

Сорбция ионов U(VI) цеолитом, модифицированным альгинатом натрия

Псарёва Т.С., Закутевский О.И., Кобулей О.П.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Изучено влияние условий модифицирования цеолита альгинатом натрия на его сорбционные свойства по отношению к ионам U (VI). Установлено, что обработка цеолита в водном растворе альгината натрия улучшает его сорбционные свойства по отношению к ионам U (VI). Показано, что на процесс модифицирования цеолита влияет концентрация альгината натрия, время обработки и присутствие фосфат-ионов. Проведена оценка прочности связи адсорбированного альгината натрия с поверхностью цеолита.

Ключевые слова: ионы U (VI), сорбция, цеолит, альгинат натрия, модифицирование.

Вивчено вплив умов модифікування цеоліту альгінатом натрію на його сорбційні властивості щодо іонів U (VI). Встановлено, що обробка цеоліту у водяному розчині альгінату натрію поліпшує його сорбційні властивості щодо іонів U (VI). Показано, що на процес модифікування цеоліту впливає концентрація альгінату натрію, час обробки й присутність фосфатів-іонів. Проведено оцінку міцності зв'язку адсорбованого альгінату натрію з поверхнею цеоліту.

Ключові слова: іони U (VI), сорбція, цеоліт, альгінат натрію, модифікування.

Использование атомной энергии привело к рассеиванию искусственных радионуклидов в биосфере и ускорению темпов их передвижения с последующим включением в пищевые цепочки миграции, в первую очередь в цепочку вода — грунт — растения — животные — человек.

Проблема селективного поглощения урана из водных растворов приобретает все большее значение в наше время не только в связи с его прогрессирующим техногенным накоплением в поверхностных водохранилищах, но и в питьевой воде глубинных горизонтов, которая проходит сквозь породы, содержащие уран в значительных количествах.

Для решения технических и экологических задач по очистке объектов окружающей среды наиболее актуально в настоящее время использование сорбционных, в том числе ионообменных процессов. Необходимы сорбенты не только селективные к урану, но и устойчивые к радиационному излучению и экологически безопасные для очистки питьевой воды.

Известно, что цеолиты способны извлекать уран из водных растворов. Поглощение урана происходит преимущественно по ионообменному механизму, однако вклад таких механизмов, как комплексообразование, соосаждение при наличии разнообразных функциональных групп, увеличил бы сорбционную емкость цеолитов. Для улучшения сорбционных свойств широко используется модифицирование поверхности сор-

бентов, позволяющее увеличивать количество и разнообразие поверхностных функциональных групп [1, 2].

Цеолиты, применяемые с этой целью, изучены недостаточно, поэтому модифицирование веществами, способными формировать разнообразные функциональные группы, перспективно, так как улучшит их сорбционные свойства, увеличит удельную поверхность и пористость, адсорбционную активность по отношению к растворимым соединениям урана.

Исследование цеолитов, импрегнированных, в частности, альгинатами, влияние фосфатов на процесс импрегнирования, а также механизма и кинетики сорбции урана позволит получать материалы с заданными и воспроизводимыми характеристиками.

Для исследования импрегнирования сорбентов альгинатами было поставлено три серии опытов: 1) в коническую колбу объемом 150 мл вносили 50 мл дистиллированной воды и навеску альгината натрия; 2) в коническую колбу объемом 150 мл вносили 50 мл раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 моль/л) и навеску альгината натрия; 3) в коническую колбу объемом 150 мл вносили 50 мл раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль/л) и навеску альгината натрия.

Навески альгината натрия были взяты из такого расчета, чтобы получить раствор концентрацией 0,05; 0,10; 0,15; 0,25 или 0,50 %. После образования однородного раствора альгина-

та натрия в каждую колбу вносили примерно по 0,1 г цеолита и помещали ее на шейкер. Время встряхивания составляло 48 и 96 ч. Потом цеолит отделяли фильтрованием на бумажном фильтре, отмывали на нем 300 мл воды и сушили на воздухе.

Для определения степени смывания альгината, нанесенного по вышеописанной методике, с поверхности цеолита навеску 0,1 г цеолита заливали 50 мл дистиллированной воды и встряхивали на шейкере около 10 мин, после чего цеолит отделяли декантацией. Процедуру повторяли 10 раз. Часть образцов цеолита, импрегнированного альгинатом натрия, переводили в Н-форму. Для этого 0,1 г импрегнированного цеолита переносили в коническую колбу, прибавляли 50 мл раствора HNO_3 (0,1 моль/л) и встряхивали на шейкере на протяжении 1 ч, промывали на бумажном фильтре 300 мл воды и сушили.

Сорбционные исследования проводили в растворах соли урана концентрацией $2,1 \cdot 10^{-5}$ – $2,52 \cdot 10^{-4}$ моль/л по UO_2^{2+} . Кинетические кривые сорбции получали в статических условиях при pH равновесных растворов. Величину обменной емкости (a) рассчитывали по уменьшению концентрации урана в растворе. Начальную и равновесную концентрации урана определяли колориметрическим методом с арсеназо III в качестве комплексообразователя [3].

Навеску сорбента массой 0,025 г вносили в колбочку емкостью 100 мл и заливали 50 мл раствора ацетата уранила известной концентрации. На протяжении всего эксперимента pH раствора $5,3 \pm 0,2$ поддерживали постоянным с помощью растворов NaOH или HNO_3 (0,1 моль/л). Пробы раствора отбирали через 1 и 2 ч и анализировали содержание урана. Твердую фазу от жидкой отделяли на центрифуге типа ОПн-3 (скорость 3000 об/мин, время 5 мин). Объем отобранных проб составляет не менее 5 % от исходного объема раствора. Результаты кинетических экспериментов представляли в виде зависимости величины сорбционной емкости от времени $a = f(t)$.

Величину a (мг-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$a(\text{UO}_2^{2+}) = [(C_0 - C_p) V] / (135 m),$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация урана, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, мг.

Обработка поверхности цеолитов органическими веществами, в частности, альгинатами направлена на придание им гидрофобности и увеличение емкости. Молекулы альгиновых кислот представляют собой полисахариды, построенные

из остатков β -D-мануровой (I) и α -L-гулурановой (II) кислот, которые находятся в пиранозной форме и связаны в линейные цепи $1 \rightarrow 4$ гликозидными связями.

Соотношение между мономерами изменяется в широких границах в зависимости от исходного компонента. Распределение мономеров вдоль цепи имеет блочный характер, причем преобладают блоки трех типов: монотонные последовательности остатков β -D-мануровой или α -L-гулурановой кислоты или более менее регулярным чередованием остатков обеих кислот [4].

На поверхности альгиновой кислоты найдены функциональные группы: гидроксильные, карбонатные и аминогруппы [5]. Альгиновая кислота имеет высокую селективность по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам. Исследование сорбционных свойств альгиновой кислоты в процессе разделения урана и тория показало, что она более селективна к ионам урана (VI) [6]. При извлечении урана из водного раствора при pH 3,0 сорбционная емкость достигает 3,5 мг-экв/г. Поскольку альгиновая кислота не растворима в воде, при импрегнировании цеолитов нами использовался альгинат натрия. Соединения альгинатов успешно используются в роли модификатора поверхности и основы для создания сорбентов, которые, в свою очередь, могут быть модифицированы другими прекурсорами.

Исследовано влияние концентрации альгинатов в растворе на физико-химические свойства сорбентов. Показано, что модифицирование цеолита в течение 48 ч 0,1 %-м раствором альгината натрия, приготовленным непосредственным растворением в воде, увеличивает сорбционную емкость полученных материалов примерно в 2 раза (рис.1).

Скорость сорбции также возрастает, однако в абсолютных величинах это увеличение незна-

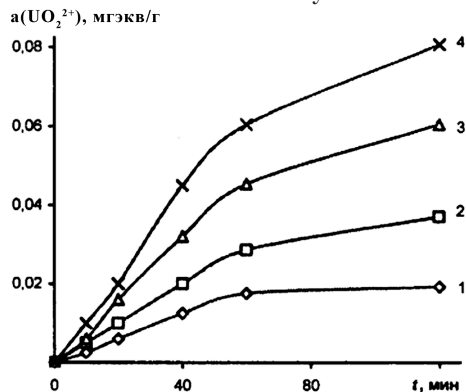


Рис.1. Кинетика сорбции урана исходным (1) и модифицированным (2–4) цеолитом за 48 ч (2, 3) и 96 ч (4) разными растворами альгината натрия в воде: 2 – 0,1 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,1 % в присутствии Na_2HPO_4 (0,1 моль/л).

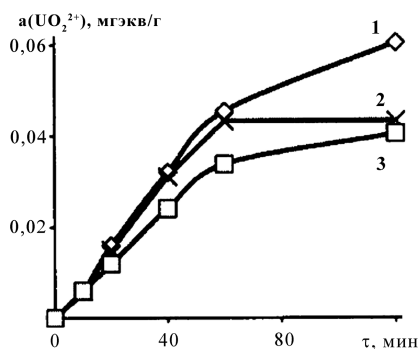


Рис.2. Кинетические кривые сорбции ионов U(VI) на модифицированном цеолите за 48 ч промывки (2, 3) разными способами: 1 — на фильтре; 2 — в воде; 3 — в HCl (0,05 моль/л).

чительно. Очевидно, что обработка цеолита альгинатом натрия такой концентрации неэффективна. Приготовить раствор альгината натрия концентрацией более 0,1 % не представляется возможным вследствие его ограниченной растворимости. Это связано с тем, что для исследований использовали промышленный альгинат натрия, содержащий примеси солей кальция, способствующие полимеризации альгината натрия при растворении его в воде. Химическая очистка альгината натрия нецелесообразна, так как делает конечный продукт дороже.

Для преодоления концентрационных ограничений в процессе импрегнирования цеолита альгинатом натрия в реакцию вводят растворимую натриевую соль фосфорной кислоты. При взаимодействии 0,1 моль/л раствора соли Na_2HPO_4 с ионами Ca^{2+} образуется малорастворимая соль $CaHPO_4$, которая затем отфильтровывается. Основываясь на предыдущих исследованиях [7], мы предположили, что фосфатные группы образуют дополнительные активные центры на поверхности цеолита, что также должно улучшить его сорбционные свойства.

Сравнение кинетических кривых сорбции ионов U(VI) цеолитом, импрегнированным 0,1 %-м раствором альгината натрия в присутствии фосфат-ионов, показало более высокую скорость и сорбционную емкость по сравнению с образцами, импрегнированными без фосфат-ионов (см. рис.1). Поэтому в дальнейшем модифицирование цеолита проводилось в растворе альгината натрия в присутствии Na_2HPO_4 .

При выборе концентрации альгината натрия было установлено, что модифицирование в присутствии фосфатов резко увеличивает сорбционную емкость при обработке в 0,05 %-м растворе (см.рис.1). Поскольку в процессе импрегнирования цеолита концентрация альгината натрия постепенно уменьшается, было решено ис-

пользовать 0,1 %-й водный раствор альгината натрия в присутствии Na_2HPO_4 .

Исследование влияния времени импрегнирования цеолита на его сорбционные свойства показало, что с увеличением времени контакта цеолита с 0,1 %-м раствором альгината натрия в присутствии Na_2HPO_4 от 48 до 96 ч сорбционная емкость по урану возрастает (см. рис.1). Такой образец практически полностью сорбирует U(VI) из раствора в течение 2 ч. Обработка цеолита дольше 96 ч существенно не увеличивает сорбционную емкость полученных образцов. Положительный эффект от увеличения времени импрегнирования свидетельствует, во-первых, о замедленной диффузии больших по размеру органических ионов вглубь зерна цеолита, во-вторых, о его объемном насыщении.

Для определения прочности связи альгината натрия с поверхностью цеолита было проведено интенсивное отмывание импрегнированного цеолита дистиллированной водой. Многократное промывание импрегнированного цеолита в воде и в растворе 0,05 моль/л HCl при встряхивании на шейкере позволило установить, что большая часть адсорбированного альгината натрия прочно фиксируется на поверхности и в порах цеолита. Как видно на рис.2, кинетические кривые сорбции урана модифицированным цеолитом незначительно отличаются друг от друга, несмотря на различные способы отмывки образцов.

Выводы

Изучено влияние концентрации альгината натрия и времени обработки на процесс модифицирования цеолита. Показана роль фосфат-ионов в процессе модифицирования цеолита. Проведена оценка прочности связи адсорбированного альгината натрия с поверхностью цеолита. Установлено, что предложенная нами методика обработки цеолита в растворе альгината натрия, особенно в присутствии Na_2HPO_4 , улучшает его сорбционные и кинетические свойства по отношению к ионам U(VI).

Список литературы

1. Chen J.P., Wu S., Wang L. Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate — based ion exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation // *Langmuir*. — 2002. — Vol.18. — P. 9413–9421.
2. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Швец А.Н. Конструирование центров адсорбции ртути (II) на поверхности высокодисперсного кремнезема // Хи-

- мия, физика и технология поверхности. — Киев : Наук. думка, 2008. — Вып. 14. — С. 288–295.
3. Upor E., Mohai M., Novak D. Photometry methods for determination of trace amounts of inorganic compounds. — М. : Мир, 1985. — 359 p.
 4. Borchard W., Kenning A., Kapp A., Mayer C. Phase diagram of the system sodium alginate/water: A model for biofilms // Intern. J. of Biological Macromolecules. — 2005. — Vol. 35, № 5. — P. 247–256.
 5. Fatin-Rouge N., Dupont A., Vidonne A. et al. Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate // Water Research. — 2006. — Vol. 40, № 6. — P. 1303–1309.
 6. Кузин И.А., Таушканов В.П. Исследование процесса разделения урана и тория на альгиновой кислоте // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1958. — № 2. — С. 70–74.
 7. Псарьова Т.С., Закутевський О.И., Стрелко В.В. // Докл. НАН Украины. — 2003. — № 12. — С. 130–235.

Поступила в редакцию 24.11.09

Uranium (VI) Ions Sorption by Zeolite Modified with Sodium Alginate

Psareva T.S., Zakutevskyy O.I., Kobuley O.P.

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NASU, Kiev

The influence of zeolite modification conditions by sodium alginate on zeolite sorption properties relative to uranium (VI) ions is investigated. It is determined that zeolite processing in sodium alginate aqueous solution improves zeolite sorption properties relative to uranium (VI) ions. It is displayed that sodium alginate concentration, processing duration and phosphate ions influence on modification process. The estimation of adsorbed sodium alginate with zeolite surface bond strength is carried out.

Key words: uranium (VI) ions, sorption, zeolite, sodium alginate, modification.

Received November 24, 2009

Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
на 2011 г. по Каталогу изданий Украины,
Каталогу Агентства «Роспечать»,
Сводному Каталогу агентства «УКРИНФОРМНАУКА» для
изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН
**Информацию о журнале
и правилах оформления статей можно найти на сайтах:**

<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.htm>
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>