

ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Zn,Al И Mg,Al СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ ЦИТРАТ-ИОНАМИ, И ИХ МАГНИТНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

© 2020 г. Л. Н. Пузырная^а, Г. Н. Пшинко^{а,*}, Б. П. Яцик^а, В. Я. Зуб^б, А. А. Косоруков^а

^а Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, 03680, Киев, бульв. Акад. Вернадского, д. 42

^б Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, 01601, Киев, ул. Владимирская, д. 64

* e-mail: pshinko@ukr.net

Получена 19.04.2019; после доработки 03.07.2019; принята к публикации 04.07.2019

Описаны методы получения и фазовый состав Zn,Al и Mg,Al слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконкомпозитов. Показано, что обработка магнитных сорбентов ультразвуком приводит к упорядочению структуры межслоевых промежутков. Исследование сорбционного извлечения U(VI) указанными материалами показало, что типичные для природных вод катионы (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) практически не влияют на извлечение U(VI) из водных сред в отличие от HCO₃⁻-анионов и гумусовых кислот. Наиболее эффективное удаление U(VI) из водных сред наблюдается для цитратной формы Mg,Al-сорбента в широкой области pH 2.5–9.0.

Ключевые слова: очистка воды, сорбция, уран(VI), слоистый двойной гидроксид, цитрат-ион, наноконкомпозит, магнитная сепарация

DOI: 10.31857/S0033831120010062

В сегодняшних условиях мировой энергетический дефицит, спровоцированный всевозрастающими масштабами потребления электроэнергии и критическим уменьшением невозобновляемых ее источников, способствует устойчивому развитию ядерной энергетики. Однако деятельность в области ее промышленного использования сопряжена с высоким риском для экологической безопасности. Поэтому главным условием использования ядерной энергетики является обеспечение уменьшения влияния идентифицированных угроз окружающей среде.

Добыча и переработка минерального сырья, содержащего уран, являющийся важным элементом ядерной энергетики и военно-промышленного комплекса, привели к значительному ухудшению качества поверхностных и подземных вод как источников питьевого водоснабжения. Следует отметить, что шахтные воды еще долго остаются чрезвычайно опасными для окружающей среды

даже после полного закрытия ураноперерабатывающих предприятий [1], что обусловлено преимущественно анионными формами нахождения U(VI) в сточных и природных водах в виде карбонатных комплексов, не сорбирующихся минеральными и органоминеральными взвесями и донными осадками. Это существенно затрудняет его извлечение из водных сред катионообменниками и, соответственно, способствует повышению миграции в окружающей среде.

В последние годы среди методов извлечения U(VI) из вод широкое распространение получила сорбция за счет ее универсальности и доступного аппаратного оформления. Однако процесс отделения радиоактивно загрязненных сорбентов (шламов водоочистки) от водной среды является преимущественно сложным. Поэтому вызывают значительный интерес сорбционные материалы, обладающие магнитными свойствами, позволяющие легко, быстро и эффективно отделять твердую

фазу от жидкой с использованием магнитной сепарации [2–5].

Одними из наиболее перспективных являются магнитные наноконпозиты на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Предложено удаление U(VI) из водных растворов магнитным композиционным сорбентом на основе Ni,Al-СДГ [6]: максимальная сорбция U(VI) достигается при pH 6.0 и времени контакта фаз 180 мин. Однако при pH > 7.0 наблюдается резкое снижение адсорбционной способности данного материала, что обусловлено отрицательным зарядом поверхности сорбента и образованием анионных карбонатных комплексов уранила. Кроме того, широкое использование данного сорбента на практике ограничено достаточно сложным процессом его получения в несколько этапов, в том числе из-за применения гидротермального синтеза. Авторами работы [7] исследованы сорбционные свойства нитратной и цитратной форм магнитного Mg,Al-СДГ по отношению к U(VI) и показано, что наличие лиганда, способного к образованию хелатных комплексов с радионуклидом в межслоевом пространстве СДГ, увеличивает его сорбционную способность. В работах [8–13] показано, что интеркалированные карбоксилат-анионами, в том числе этилендиаминтетраацетат-, гексаметилендиаминтетраацетат-, диэтилентриаминпентаацетат-, малат-, тарtrat- и цитрат-анионами СДГ обладают высокой эффективностью к U(VI) и многим другим металлам-комплексообразователям благодаря их прочному связыванию с функциональными группами как реакционными центрами матрицы сорбентов.

Известно [14, 15], что цитрат-ионы (Cit) способны образовывать достаточно стабильные моно- и полиядерные комплексы с катионами многих элементов и обладают хелатирующим эффектом благодаря наличию гидроксильной и трех карбоксильных групп в их структуре. Кроме того, Cit-анионы являются экологически безопасными, что позволяет их применять в пищевой и фармацевтической промышленности, в процессах дезактивации; также они находятся в окружающей среде (растениях, корнях, листьях, природных водах, почвах) в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Композиты с магнитными свойствами на основе интеркалированных Cit-ионами СДГ позволяют уменьшить эксплуатационные затраты

на отделение отработанного сорбента (шлама) от водной фазы и повысить технологичность процессов сорбции, а также степень безопасности персонала при работе с радиоактивно загрязненными водными средами, что является актуальной задачей экологической безопасности.

Ранее авторами работы [8] методом ионного обмена получен магнитный Mg,Al-СДГ, интеркалированный Cit-анионами; авторы использовали нитратную форму указанного сорбента и защитную атмосферу (N₂). Установлено, что на магнитном Mg,Al-СДГ, содержащем Cit-анионы, достигаются большие величины сорбции U(VI) из водных растворов при pH 6.0 по сравнению с его магнитной нитратной формой, что преимущественно обусловлено образованием хелатного комплекса урана(VI) с органическим лигандом. Однако при pH > 6.0 адсорбционные способности магнитного Mg,Al-СДГ, интеркалированного Cit-анионами, снижаются, что, вероятно, связано с поверхностным зарядом сорбента и увеличением доли анионных форм U(VI). Следует отметить, что катионный и анионный состав матрицы СДГ, в том числе ее исходных форм, применяемых для синтеза, а также метод синтеза существенно влияют на заряд поверхности сорбента и количество активных сорбционных центров.

Основными методами получения СДГ, содержащих в межслоевом пространстве карбоксилат-анионы, являются метод соосаждения, ионного обмена и восстановления структуры гидроталькитоподобных материалов [16]. СДГ можно получить осаждением при постепенном добавлении смешанного раствора некоторых солей Me(II) и Me(III) к щелочному раствору карбоновых кислот при постоянном pH. Для предотвращения загрязнения получаемого продукта карбонат-анионами необходимо через реакционную смесь пропускать защитный газ. Продукты реакции также могут быть загрязнены анионами исходных солей металлов. Однако метод осаждения для получения СДГ, интеркалированных карбоксилат-анионами, применяется значительно чаще. Метод анионного обмена для получения СДГ с межслоевыми карбоксилат-анионами не используется из-за неполного обмена неорганических межслоевых анионов. После прогрева СДГ при 400–500°C образуется смешанный оксид, который при взаимодействии

с водой в присутствии карбоновых кислот переходит в СДГ с межслоевыми карбоксилатными анионами. Важными в способе восстановления структуры СДГ являются условия разложения исходного синтетического гидроталькита, которые могут привести к образованию нерастворимых продуктов, загрязнению полученных материалов (поглощению CO_2) и образованию плохо окристаллизованных СДГ.

Поэтому цель данной работы – исследование влияния природы катионов (Zn,Al и Mg,Al) бруситоподобных слоев СДГ, интеркалированных Cit-ионами, и их магнитных нанокомпозитов на сорбционное извлечение U(VI) из водных сред. Для получения данных сорбционных материалов нами использован предложенный авторами работы [17] простой метод, включающий растворение карбонатной формы Mg,Al- или Zn,Al-СДГ в карбоновых кислотах и последующее осаждение щелочными растворами данного материала. При этом не требуется защитная атмосфера, а получаемые продукты содержат в межслоевом пространстве только карбоксилат-анионы. Отсутствие посторонних анионов, по-видимому, обусловлено высокой концентрацией органических лигандов в реакционной смеси, а также тем, что при низких рН катионы, входящие в состав СДГ, связываются карбоксилат-анионами в комплексные соединения, а при повышении концентрации OH^- -ионов – разрушаются, и катионы металлов поглощаются образующимися слоями СДГ. Освобождающиеся при этом органические анионы заполняют межслоевую область образующихся структур и не позволяют таким образом другим содержащимся в растворе анионам входить в межслоевое пространство СДГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сорбцию U(VI) на образцах сорбентов Zn,Al-СДГ и Mg,Al-СДГ, интеркалированных Cit-ионами, состава $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}](\text{Cit}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Zn,Al-Cit) и $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}](\text{Cit}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Mg/Al-Cit) и магнитных нанокомпозитов на их основе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$ и $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit})$.

Получение магнитного носителя (наноматериала) Fe_3O_4 . Дисперсия магнетита получена осаждением растворов сульфатов Fe(II) и Fe(III) щелочью в защитной атмосфере азота. Для этого к

250 cm^3 дистиллированной воды без CO_2 , предварительно подкисленной 2 cm^3 концентрированной HCl, добавляли 13.9 г (0.05 моля) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 28.1 г (0.05 моля) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор добавляли со скоростью 4 $\text{cm}^3/\text{мин}$ в колбу емкостью 1 dm^3 с 400 cm^3 дистиллированной воды при перемешивании смеси магнитным стержнем в слабом токе азота. При этом поддерживали рН реакционной среды 10.0, добавляя по каплям 30%-ный раствор NaOH. Осадок Fe_3O_4 собирали Nd-магнитом и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} -ионы с раствором BaCl_2 . Суспензию Fe_3O_4 хранили до использования в виде дисперсии в 400 cm^3 воды в закрытой посуде.

Методика синтеза Mg,Al-Cit. Карбонатную форму Mg,Al-СДГ (Mg,Al-CO_3) получали при совместном осаждении 1 моль/ dm^3 хлоридов Mg(II) и Al(III), приготовленных из MgO и Al в HCl, из раствора NaOH, содержащего Na_2CO_3 , согласно методике [18].

Цитратную форму Mg,Al-СДГ (Mg,Al-Cit) получали при растворении Mg,Al-CO_3 в растворе лимонной кислоты с последующим осаждением щелочью [17]. К 400 cm^3 горячей воды (50°C), содержащей 20 г Mg,Al-CO_3 , постепенно добавляли 44.1 г (0.21 моль) лимонной кислоты при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения гидроталькита. Полученный прозрачный раствор прикапывали при перемешивании в слабом токе азота со скоростью 5 $\text{cm}^3/\text{мин}$ к 300 cm^3 раствора, содержащего 20 г NaOH (0.5 моль). Приготовленную таким образом смесь (рН 8.5–9.0) кипятили с обратным холодильником в течение 10 ч, затем осадок переносили на стеклянный фильтр № 4 и отмывали дистиллированной водой. Полученный продукт сушили при 60–70°C в течение 8–10 ч, определяли его состав и использовали его как в качестве сорбента, так и для получения композиционного магнитного сорбционного материала.

Получение магнитного нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$. Дисперсию Fe_3O_4 (5.6 г) в 200 cm^3 и суспензию Mg,Al-Cit (24.3 г) в 400 cm^3 дистиллированной воды обрабатывали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне УЗВ-28 (частота 40 кГц, мощность 100 Вт). Далее растворы объединяли, перемешивали с помощью магнитной мешалки

в течение 10 мин и вновь обрабатывали ультразвуком 30 мин. При этом образовывался медленно стареющий коллоид, выделявший около 5% воды в сутки. Не наблюдалось выделения осадка вблизи полюсов сильного Nd-магнита, что указывало на устойчивую структуру коллоида. В мощном гравитационном поле этот коллоид разрушается с образованием осадка, который выделяли центрифугированием. Осадок высушивали в сушильном шкафу при 70°C. Полученный магнитный сорбент содержал 18.79% Fe₃O₄.

Методика синтеза Zn,Al-Cit. Карбонатную форму Zn,Al-CO₃ с мольным соотношением Zn/Al, равным 2, использовали для получения Zn,Al-Cit. Образец Zn,Al-CO₃ был получен осаждением из растворов хлоридов Zn(II) и Al(III) при pH 9. Для этого предварительно готовили два раствора по 1 дм³: первый, содержащий 2 моля NaOH и 1 моль Na₂CO₃, и второй – ZnCl₂ (0.67 моля) и AlCl₃ (0.33 моля) с pH 2 (второй раствор был получен растворением точных навесок металлов Zn и Al в HCl в колбе с обратным холодильником для предотвращения потерь реагирующих веществ). С помощью перистальтического насоса оба раствора по двум параллельным линиям добавляли со скоростью 5 см³/мин в полипропиленовую емкость с 400 см³ дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. В процессе синтеза pH поддерживали в интервале 8–9, добавляя при необходимости HCl или NaOH. После смешивания растворов сосуд с реакционной смесью закрывали и выдерживали в течение 3 сут при 60–70°C в сушильном шкафу. После старения осадок отделяли на центрифуге и промывали дистиллированной водой до отрицательной пробы с раствором AgNO₃ и сушили при 60°C в течение суток.

Zn,Al-Cit получали при растворении Zn,Al-CO₃ в растворе лимонной кислоты с последующим осаждением щелочью [19]. К взвеси 26.05 г Zn,Al-CO₃ в 300 см³ теплой дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки постепенно добавляли 44.125 г сухой лимонной кислоты и перемешивали до образования прозрачного раствора (около 0.5 ч). Полученный раствор перистальтическим насосом со скоростью 7 см³/мин добавляли к 300 см³ раствора, содержащего 20 г NaOH; pH раствора после реакции составлял

9.2–9.5. Далее колбу закрывали пробкой и выдерживали при 60°C 24 ч; осадок отмывали дистиллированной водой на центрифуге и сушили при 60–70°C в течение ночи.

Получение магнитного нанокompозита Fe₃O₄/Zn,Al-Cit. Колбы, содержащие 24.3 г Zn,Al-Cit в 400 см³ воды и 5.8 г коллоидной взвеси Fe₃O₄ в 200 см³ воды, обрабатывали в течение 1 ч в ультразвуковой ванне (40 кГц, 100 Вт). Полученные взвеси смешивали 10 мин на магнитной мешалке и вновь подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Выделенный центрифугированием при 4500 об/мин осадок сушили при 60°C в течение 16 ч.

Идентификацию полученных продуктов синтеза проводили на основании данных химического анализа. Навеску 0.1000 г синтезированных сорбентов растворяли в 15–20 мл разбавленной (1 : 1) HCl, а далее добавляли дистиллированную бескарбонатную воду до объема пробы 100 см³. Количество Zn, Mg, Al и Fe определяли атомно-абсорбционным методом, а общего органического углерода для оценки содержания цитрат-ионов – хроматографическим методом [10]. Содержание OH⁻-ионов определяли исходя из нейтральности сорбента, а количество молекул кристаллизационной воды – по разнице общей массы сорбента и массы отдельных его компонентов. Установленные на основании результатов анализа по мольному содержанию Zn, Mg, Al, Fe, а также Cit-анионов формулы сорбентов [Me^(II)_{0.58}Me^(III)_{0.29}(OH)_{1.6}](Cit)_{0.145} · 1.16H₂O соответствуют следующему примерно целочисленному соотношению компонентов: Me^(II)/Me^(III) = 2; Me^(II)/Cit = 4; Me^(III)/Cit = 2, т.е. формулы синтезированных сорбентов имеют вид [Me^(II)₄Me^(III)₂(OH)₁₁](Cit) · 8H₂O, где Me^(II) – Zn, Mg, а Me^(III) – Al. Аналогично определены формулы для магнитных сорбентов: [Me^(II)_{0.417}Me^(III)_{0.208}(OH)_{1.15}](Cit)_{0.104} · 1.15H₂O · (Fe₃O₄)_{0.105} – [Me^(II)₄Me^(III)₂(OH)₁₁](Cit) · 8H₂O · Fe₃O₄.

Фазовый состав исследуемых сорбентов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Инфракрасные (ИК) спектры были получены с использованием спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin-Elmer) в области 4000–400 см⁻¹ (мето-

дика таблетирования прессованием при давлении 1700 кг/см² с KBr).

Для приготовления модельных водных растворов ионов U(VI), Na⁺, K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ и HCO₃⁻ использовали соответствующие соли: UO₂SO₄·3H₂O, NaCl, KCl, CaCl₂·6H₂O и NaHCO₃ квалификации х.ч., также применяли гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), выделенные из сапропелей Святошинских озер (Киев). Методом обратного потенциометрического титрования была определена сумма кислотных групп: для ГК – 9.5, для ФК – 12.0 мг-экв/г. Исследовали также сорбционное извлечение U(VI) из реальных водных сред – природной поверхностной и сточной шахтной вод, в которые дополнительно вводили 1×10⁻⁴ моль/дм³ U(VI), что позволяло надежно определять спектрофотометрически его концентрацию после сорбции. Состав природной подземной воды по макрокомпонентам следующий, мг/дм³ (мг-экв/дм³, цифры отмечены звездочкой): солесодержание 1820, общая жесткость 28*, Cl⁻ ≈ 280, SO₄²⁻ > 269, NO₃⁻ ≈ 470, Ca²⁺ ≈ 410, Mg²⁺ ≈ 90, Na⁺ ≈ 90, pH ≈ 6.9; сточной шахтной воды – солесодержание 1500, общая жесткость 12.95*, Cl⁻ ≈ 278, HCO₃⁻ ≈ 234.5, SO₄²⁻ > 467, Ca²⁺ ≈ 170, Mg²⁺ ≈ 53.4, Na⁺ ≈ 240, U_{природ} ≈ 0.85, pH ≈ 8. Образец природной подземной воды был использован в качестве примера реальной водной системы, содержащей типичные макрокомпоненты (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺), которые могут оказывать конкурирующее влияние на извлечение U(VI).

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании на аппарате АБУ-6С в течение 1 ч. Объем водной фазы составлял 50 см³, навеска сорбента – 0.025–0.300 г, исходная концентрация U(VI) в модельных растворах – 1×10⁻⁴ моль/дм³. Водную фазу после сорбции отделяли магнитной сепарацией и определяли в ней концентрацию U(VI) в сильноокислой среде (5–7 моль/дм³ HNO₃) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при λ = 656 нм [10]. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса в такой среде составляет 6.0×10⁴. Предел определения U(VI) 5 мкг; ошибка измерений ±5%.

Необходимые значения pH исходного раствора (pH₀) создавали введением растворов 0.1 моль/дм³

HNO₃ и NaOH. Значения pH₀ и pH раствора после сорбции (pH_p) измеряли с помощью иономера И-160 М со стеклянным электродом. Точность измерения ±0.01 pH (20°C).

Для определения значения pH точки нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) исследуемых СДГ использовали методику [20]: навеску сорбента 0.025 г смешивали с 25 см³ водного раствора с различным значением pH₀ (2.0–10.0) и непрерывно перемешивали в течение 24 ч. После этого проводили измерение значений pH_p. Значению pH_{ТНЗ} соответствовало плато на графике зависимости pH₀–pH_p.

Сорбционные свойства исследуемого материала оценивали величиной сорбции (*a_s*, мкмоль/г), и степенью извлечения (*R*, %), которые рассчитывали по формулам: $a_s = (C_0 - C_p)V/m$, $R = [(C_0 - C_p)/C_0] \times 100$, где *C₀*, *C_p* – исходная и равновесная концентрации U(VI) в водном растворе, мкмоль/дм³; *V* – объем водной фазы, дм³; *m* – навеска сорбента, г.

При исследовании кинетики сорбции применяли модели псевдопервого и псевдвторого порядков, предложенные авторами работы [21]. Графическая обработка интегральных кинетических кривых приведена в координатах log(*a_p* – *a_t*)–*t* и *t/a_t*–*t* (согласно линейным формам уравнений псевдопервого и псевдвторого порядков).

Кинетическая модель псевдопервого порядка основана на уравнении Лагергрена [21]

$$\log(a_p - a_t) = \lg a_p - k_1 t / 2.303, \quad (1)$$

где *k₁* – константа скорости реакции, мин⁻¹, *t* – время, мин, *a_p* и *a_t* – величины сорбции U(VI), достигнутые при равновесии и в момент времени *t*, ммоль/г.

Линеаризованная форма кинетического уравнения псевдвторого порядка [21]:

$$t/a_t = t/a_p + 1/(k_2 a_p^2), \quad (2)$$

где *k₂* – константа скорости реакции, мин⁻¹·г·ммоль⁻¹, *t* – время, мин, *a_p* и *a_t* – величины сорбции U(VI), достигнутые при равновесии и в момент времени *t*, ммоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования сорбентов. Порошковые рентгенограммы карбонатной, цитратной и магнитной форм Mg, Al-СДГ

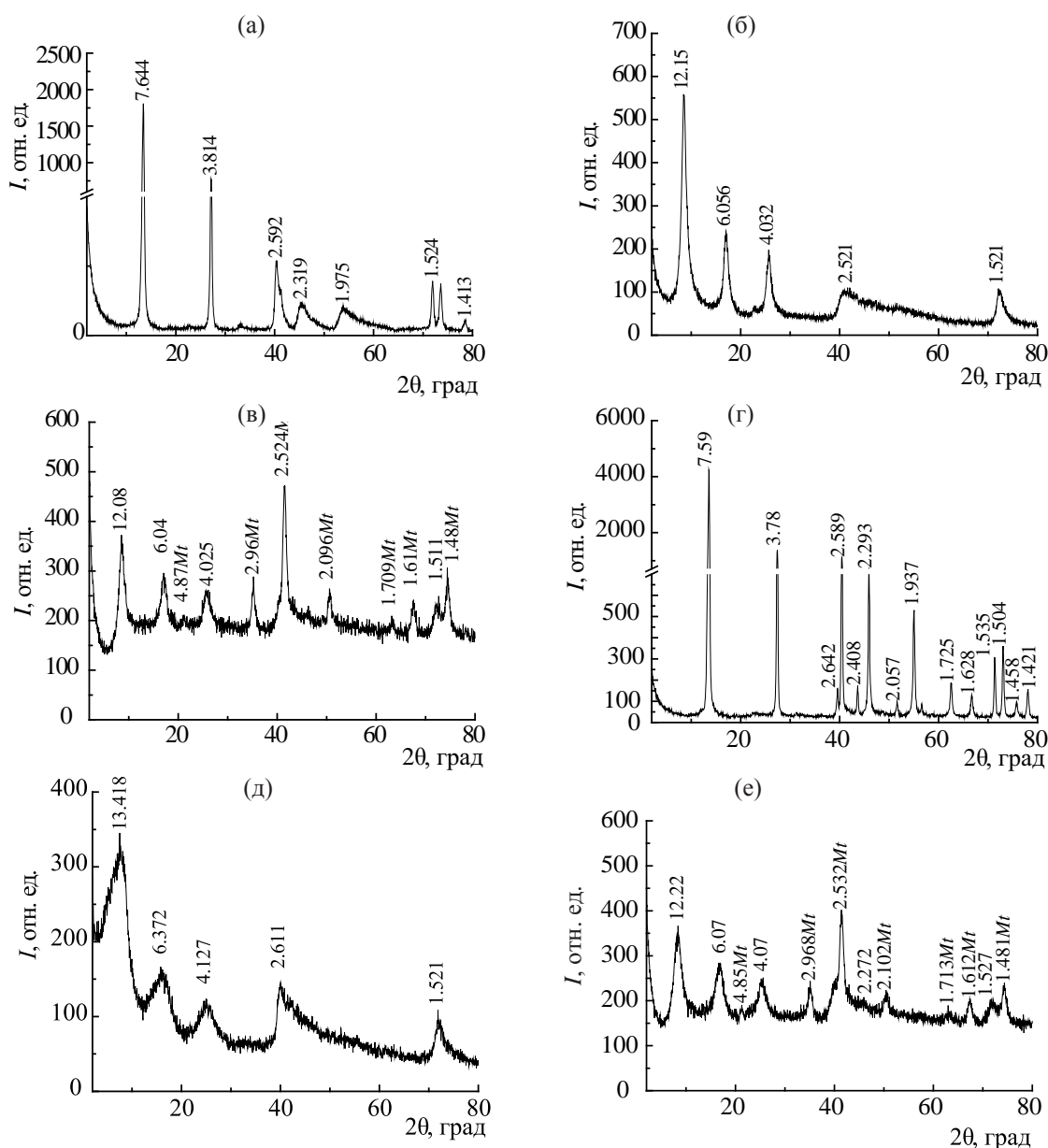


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы Mg,Al-CO₃ (а), Mg,Al-Cit (б), Fe₃O₄/Mg,Al-Cit (в), Zn,Al-CO₃ (г), Zn,Al-Cit (д) и Fe₃O₄/Zn,Al-Cit (е), где Mt –фаза магнетита.

(рис. 1а–в) и Zn,Al-СДГ (рис. 1г–е) показали, что после замещения карбонатных межслоевых ионов на цитратные наблюдаются смещения базальных рефлексов 7.64 и 3.814 Å (рис. 1а–в), 7.59 и 3.78 Å (рис. 1г–е) в сторону меньших углов двойного отражения. Базальные отражения для Mg,Al-СДГ увеличиваются до 12.15 и 6.06 Å за счет замещения карбонат-ионов более крупными цитрат-анионами. Наблюдаемые значения базальных отражений находятся в хорошем соответствии с данными

(11.8–12.2 Å), приведенными в литературе [22]. На порошковой рентгенограмме магнитного сорбционного материала Fe₃O₄/Mg,Al-Cit наблюдаются дифракционные линии только магнетита и цитратной формы СДГ – Mg,Al-Cit. Для Zn,Al-СДГ базальные отражения увеличиваются до 13.41 и 6.37 Å также за счет замещения CO₃²⁻-ионов более крупными Cit-анионами. Уменьшение интенсивности дифракционных отражений и увеличение ширины наблюдаемых дифракционных линий свя-

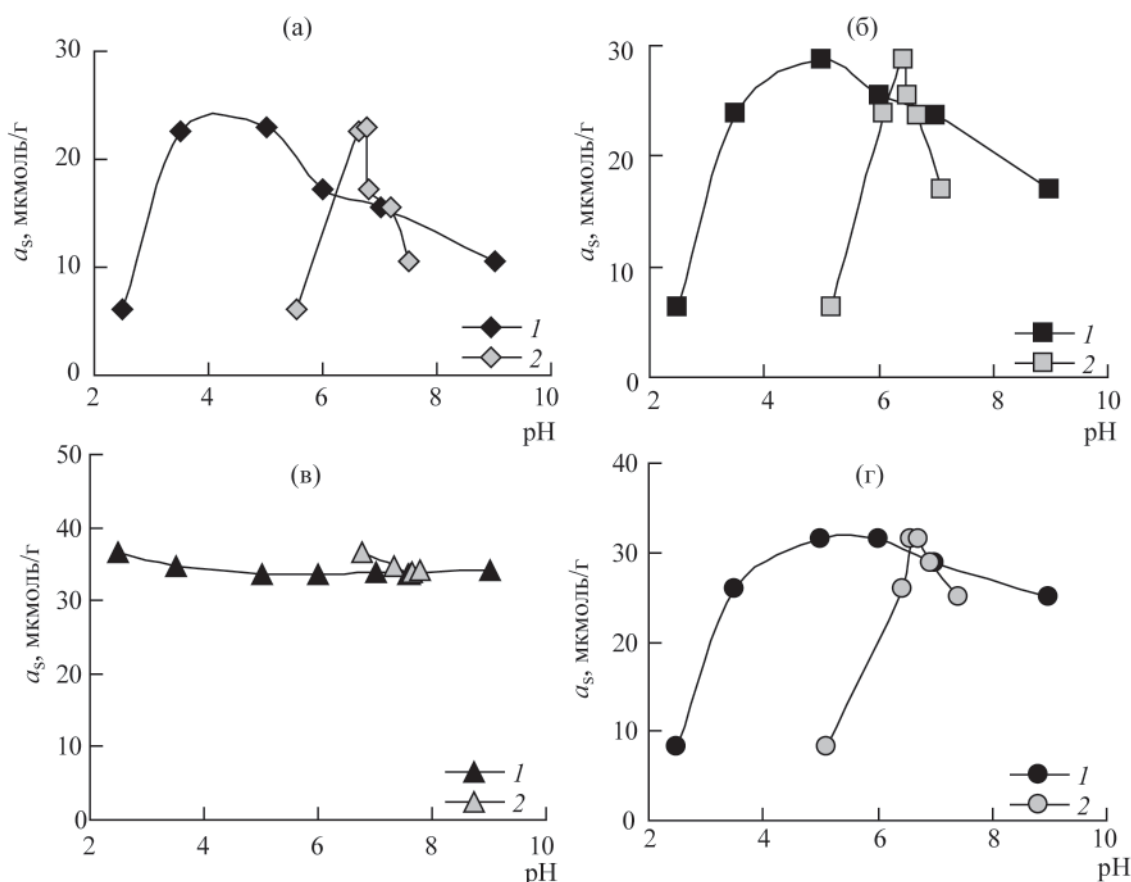


Рис. 2. Влияние pH на сорбцию U(VI) разными формами СДГ из водных растворов: а – Zn,Al-Cit, б – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit, в – Mg,Al-Cit, г – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit. $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0.100$ г, $t_{\text{сорб}} = 1$ ч. 1 – pH₀; 2 – pH_p.

заны с меньшими областями когерентного рассеяния и более дефектной структурой Zn,Al-СДГ после замещения карбонатных межслоевых анионов на цитратные. На дифрактограмме образца Fe₃O₄/Zn,Al-Cit наблюдаются дифракционные отражения Zn,Al-СДГ с межслоевыми цитрат-анионами (12.22, 6.07, 4.07 и 1.527 Å) и дифракционные линии магнетита. Следует отметить, что после ультразвуковой обработки дифракционные линии исследуемых СДГ стали более узкими и сместились в сторону больших углов двойного отражения, что, очевидно, привело к упорядочению структуры межслоевых промежутков. Гидроксильные группы поверхности Zn,Al- и Mg,Al-СДГ имеют потенциальную способность связывать ионы металлов, поэтому ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ могут закрепляться на поверхности образцов магнитных СДГ координационно, как показано авторами работы [5].

Влияние pH водного раствора на извлечение U(VI). Результаты исследования влияния pH на

извлечение U(VI) из водных растворов образцами Zn/Al- и Mg/Al-СДГ, интеркалированных Cit-ионами, а также их композитами с магнитными свойствами приведены на рис. 2. Как видно, сорбционная способность Zn,Al-Cit, Fe₃O₄/Zn,Al-Cit и Fe₃O₄/Mg,Al-Cit по отношению к U(VI) резко возрастает с увеличением pH₀, что подтверждает механизм его сорбции за счет образования в межслоевом пространстве сорбентов комплексных уранилцитратных соединений – [UO₂Cit]⁻ и [(UO₂)₂(Cit)₂]²⁻, которое характерно для этой области pH водного раствора, а также снижением частичного растворения СДГ и конкурирующего влияния H⁺-ионов с уранил-ионами. Приведенные формы существования являются доминирующими в области pH 3.5–7.0, что согласуется с данными потенциометрических и спектрофотометрических исследований авторов работы [15] (константы образования комплексов для [UO₂Cit]⁻ – $\log \beta = 3.16$ –

6.69, $[(UO_2)_2(Cit)_2]^{2-} - \log\beta = 15.25-19.26$) и подтверждается рассчитанными формами нахождения U(VI) в водном растворе в присутствии карбоксилат- и карбонат-ионов (рис. 3).

При $pH_0 \geq 6.0$ ($pH_{равн}$: Zn,Al-Cit ≥ 7.2 , Fe₃O₄/Zn,Al-Cit ≥ 7.1 , Mg,Al-Cit ≥ 7.6 , Fe₃O₄/Mg,Al-Cit ≥ 7.75) наблюдается снижение сорбции U(VI) на исследуемых материалах, что обусловлено появлением анионных форм U(VI) – $[UO_2(OH)_3]^-$, $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, образующихся при контакте исследуемого водного раствора с воздухом, содержащим CO₂ [23], конкурентным влиянием OH⁻-ионов и величиной $pH_{ТНЗ}$ сорбентов. Постепенное депротонирование функциональных групп сорбентов с увеличением pH водного раствора приводит к росту отрицательного заряда поверхности бруситоподобных слоев СДГ.

Таким образом, можно сделать вывод, что извлечение U(VI) исследуемыми формами СДГ осуществляется за счет внешнего комплексобразования с гидроксильными группами на поверхности бруситоподобных слоев, а в случае магнитных наноконкомпозитов – еще и частично доступными ферринольными группами магнетита. Кроме того, в результате связывания U(VI) с функциональными группами лиганда в межслоевом пространстве СДГ происходит образование хелатных соединений, что полностью коррелирует с данными авторов работы [11] и устойчивостью соответствующих комплексов (рис. 3). Также в кислой и слабокислой областях pH возможны изоморфные замещения UO_2^{2+} -ионов на Zn(II) или Mg(II) в составе СДГ, в нейтральной и щелочной – электростатиче-

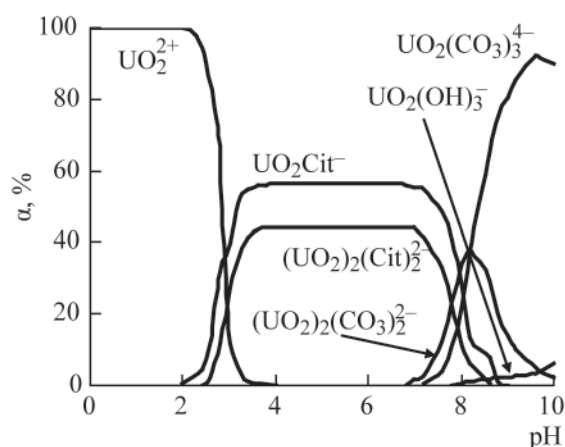


Рис. 3. Формы нахождения U(VI) в водном растворе в присутствии цитрат- и карбонат-анионов. $C_{U(VI)} = 1 \times 10^{-4}$, $c(Cit_3^-) = 1 \times 10^{-3}$, $c(CO_3^{2-}) = 1 \times 10^{-3}$ моль/дм³.

ское взаимодействие анионных форм U(VI) с положительно заряженной поверхностью СДГ.

Таким образом, сорбционная способность СДГ, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконкомпозитов по отношению к U(VI) predetermined, очевидно, внутренней диффузией U(VI), обусловленной физическими свойствами СДГ (размерами межслоевого пространства) и диффузионным расстоянием до интеркалированного $C_6H_5O_7^{3-}$ -иона, его ориентацией в межслоевом пространстве, т.е. доступностью функциональных групп, а также зарядом поверхности сорбентов. Как видно из рис. 4, для магнитных наноконкомпозитов на основе Zn,Al- и Mg,Al-СДГ характерны более низкие значения $pH_{ТНЗ}$ (Fe₃O₄/Zn,Al-Cit – 7.2, Fe₃O₄/Mg,Al-Cit – 7.9) по сравнению с исходными цитратными формами (Zn,Al-Cit – 7.7, Mg,Al-Cit – 8.1).

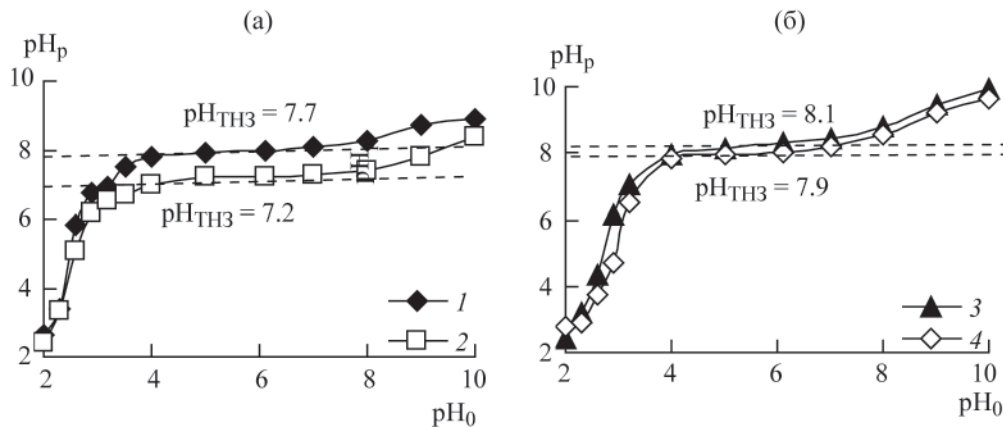


Рис. 4. Определение значения $pH_{ТНЗ}$ сорбентов: (а) 1 – Zn,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit, (б) 3 – Mg,Al-Cit, 4 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit.

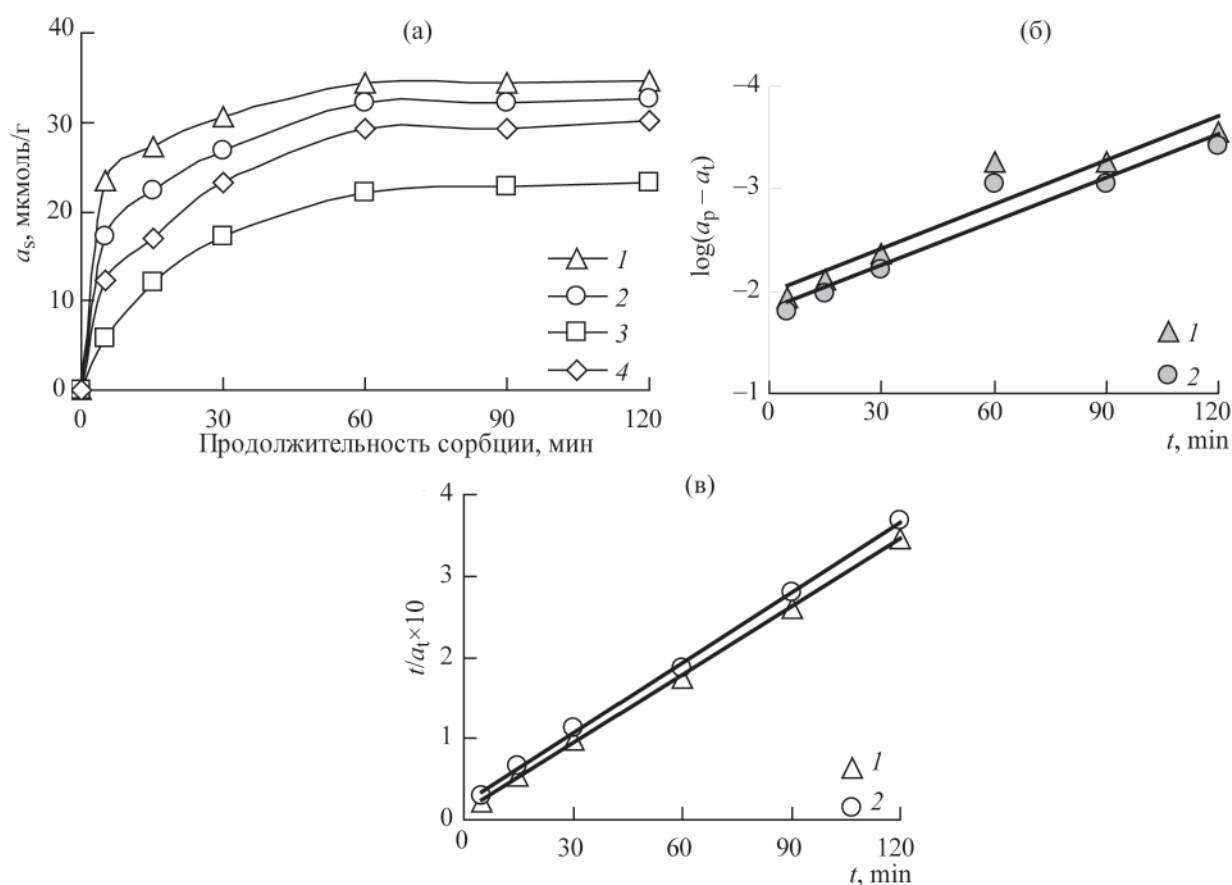


Рис. 5. Влияние продолжительности контакта твердой и жидкой фаз на извлечение U(VI) СДГ (1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit, 3 – Zn,Al-Cit, 4 – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit) (а) и модели кинетики псевдопервого (б) и псевдвторого порядка (в) сорбции на образцах Mg,Al-СДГ: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit. pH₀ 5,0, C_{U(VI)} = 1×10⁻⁴ моль/дм³, V/m = 500 см³/г.

Влияние продолжительности сорбции на извлечение U(VI). На рис. 5а показана зависимость степени извлечения U(VI) на Zn,Al- и Mg,Al-СДГ, интеркалированных цитрат-ионами, и их магнитных наноконкомпозитах от продолжительности контакта твердой и жидкой фаз при pH₀ 5,0, V/m = 500 см³/г. Видно, что основная часть U(VI) сорбируется уже в первые 30 мин и через 1 ч достигается максимальное извлечение, т.е. наблюдается сорбционное равновесие.

На примере образцов Mg,Al-Cit и Fe₃O₄/Mg,Al-Cit проведена обработка полученных данных согласно моделям кинетики сорбции псевдопервого и псевдвторого порядков, предложенных авторами работы [21]. Параметры кинетических моделей и коэффициенты линейной корреляции для данных форм СДГ представлены в табл. 1, 2. Как

видно (рис. 5б, в), сорбция U(VI) наиболее достоверно описывается моделью псевдвторого порядка во всем диапазоне продолжительности сорбции в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на преобладающий механизм извлечения U(VI) за счет хемосорбции [11]. Значения равновесной адсорбции, рассчитанные теоретически на основе модели псевдвторого порядка, хорошо согласуются с полученными экспериментально, а константы скорости реакции k_2 для образца Mg,Al-Cit (5,21 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹) выше, чем для Fe₃O₄/Mg,Al-Cit (3,32 мин⁻¹·г·ммоль⁻¹).

Изотермы сорбции U(VI). Получены изотермы сорбции U(VI) из водных растворов для СДГ, интеркалированных Cit-ионами, и их магнитных форм (рис. 6). Проведена их обработка в соответствии с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха

Таблица 1. Кинетические характеристики извлечения U(VI) из водного раствора СДГ для модели сорбции псевдопервого порядка при pH_0 5.0, $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$ см³/г

| Сорбент | Параметры модели псевдопервого порядка | | | |
|---|--|------------------------|------------------------|--------|
| | k_1 , мин ⁻¹ | a_p (эксп.), ммоль/г | a_p (теор.), ммоль/г | R^2 |
| Mg,Al-Cit | 0.015 | 0.035 | 0.011 | 0.9064 |
| Fe ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit | 0.014 | 0.032 | 0.015 | 0.9237 |

Таблица 2. Кинетические характеристики сорбции U(VI) из водного раствора СДГ для модели псевдвторого порядка при pH_0 5.0, $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$ см³/г

| Сорбент | Параметры модели псевдвторого порядка | | | |
|---|--|------------------------|------------------------|--------|
| | k_2 , мин ⁻¹ ·г·ммоль ⁻¹ | a_p (эксп.), ммоль/г | a_p (теор.), ммоль/г | R^2 |
| Mg,Al-Cit | 7.27 | 0.035 | 0.036 | 0.9995 |
| Fe ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit | 4.28 | 0.032 | 0.035 | 0.9986 |

(табл. 3). Как видно, для всех исследуемых сорбентов характерны достаточно высокие значения коэффициентов линейной корреляции. Коэффициент $1/n$ в уравнении Фрейндлиха находится в диапазоне от 0.185 для Zn,Al-Cit до 0.661 для Mg,Al-Cit, что свидетельствует о более однородной поверхности образца Mg,Al-Cit.

Значения предельной адсорбции U(VI), рассчитанные на основании уравнения Ленгмюра, составляют, мкмоль/г: Zn,Al-Cit – 70.9, Mg,Al-Cit – 250.0, Fe₃O₄/Zn,Al-Cit – 92.6, Fe₃O₄/Mg,Al-Cit – 97.1. Как видно, введение нанодисперсных оксидов железа в состав композиционных сорбентов приводит как к снижению сорбционной емкости для образца Fe₃O₄/Mg,Al-Cit в ≈ 2.5 раза, так и к увеличению количества извлекаемого U(VI) в 1.3 раза для образца Fe₃O₄/Zn,Al-Cit.

В ИК спектрах СДГ, интеркалированных Cit-ионами (рис. 7), наблюдаются две полосы поглощения при 1570 и 1400 см⁻¹, которые можно отнести соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям ионизированных COO⁻-групп. Отсутствие полосы поглощения в области около 1700 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии в составе сорбентов протонированных COOH-групп. Кроме того, в спектре этих сорбентов также отсутствуют полосы CO₃²⁻-ионов, которые наблюдаются в ИК спектрах карбонатной формы СДГ, что дополнительно подтверждает наличие только Cit-ионов в сорбенте. Полоса поглощения при 670 см⁻¹ относится к деформаци-

онным колебаниям COO⁻-группы. Интенсивная широкая полоса поглощения при 3440 см⁻¹ относится к валентным колебаниям межплоскостных молекул воды и гидроксильных групп сорбента. Деформационные колебания молекул воды замаскированы более интенсивной полосой поглощения при 1570 см⁻¹. Поскольку содержание U(VI) достаточно низкое, нельзя оценить образование его координационных соединений с Cit-ионами на основании полученных ИК спектров.

Влияние макрокомпонентов вод на извлечение U(VI). При исследовании влияния концентрации основных макрокомпонентов природных вод – катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ – на извлечение

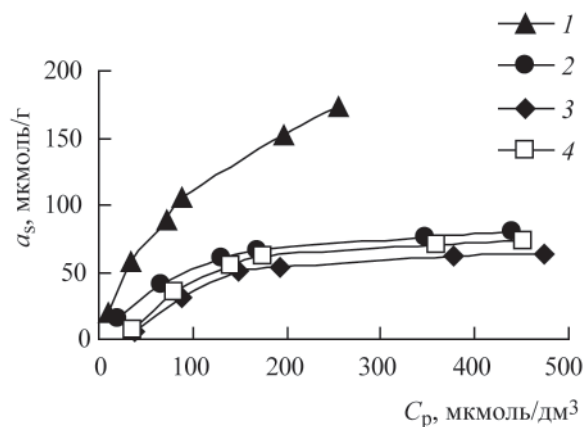
**Рис. 6.** Изотермы сорбции U(VI) из водных растворов (pH_0 5.0, $V/m = 500$ см³/г) на СДГ: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit, 3 – Zn,Al-Cit, 4 – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений сорбции U(VI) из водных растворов на исследуемых сорбентах при pH₀ 5.0, V/m = 500 см³/г

| Сорбент | По Фрейндлиху, $a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$ | | | По Ленгмюру, $a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$ | | |
|---|--|-------|--------------------|---|-----------------------|--------|
| | K_F | 1/n | R^2 ^a | K_L | a_∞ , мкмоль/г | R^2 |
| Zn,Al-Cit | 20.3 | 0.185 | 0.9932 | 0.017 | 70.9 | 0.9999 |
| Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-Cit | 17.5 | 0.237 | 0.9297 | 0.009 | 92.6 | 0.9853 |
| Mg,Al-Cit | 4.93 | 0.661 | 0.9823 | 0.008 | 250.0 | 0.9954 |
| Fe ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit | 3.93 | 0.524 | 0.9231 | 0.011 | 97.1 | 0.9966 |

^a R^2 – коэффициент линейной корреляции.

U(VI) исследуемыми сорбентами установлено, что указанные катионы не уменьшают сорбцию U(VI) в исследуемом водном растворе в широком диапазоне их концентраций (25–200 мг/дм³) (рис. 8). С ростом концентрации HCO₃⁻-анионов и гумусовых кислот (ГК и ФК) наблюдается постепенное снижение степени извлечения U(VI) в результате образования анионных карбонатных

([UO₂(CO₃)₂]²⁻, [(UO₂(CO₃)₃]⁴⁻), а также гумусовых комплексов U(VI) ([UO₂L]) [24]. Следует отметить, что для образца Mg,Al-Cit сорбционная способность по отношению к U(VI) в присутствии значительных количеств макрокомпонентов выше, чем для других форм исследуемых СДГ.

Влияние дозы сорбента на извлечение U(VI). Расход сорбционных материалов влияет на эконо-

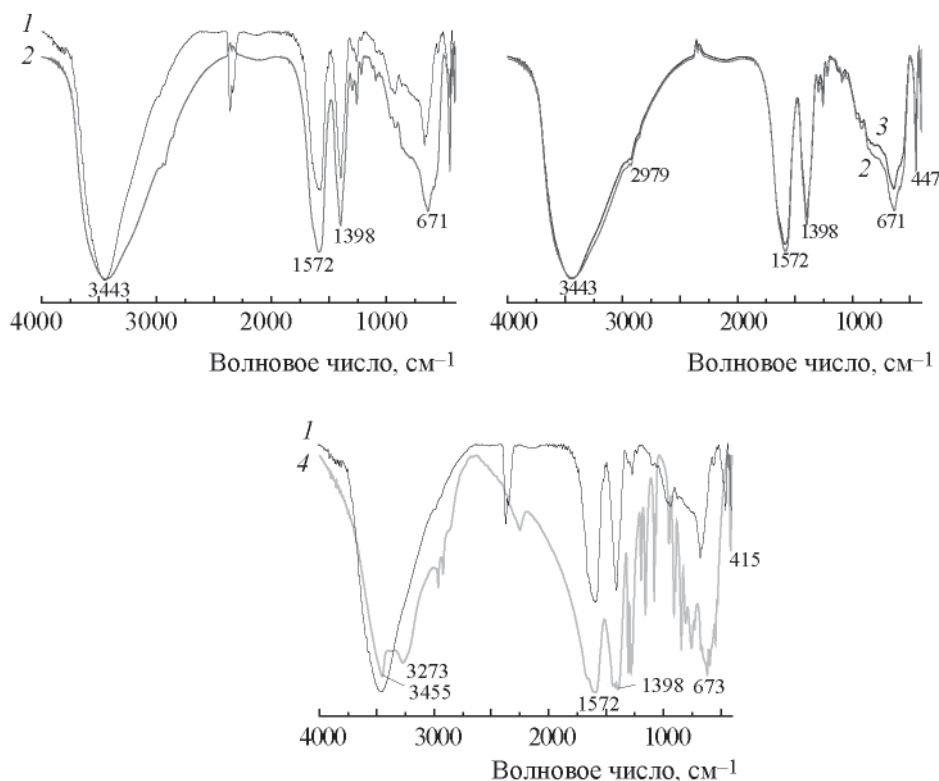


Рис. 7. ИК спектры образцов: 1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit, 3 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit после сорбции U(VI), 4 – лимонная кислота.

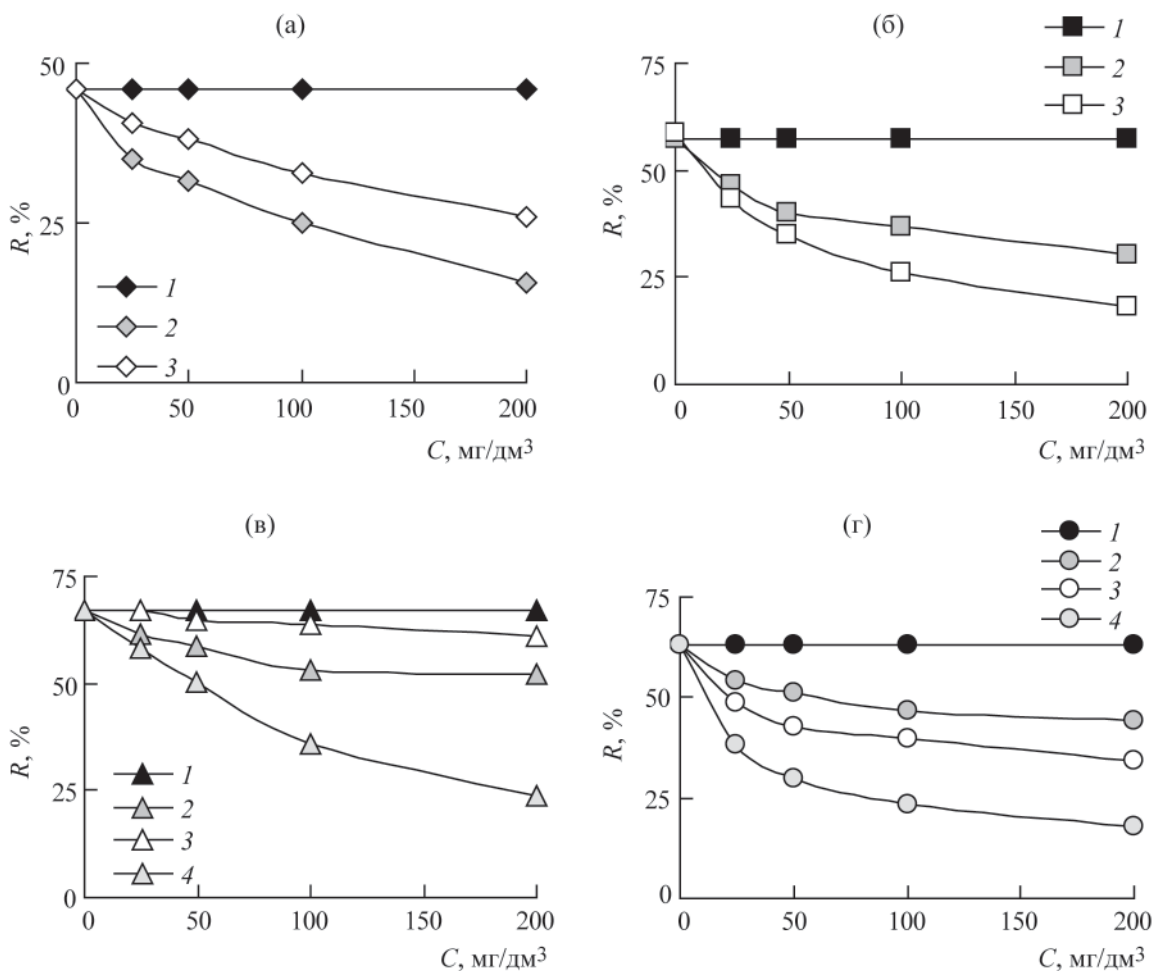


Рис. 8. Влияние неорганических и органических компонентов природных вод на извлечение U(VI) СДГ: а – Zn,Al-Cit, б – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$, в – Mg,Al-Cit, г – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$. $C_{\text{U(VI)}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH}_0 = 5.0$, $V/m = 500$ см³/г, $t_{\text{сорб}} = 1$ ч. 1 – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; 2 – HCO_3^- ; 3 – фульвокислоты; 4 – гуминовые кислоты.

мическую и экологическую целесообразность их применения при дезактивации водных сред. Для оценки эффективности исследуемых сорбентов на примере образцов Mg,Al-Cit и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ нами рассмотрена возможность очистки реальных водных сред – природной поверхностной ($\text{pH}_0 \approx 6.9$) и сточной шахтной ($\text{pH}_0 \approx 8.0$) вод составов, приведенных выше. Определена степень извлечения U(VI) при дозах материалов 1 и 6 г/дм³ и продолжительности сорбции 1 ч (табл. 4). Как видно, максимальное поглощение U(VI) из природной подземной воды (95.1%) наблюдается для Mg,Al-Cit при 6 г/дм³. Применение Mg,Al-Cit и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ в количестве 6 г/дм³ для извлечения U(VI) из сточной шахтной воды позволяет достигать 77.8 и 53.3%, соответственно, что зна-

Таблица 4. Влияние дозы исследуемых сорбентов на степень извлечения U(VI) из реальных водных сред

| Сорбент | Доза сорбента, г/дм ³ | Образец воды | R, % |
|--|----------------------------------|--------------|------|
| Mg,Al-Cit | 1 | Природная | 47.8 |
| | 6 | | 95.1 |
| | 1 | Шахтная | 32.5 |
| | 6 | | 77.8 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ | 1 | Природная | 36.7 |
| | 6 | | 69.2 |
| | 1 | Шахтная | 20.8 |
| | 6 | | 53.3 |
| Природный алюмосиликат [37] | 1 | Шахтная | 1.9 |
| | 5 | | 8.4 |

чительно выше, чем при использовании природного алюмосиликата (монтмориллонита) (1.9% при дозе 5 г/дм³) [25].

На основании полученных данных можно заключить, что, учитывая доступность синтеза исследованных сорбционных материалов на основе цитратных форм Zn,Al- и Mg,Al-СДГ и их магнитных нанокмозитов методом соосаждения, экологическую безопасность и эффективность, а также возможность полной автоматизации технологического процесса за счет применения магнитной сепарации (для магнитных форм), использование данных сорбентов в отличие от традиционных (ионообменных смол, природных алюмосиликатов) является перспективным для дезактивации от U(VI) больших объемов радиоактивно загрязненных вод даже при высоком содержании ионов щелочных и щелочноземельных металлов (до 200 мг/дм³).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cánovas C.R., Olías M., Nieto J.M. et al. // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 373. P. 363.
2. Fan F.L., Qin Z., Bai J. et al. // *J. Environ. Radioact.* 2012. Vol. 106. P. 40.
3. Qiao W, Bai H., Tang T. et al. // *Colloids Surf. A.* 2019. Vol. 577. P. 118.
4. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пишико Г.Н. и др. // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 3. С. 245–249.
5. Shou J., Jiang C., Wang F. et al. // *J. Mol. Liq.* 2015. Vol. 207. P. 216.
6. Koilraj P., Sasaki K. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, N 1. P. 984.
7. Zhang X., Wang J., Li R. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 10152.
8. Zhang X., Ji L., Wang J. et al. // *Colloids Surf. A.* 2012. Vol. 414. P.220.
9. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. // *Colloids Surf. A.* 2010. Vol. 355. P. 172.
10. Пишико Г.Н., Косоруков А.А. Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 3. С. 257.
11. Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. // *J. Water Chem. Technol.* 2013. Vol. 35, N 3. P. 104.
12. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Гредина И.В., Музина Л.В. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 6. С. 553.
13. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Румер И.А. и др. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 5. С. 427.
14. Apelblat A. *Citric Acid.* Heidelberg: Springer, 2014. 357 p.
15. Berto S., Crea F., Daniele P.G. et al. // *Radiochim. Acta.* 2012. Vol. 100. P. 13.
16. Carlino S. // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 98. P. 73.
17. Zhang J., Zhang F., Ren L. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 85, N 1. P. 207.
18. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S. // *J. Catal.* 1986. Vol. 101. P. 352.
19. Tronto J., Crepaldi E.L., Pavan P.C. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. Vol. 356. P. 227.
20. Li R., Wang J.J., Zhou B. et al. // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 559. P. 121.
21. Ho Y.S., McKay G. // *Water Res.* 2000. Vol. 34, N 3. P. 735–742.
22. Tronto J., Reis M.J.D., Silverio F. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65. P. 475–480.
23. Kobets S.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N. // *J. Water Chem. Technol.* 2012. Vol. 34, N 6. P. 277.
24. Pshinko G.N. // *J. Water Chem. Technol.* 2009. Vol. 31, N 3. P. 163.
25. Пишико Г.Н., Пузырная Л.Н., Косоруков А.А., Гончарук В.В. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 3. С. 247.