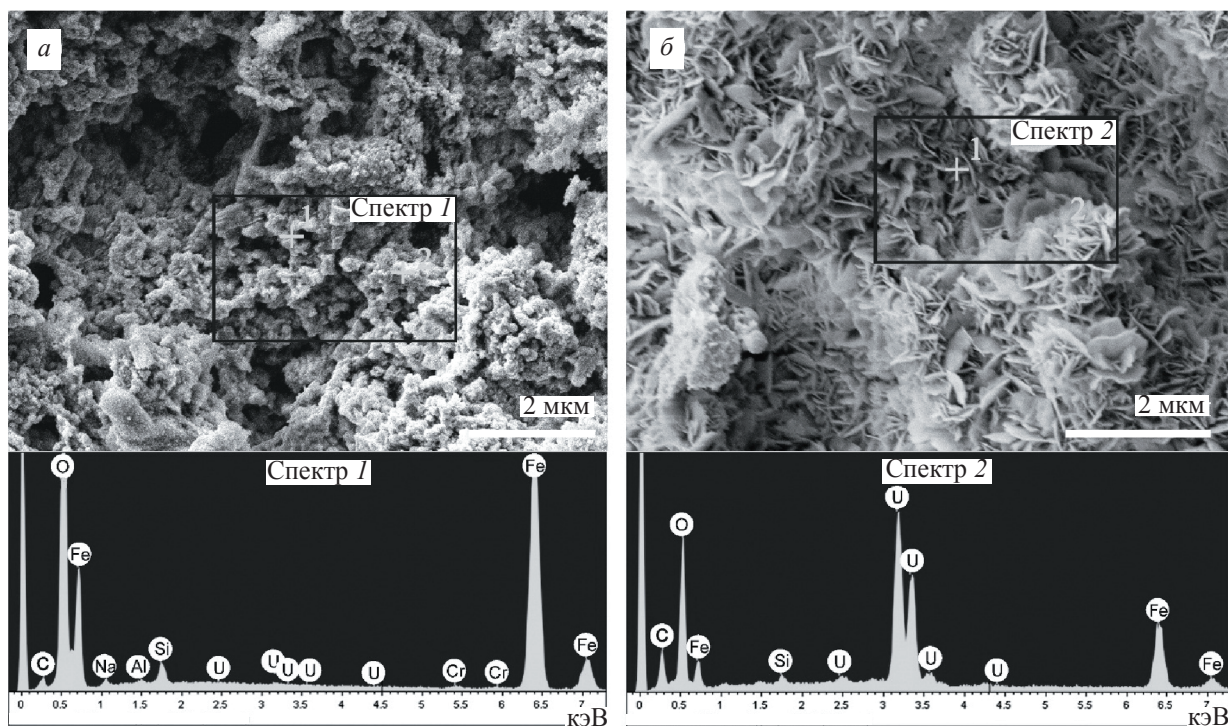


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности образцов Fe(тс)-600 (а) и Fe(тс)-600/Red (б) после сорбции урана при pH 2.5, включая результаты ЭДС-анализа (спектры 1 и 2).

образцов, включающим металлическое Fe, присутствие которого в образце способствует осаждению урана в виде UO_2 за счет механизма восстановительного осаждения. Реализация данного механизма подтверждается результатами РФЭС (преобладание U^{4+}) и данными ЭДС-анализа поверхности образцов, насыщенных ураном при pH 2.5. Изучение магнитных свойств показало, что наибольшей намагниченностью насыщения (133–140 эме/г) обладает восстановленный образец, полученный темплатным синтезом и прокаленный при $600^\circ C$ в среде CO [Fe(тс)-600/Red]. Наличие магнитных свойств в сочетании с высокими сорбционными характеристиками говорит о перспективности использования исследованных сорбентов для извлечения $U(VI)$ из сложных жидких систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00063а), включая разработку новых способов синтеза сорбентов и изучение их физико-химических параметров и свойств. Электронно-микроскопические исследования проведены в рамках Государственного задания Министерства РФ по образованию и науке N 4.8063.2017/8.9. Методики аналитического определения точных количеств радионуклидов в растворе после селективной сорбции и в объеме твердых сорбционных матриц разработаны в рамках гранта РНФ (проект 14-13-00135). В исследовании использовано оборудование компании Shimadzu при финансовой поддержке стипендии Genzo Shimadzu.

Список литературы

- [1] Abdelouas A. // Elements. 2006. Vol. 2. P. 335–341. DOI: 10.2113/gselements.2.6.335.
- [2] Bhalara P. D., Punetha D., Balasubramanian K. // J. Environ. Chem. Eng. 2014. Vol. 2. P. 1621–1634. DOI: 10.1016/j.jece.2014.06.007.
- [3] Burkhard R., Deletic A., Craig A. // Urban Water. 2000. Vol. 2. P. 197–221. DOI: 10.1016/S1462-0758(00)00056-X.
- [4] Jiuhui Q. U. // J. Environ. Sci. (China). 2008. Vol. 20. P. 1–13. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)60001-7.
- [5] Crane R. A., Scott T. B. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 211–212. P. 112–125. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
- [6] Murphy R. J., Lenhart J. J., Honeyman B. D. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1999. Vol. 157. P. 47–62. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00115-6.
- [7] Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58. P. 5465–5478. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90243-7.
- [8] Liger E., Charlet L., Van Cappellen P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. P. 2939–2955. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00265-3.
- [9] Shuibo X., Chun Z., Xinghuo Z. et al. // J. Environ. Radioact. 2009. Vol. 100. P. 162–166. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2008.09.008.
- [10] Zhao D., Wang X., Yang S. et al. // J. Environ. Radioact. 2012. Vol. 103. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.08.010.
- [11] Zong P., Wang S., Zhao Y. et al. // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 220. P. 45–52. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.038.
- [12] Liu D., Liu Z., Wang C., Lai Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310. P. 1131–1137. DOI: 10.1007/s10967-016-4892-4.
- [13] Gu B., Liang L., Dickey M. J. et al. // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 3366–3373. DOI: 10.1021/es980010o.
- [14] Li X., Elliott D. W., Zhang W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2006. Vol. 31. P. 111–122. DOI: 10.1080/10408430601057611.

- [15] *Noubactep C., Schöner A., Meinrath G.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 132. P. 202–212. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.047.
- [16] *Dickinson M., Scott T. B.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 178. P. 171–179. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.060.
- [17] *Crane R. A., Dickinson M., Popescu I. C., Scott T. B.* // *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 2931–2942. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.012.
- [18] *Riba O., Scott T. B., Vala Ragnarsdottir K., Allen G. C.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. Vol. 72. P. 4047–4057. DOI: 10.1016/j.gca.2008.04.041.
- [19] *Wang H. H., Li X. R., Fei G. Q., Mou J.* // *Express Polym. Lett.* 2010. Vol. 4. P. 670–680. DOI: 10.3144/express-polymlett.2010.82.
- [20] *Papynov E. K., Mayorov V. Y., Palamarchuk M. S. et al.* // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2013. Vol. 68. P. 374–386. DOI: 10.1007/s10971-013-3039-0.
- [21] *Симоненко Е. П., Дербенев А. В., Симоненко Н. П. и др.* // *ЖНХ.* 2015. Т. 60. С. 1579–1587.
- [22] *Симоненко Е. П., Николаев А. В., Симоненко Н. П., Кузнецов В. Г.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 975–986.
- [23] *Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Копица Г. П. и др.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 1399–1413.
- [24] *Papynov E. K., Portmyagin A. S., Cherednichenko A. I. et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1809. P. 020044. DOI: 10.1063/1.4975459.
- [25] *Симоненко Е. П., Гордеев А. Н., Симоненко Н. П. и др.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. С. 1259–1275.
- [26] *Бусев А. И., Тупцова В. Г., Иванов В. М.* *Руководство по аналитической химии редких элементов.* М.: Химия, 1978. 2-е изд.
- [27] *Ambashta R. D., Sillanpää M.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 38–49. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105.
- [28] *Yan S., Hua B., Bao Z. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44. P. 7783–7789. DOI: 10.1021/es9036308.
- [29] *Sherman D. M., Peacock C. L., Hubbard C. G.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. Vol. 72. P. 298–310. DOI: 10.1016/j.gca.2007.10.023.
- [30] *Scott T. B., Allen G. C., Heard P. J. et al.* // *Proc. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2005. Vol. 461. P. 1247–1259. DOI: 10.1098/rspa.2004.1441.
- [31] *Rout S., Ravi P. M., Kumar A., Tripathi R. M.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 313. P. 565–570. DOI: 10.1007/s10967-017-5336-5.
- [32] *Fiedor J. N., Bostick W. D., Jarabek R. J., Farrell J.* // *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32. P. 1466–1473. DOI: 10.1021/es970385u.
- [33] *Yeo S., Baney R., Subhash G., Tulenko J.* // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 442. P. 245–252. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.003.
- [34] *Sunder S., Shoemith D. W., Bailey M. G. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 1981. Vol. 130. P. 163–179.