

## ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ В СИСТЕМЕ U(VI) – СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ЭДТА

**В.В. Гончарук, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев

Поступила 13. 09. 2011 г.

*Изучены процессы сорбции – десорбции в системе U(VI) – слоистый двойной гидроксид, интеркалированный ЭДТА при значении рН 7,5, характерном для природных и сточных вод. Приведены кинетика сорбции U(VI) и ее интерпретация в виде модели реакции псевдвторого порядка, обеспечивающей наиболее высокий коэффициент корреляции ( $R^2=0,9999$ ). В широком интервале V/t происходит эффективное извлечение из воды U(VI), что позволяет очищать промышленные сточные воды в больших объемах.*

**Ключевые слова:** десорбция, сорбция, слоистые двойные гидроксиды, уран, ЭДТА.

**Введение.** На сегодняшний день ядерная энергетика остается потенциально опасной отраслью индустрии, несмотря на то, что уровень безопасности атомных реакторов стал на порядок более высоким, чем у атомных реакторов РБМК 80-х годов. Основным экологическим приоритетом по-прежнему остаются проблемы защиты и реабилитации объектов окружающей среды от радиоактивного загрязнения. Предприятия атомной промышленности должны быть обеспечены надежными технологиями защиты окружающей среды от радионуклидов, особенно при работе ураноперерабатывающих комбинатов и АЭС. Поэтому значительный интерес представляют экспериментальные исследования, направленные на поиск новых эффективных сорбционных материалов, которые бы обеспечивали очистку радиоактивно загрязненных вод сложного состава и разнообразных форм самих радионуклидов.

Одним из наиболее сложных элементов при извлечении из объектов окружающей среды является U(VI), специфическая особенность которого – высокая миграционная способность, обусловленная образованием растворимых анионных карбонатных, фульватных и других комплексов [1, 2]. Поэтому методы дезактивации больших объемов очистки воды, такие, как сорбционные (с использованием природных ка-

тионообменников) и коагуляционные (особенно при наличии анионных форм радионуклидов), являются малоэффективными. В этих случаях применяют селективные синтетические сорбенты, преимущественно неорганические, которые должны иметь еще и достаточно высокую радиационную стойкость.

Ранее нами показано [3], что слоистый двойной гидроксид (СДГ), интеркалированный ЭДТА, –  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot ЭДТА \cdot 8H_2O$  (ZnAl – ЭДТА) – один из наиболее эффективных и недорогих синтетических сорбентов для извлечения катионных и, что особенно важно, анионных форм U(VI) в широком диапазоне pH из вод с разным солесодержанием и наличием достаточно высоких концентраций гидрокарбонат- и карбонат-ионов, характерных для шахтных вод ураноперерабатывающей промышленности.

Цель данной работы – изучение процессов сорбции – десорбции U(VI) на слоистом двойном гидроксиде, интеркалированном ЭДТА, что позволяет оценивать прочность связывания урана с сорбентом, а также повторно использовать последний для извлечения урана из водных сред и его концентрирования.

**Методика эксперимента.** В работе применяли  $UO_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$  ("х.ч."). Исходные растворы ЭДТА готовили из соответствующего фиксанала. Ионную силу растворов ( $I$ ) для сорбционно-десорбционных экспериментов создавали с помощью раствора  $NaClO_4$  ("х.ч.").

Исследования проводили с сорбентом ZnAl – ЭДТА на основе СДГ, синтез и рентгенографическая характеристика которого приведены в [3].

Для изучения процессов десорбции образцы указанного сорбента "загрязняли" U(VI) путем сорбции его при pH суспензии  $\approx 5$  (величины сорбции максимальны в диапазоне pH<sub>0</sub> от  $\approx 4$  до  $\geq 10$ ) [3]. Экспериментально установлено, что содержание сорбированного U(VI) составляет 3,57 мг на 1 г сорбента (15 мкмоль U(VI) на 1 г сорбента).

Сорбцию и десорбцию проводили с использованием модельных растворов U(VI) и сорбента ZnAl – ЭДТА, содержащего уран, в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 25 – 50 см<sup>3</sup>, навеска сорбента – 0,050 – 0,100 г, концентрация U(VI) в сорбционных экспериментах –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и измеряли в ней равновесную концентрацию U(VI).

Величину сорбции металлов ( $a_s$ , мкмоль/г), коэффициент распределения ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г), степень очистки (CO, %) и остаточное содержание урана в образцах ( $a/a_0$ , %) рассчитывали следующим образом:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m};$$

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m};$$

$$CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100;$$

$$a / a_0 = \left( 1 - \frac{C_p \cdot V}{m \cdot a_0} \right) \cdot 100,$$

где  $C_0, C_p$  – исходные и равновесные концентрации U(VI), мкмоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объём водной фазы: при расчете  $a_s$  в дм<sup>3</sup> и  $K_d$  в см<sup>3</sup>;  $m$  – навеска минерала, г;  $a_0$  – исходное содержание U(VI) в образце;  $a$  – то же после десорбции, мг/г или мкмоль/г.

Для объяснения закономерностей сорбции использовали модели кинетики реакций псевдопервого и псевдвторого порядка, предложенные в [4, 5]. Модель псевдопервого порядка выражается уравнением

$$\frac{da}{dt} = k_1(a_p - a_t). \quad (1)$$

После интегрирования имеем:

$$\log(a_p - a_t) = \log a_t - \frac{k_1}{2,303} t, \quad (2)$$

где  $t$  – время, мин;  $a_p$  – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г;  $a_t$  – сорбционная емкость (за время  $t$ ), ммоль/г;  $k_1$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>.

Модель псевдвторого порядка выражается уравнением

$$\frac{da}{dt} = k_2(a_p - a_t)^2. \quad (3)$$

После интегрирования имеем:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{a_p} t + \frac{1}{k_2 a_p^2}, \quad (4)$$

где  $k_2$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>·г·ммоль<sup>-1</sup>.

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 порядка).

Концентрацию U(VI) определяли спектрофотометрически на приборе КФК-3-01 в видимой области спектра ( $\lambda = 656$  нм, толщина кювет  $l = 2 - 10$  см, аликвота –  $3,5 \cdot 10$  см<sup>3</sup>, большую длину кювет и аликвоту ис-

пользовали при невысокой концентрации U(VI) для достижения оптической плотности не ниже 0,05) с помощью арсеназо III в сильноокислой среде (5 – 7 М HNO<sub>3</sub>) при концентрации урана > 500 мкг/дм<sup>3</sup> ( $\approx 2$  мкмоль/дм<sup>3</sup>) [6]. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса в такой среде составляет  $6 \cdot 10^4$ . Предел определения U(VI) в пробе по этой методике – 10 мкг, ошибка измерения –  $\pm 5\%$ . При исходной концентрации урана  $\leq 20$  мкмоль/дм<sup>3</sup> была использована методика, описанная в [7], которая предусматривает предварительную экстракцию урана раствором трибутилфосфата (ТБФ) в толуоле (контроль осуществляли с помощью метода добавок) [6].

**Результаты и их обсуждение.** *Кинетика сорбции.* В табл. 1 представлены величины констант уравнений моделей псевдопервого и псевдодвухго порядка. Обработка кинетических данных показала, что исследуемый процесс сорбции U(VI) на ZnAl – ЭДТА не соответствует модели псевдопервого порядка, поскольку коэффициент корреляции имеет низкое значение ( $R^2 = 0,7669$ ).

Таблица 1. Значения кинетических констант для U(VI) на сорбенте ZnAl–ЭДТА

Параметр	Модель псевдопервого порядка	Модель псевдодвухго порядка
$R^2$	0,7669	0,9999
k	0,0478 мин <sup>-1</sup>	0,0014 мин <sup>-1</sup> ·г·ммоль <sup>-1</sup>
$a_p$ (эксп.)	0,098 ммоль/г	0,098 ммоль/г
$a_p$ (теор.)	0,0364 ммоль/г	0,0986 ммоль/г

Модель псевдодвухго порядка наиболее точно ( $R^2 = 0,9999$ ) описывает кинетику сорбции U(VI) на СДГ, интеркалированном ЭДТА; лимитирующей стадией данного процесса может быть химическое связывание комплексообразующего лиганда – ЭДТА и сорбата.

На рис. 1 приведена кинетика сорбции U(VI) на ZnAl–ЭДТА. Как видно из рис. 1, а, сорбция U(VI) достигает максимальных величин уже в первые 10–15 мин. Это свидетельствует о высокой селективности комплексообразующего сорбента, что позволяет использовать его в динамическом режиме очистки. Модель псевдодвухго порядка (см. рис. 1, б) имеет прямолинейный вид, что указывает на протекание сорбции U(VI) на ZnAl–ЭДТА в одну стадию.

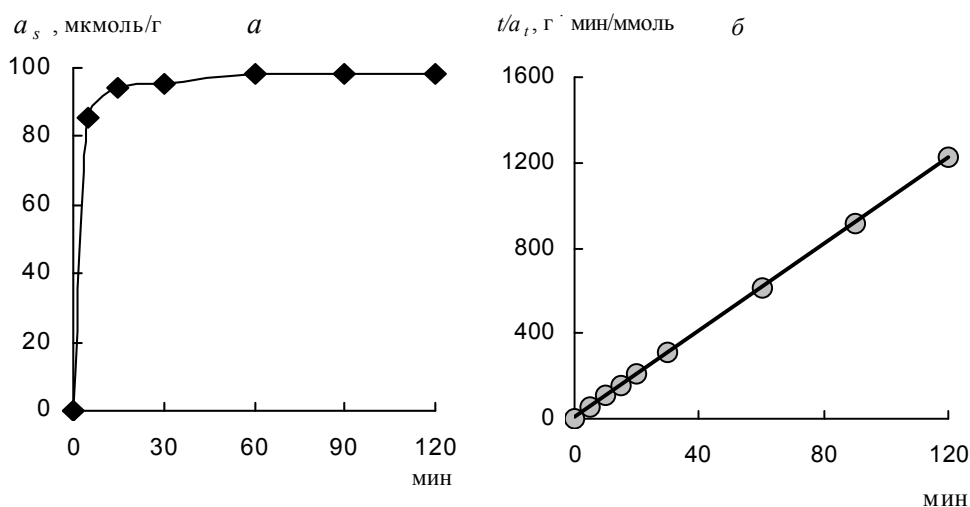


Рис. 1. Кинетика сорбции  $U(VI)$  на  $ZnAl-EDTA$  (а) и то же в координатах уравнения реакции псевдвторого порядка (б).  $m_{\text{навески}} = 0,050 \text{ г}$ ;  $V = 50 \text{ см}^3$ ;  $pH = 7,5$ ;  $I = 0,01 \text{ M}$  ( $NaClO_4$ ).

Влияние соотношения  $V/m$ . На рис. 2 показана эффективность извлечения  $U(VI)$  сорбентом  $ZnAl-EDTA$  из водного раствора при различном соотношении  $V/m$ . Увеличение соотношения  $V/m$  практически не влияет на степень очистки водного раствора от  $U(VI)$ .

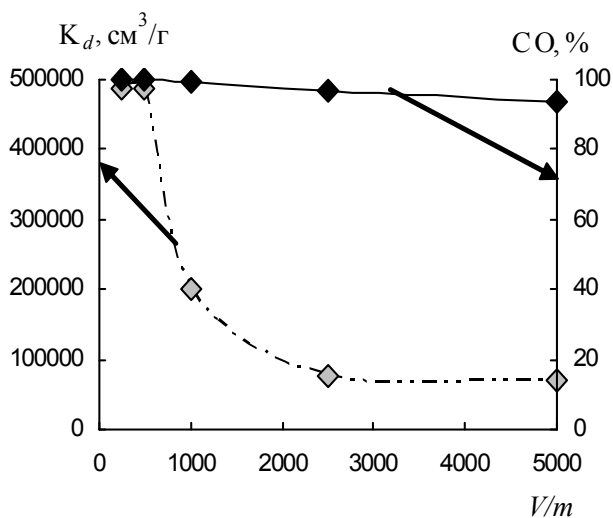


Рис. 2. Влияние соотношения  $V/m$  на степень извлечения  $U(VI)$  из водного раствора сорбентом  $ZnAl-EDTA$ .  $m_{\text{навески}} = 0,100 \text{ г}$ ;  $pH = 7,5$ ;  $C_{U(VI)} = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $I = 0,01 \text{ M}$  ( $NaClO_4$ ). ( $CO$  – степень очистки.)

Это свидетельствует о высокой сорбционной емкости и селективности ZnAl – ЭДТА, что подтверждается значениями коэффициентов распределения (см. рис. 2) и обуславливает возможность его использования для концентрирования U(VI) из водных растворов. Лишь при  $V/m \geq 2500 \text{ см}^3/\text{г}$  наблюдается незначительное снижение степени очистки (до 97 – 93%).

*Десорбция U(VI) дистиллированной водой при разных значениях pH.* Как видно из рис. 3, в сильноокислой области pH (0,3÷1,3) происходит практически полная десорбция U(VI), что обусловлено как разрушением в этом интервале pH самого сорбента ZnAl – ЭДТА, так и комплексов урана с ЭДТА: при pH 1,6, например, вымывается до 90% U(VI), а в области pH 2÷6 он практически не десорбируется. Это указывает на высокую прочность его комплексов с находящимся в межслоевом пространстве ЭДТА в виде анионных форм  $\text{UO}_2\text{HL}^-$  и  $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-}$  (рис. 4). Следует отметить, что доля урана, связанного с лигандом в комплексные соединения, зависит не только от их прочности, но и от концентрации самого лиганда в системе.

Таким образом, учитывая невысокую стоимость исходных компонентов сорбента и его эффективность для извлечения урана из сточных карбонатных вод, сорбент ZnAl – ЭДТА можно рекомендовать для очистки больших объемов вод. СДГ, интеркалированный ЭДТА, может использоваться в аналитической химии для концентрирования и последующего определения U(VI). Однако разрушение сорбента в сильноокислой области pH при десорбции радионуклида не позволяет многократно использовать его в процессах дезактивации.

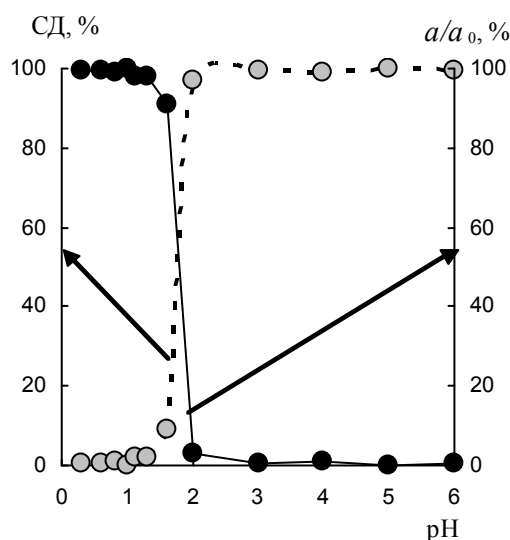


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания U(VI) на поверхности ZnAl – ЭДТА от pH при его десорбции водным раствором с различным значением pH.  $a_0 = 3,57 \text{ мг U(VI)/г}$ ;  $V_{p-pa} = 25 \text{ см}^3$ ;  $m_{навески} = 0,100 \text{ г}$ . (СД – степень десорбции.)

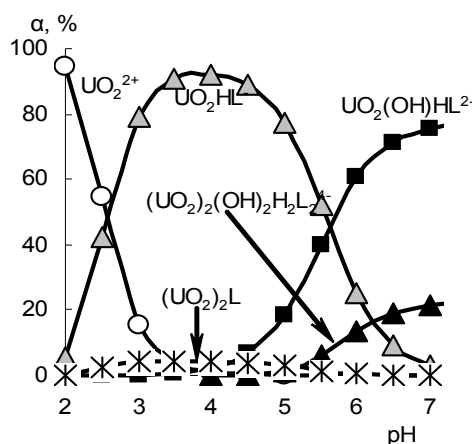


Рис. 4. Распределение форм нахождения  $U(VI)$  в зависимости от  $pH$  раствора в присутствии ЭДТА ( $L$ ).  $C_L = 5 \cdot 10^{-4} M$ .

Влияние ЭДТА на сорбцию – десорбцию  $U(VI)$ . Известно, что для  $U(VI)$  характерна высокая склонность к комплексообразованию с лигандами техногенного происхождения, в том числе с ЭДТА. Поэтому было исследовано влияние концентрации данного реагента в растворе на величину сорбции  $U(VI)$  слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ЭДТА. Как видно из рис. 5, при соотношении концентраций  $\lg(C_{ЭДТА}/C_{U(VI)})$  от 0 до 1 наблюдается незначительное снижение сорбции урана на исследуемом сорбенте. Повышение концентрации ЭДТА приводит к резкому снижению сорбции, а при  $\lg(C_{ЭДТА}/C_{U(VI)}) \approx 1,7$  начинается частичное растворение сорбента, по-видимому, за счет образования комплексонов с компонентами сорбента  $Zn(II)$  и  $Al(III)$ .

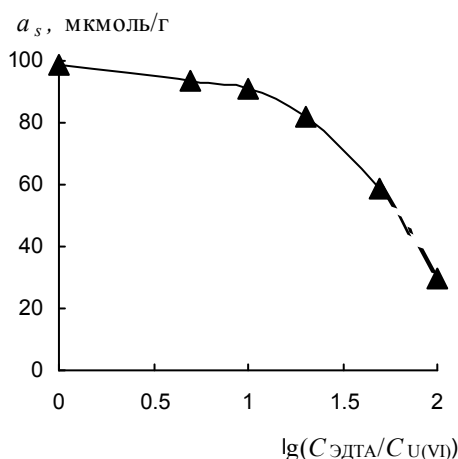


Рис. 5. Влияние концентрации ЭДТА на извлечение  $U(VI)$  сорбентом  $ZnAl-ЭДТА$ .  $V_{p-ра} = 50 \text{ см}^3$ ;  $m_{навески} = 0,050 \text{ г}$ ;  $pH 7,5$ ;  $C_{U(VI)} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $I = 0,01M (NaClO_4)$ . (Штриховые участки кривой соответствуют области частичного растворения сорбента.)

Исследование десорбции U(VI) растворами ЭДТА с различной концентрацией при pH 7,5 (рис. 6) показало, что уран не десорбируется с поверхности интеркалированного ЭДТА сорбента до концентрации  $\lg C_{\text{ЭДТА}} = -2,3$  (0,005 М), и это еще раз подтверждает, что ЭДТА прочно удерживает его в межслоевом пространстве СДГ. При дальнейшем повышении концентрации ЭДТА в растворе до  $0,01 \div 0,1$  М (на графике  $\lg C_{\text{ЭДТА}} = -(2 \div 1)$ ) происходит вымывание урана с поверхности ZnAl – ЭДТА (степень десорбции составляет 10 – 20%), что обусловлено частичным растворением сорбента.

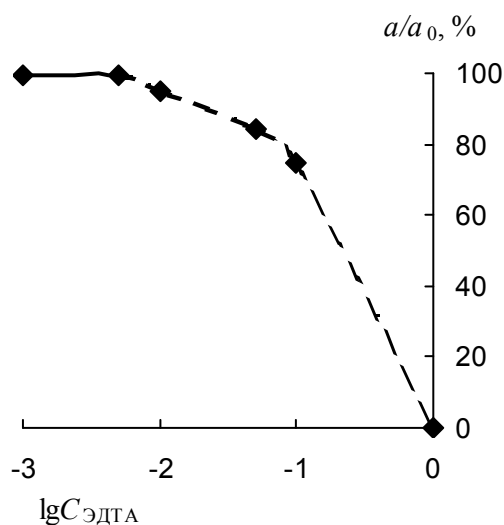


Рис. 6. Десорбция U(VI) растворами ЭДТА с сорбента ZnAl – ЭДТА.  $a_0 = 3,57$  мг U(VI)/г;  $V_{\text{р-ра}} = 25$  см<sup>3</sup>;  $m_{\text{навески}} = 0,100$  г; pH 7,5. (Штриховые участки кривой соответствуют области частичного растворения сорбента.)

*Концентрирование U(VI) из шахтных вод.* В начальной области изотермы уран практически полностью поглощается поверхностью сорбента до его концентрации в растворе  $\approx 450$  мкмоль/дм<sup>3</sup>; далее в интервале концентраций урана ( $450 \div 600$  мкмоль/дм<sup>3</sup>) наблюдается предельное насыщение поверхности ZnAl – ЭДТА по механизму комплексообразования (рис. 7, табл. 2).

При более высоких ( $> 600$  мкмоль/дм<sup>3</sup>) концентрациях урана в исходном растворе коэффициенты распределения уменьшаются и остаются примерно постоянными до появления второго подъема сорбции, обусловленного, по-видимому, его химическим осаждением в виде полимерных гидроксоформ, что согласуется с данными [1].

Учитывая высокую селективность ZnAl – ЭДТА по отношению к U(VI), была исследована возможность использования сорбента для предварительного концентрирования урана из водных сред с концентрацией 10 – 100 мкг/дм<sup>3</sup>. Последующей десорбцией урана подкисленным раство-



ром до  $pH \approx 1,3$  можно проводить его определение без отделения макрокомпонентов сорбента по методике [6].

Таблица 2. Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ ) U(VI) на сорбенте ZnAl – ЭДТА от величины концентрации урана в растворе ( $pH_0 7,5$ ;  $I = 0,01M (NaClO_4)$ ;  $m_{навески} = 0,100 г$ ;  $V_{p-ра} = 50 см^3$ )

$C_{U(VI)},$ мкмоль/дм <sup>3</sup>	50	100	300	450	550	600	750	900
$K_d, см^3/г$	480000	249000	129650	97650	10560	3440	3070	3005

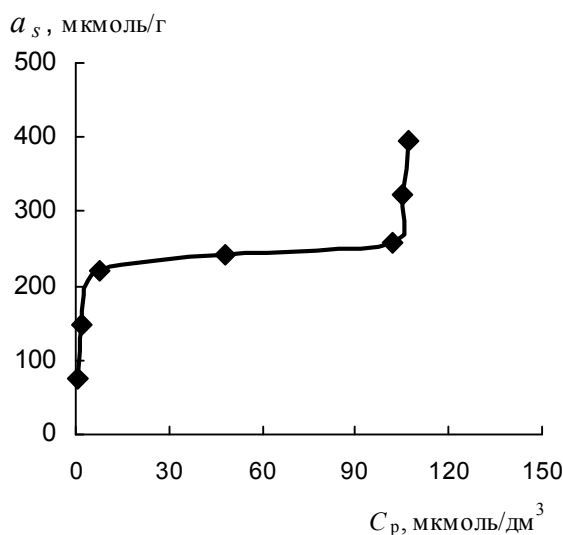


Рис. 7. Изотерма сорбции U(VI) сорбентом ZnAl – ЭДТА.  $pH_0 7,5$ ;  $I = 0,01 (NaClO_4)$ ;  $m_{навески} = 0,100 г$ ;  $V_{p-ра} = 50 см^3$ .

При однократной сорбции урана из реальной сточной воды достигаются высокие значения коэффициентов распределения U(VI) (табл. 3). Состав шахтной воды ( $pH \approx 8$ ) Восточного горно-обогатительного комбината (г. Желтые Воды) по макрокомпонентам следующий:

	мг/дм <sup>3</sup>
$HCO_3^-$ .....	> 250
$CO_3^{2-}$ .....	≈ 30
$SO_4^{2-}$ .....	> 450
$Ca^{2+}$ .....	≈ 170
$Na^+$ .....	≈ 240
$U_{природ.}$ .....	0,85
Общее солесодержание .....	1500

Таблица 3. Влияние соотношения  $V/m$  на значения коэффициентов распределения  $U(VI)$  при его концентрировании сорбентом  $ZnAl - ЭДТА$  из шахтной воды ( $m_{навески} = 0,100$  г;  $pH \approx 8$ )

$V/m$	250	500	1000	2500	5000
$K_d, \text{см}^3/\text{г}$	497400	487500	201250	76600	71410

Отсутствие собственной окраски у СДГ, интеркалированного ЭДТА, и мешающего влияния его компонентов позволяет (за счет частичного или полного разрушения сорбента) при десорбции с поверхности  $U(VI)$  использовать фотометрические методы с арсеназо III для определения урана в сильнокислой среде [6]. Предел определения составляет  $10 \text{ мкгU}/\text{дм}^3$  при сорбции слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ЭДТА, массой  $0,100$  г из  $500 \text{ см}^3$  воды и десорбцией  $U(VI)$  из сорбента с общим объемом водного раствора  $5 - 10 \text{ см}^3$ , подкисленного азотной кислотой до  $pH \approx 1,5$ .

Как видно из данных табл. 4, предложенный сорбент позволяет определять  $U(VI)$  в водных растворах, содержащих  $10 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ , как в модельной воде (дистиллированная с  $I = 0,01 \text{ M}$ ), так и в шахтной. Без предварительного концентрирования определить содержание урана на таком уровне концентраций спектрофотометрическим методом не представляется возможным. Результаты определения  $U(VI)$  с использованием  $ZnAl - ЭДТА$  сопоставимы с таковыми, полученными при применении 6-кратной экстракции ТБФ [7].

Таблица 4. Результаты определения  $U(VI)$  спектрофотометрическим методом [6] в модельном растворе и шахтной воде ( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Введено $U(VI)$ , мкг	Модельный раствор	Шахтная вода	
	Кол-во $U(VI)$ после его концентрирования, мкг		
	ZnAl – ЭДТА	ZnAl – ЭДТА	экстракционным методом с ТБФ [7]
5	$5 \pm 0,3$	$5 \pm 0,3$	$4 \pm 4$
10	$10 \pm 0,2$	$10 \pm 0,4$	$8 \pm 4$
15	$15 \pm 0,2$	$15 \pm 0,3$	$15 \pm 3$
20	$20 \pm 0,2$	$20 \pm 0,5$	$20 \pm 2$
30	$30 \pm 0,2$	$30 \pm 0,5$	$30 \pm 1$
40	$40 \pm 0,3$	$40 \pm 0,2$	$40 \pm 1$
50	$50 \pm 0,3$	$50 \pm 0,3$	$50 \pm 0,8$

**Выводы.** Использование достаточно дешевых компонентов – солей цинка и алюминия, а также гексадентного комплексообразующего реагента хелатного типа – ЭДТА, который образует стойкие комплексные соединения с большинством токсических металлов, дает возможность применять предложенный сорбент для очистки больших объемов водных сред со значениями pH, характерными для природных и сточных вод. Высокая степень очистки воды от U(VI) обеспечивается в широком диапазоне  $V/m$ , что позволяет проводить процесс очистки промышленных вод больших объемов, а также концентрировать U(VI) с последующим селективным аналитическим определением (компоненты СДГ–Zn(II) и Al(III) не оказывают мешающего влияния).

**Резюме.** Вивчено процеси сорбції – десорбції в системі U(VI) – шаруватий подвійний гідроксид, інтеркальований ЕДТА, при pH 7,5, характерному для природних та стічних вод. Наведено кінетику сорбції U(VI) та її інтерпретацію у вигляді кінетичної моделі псевдодругого порядку, що забезпечує найбільш точний коефіцієнт кореляції ( $R^2 = 0,9999$ ). Показано, що високий ступінь очищення води від U(VI) спостерігається в широкому діапазоні  $V/m$  та дозволяє проводити процес очищення промислових вод великих об'ємів.

*V.V. Goncharuk, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaia*

## **SORPTION – DESORPTION PROCESSES IN THE SYSTEM U(VI) – LAYERED DOUBLE HYDROXIDES INTERCALATED WITH EDTA**

### **Summary**

The processes of sorption-desorption in the U(VI) – layered double hydroxide intercalated with EDTA at pH 7,5, which is characteristic for water and sewage. Shows the kinetics of sorption of U(VI) and its interpretation in the form of pseudo-second-order kinetic model, ensuring the best correlation coefficient ( $R^2 = 0,9999$ ). Shown that a high degree of purification of water from U(VI) observed in a wide range of  $V/m$  and allows the cleaning of large amounts of industrial waste waters.

### Список литературы

- [1] *Grenthe I.* Chemical thermodynamics of uranium. – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
- [2] *Пшинко Г.Н., Боголепов А.А., Кобец С.А., Гончарук В.В.* // Доп. НАН України. – 2009. – №5. – С. 160 – 167.
- [3] *Пшинко Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В.* // Радиохимия. – 2011. – №3. – С. 257 – 261.
- [4] *Ho Y.S., McKay G.* // Water Res. – 2000. – **34**, N3. – P. 735 – 742.
- [5] *Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. – 1999. – **34**, N4. – P. 451 – 465.
- [6] *Немодрук А.А., Глухова Л.П.* // Журн. аналит. химии – 1963. – **43**, №1. – С. 93 – 98.
- [7] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.