

УДК [574.63+544.723]:546.791

А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД СЛОИСТЫМИ
ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ,
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ**

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

Проведено сравнительное исследование эффективности извлечения соединений U(VI) из сточных вод синтезированными гидроталькитоподобными сорбентами: интеркалированными гексаметилендиаминтетрауксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами. Показано, что эффективность сорбентов для извлечения U(VI) из сточных вод при pH 8 определяется устойчивостью его комплексов с хелатными лигандами, расположенными в межслоевом пространстве слоистых двойных гидроксидов.

Ключевые слова: адсорбция, гексаметилендиаминтетрауксусная кислота, слоистые двойные гидроксиды, уран.

Введение. Сорбционные методы можно отнести к наиболее распространенным, применяемым для очистки водных сред от радионуклидов и тяжелых металлов. В свою очередь, эффективность поглощения этих опасных токсикантов зависит от их состояния в водной среде, что, в конечном итоге, предопределяет выбор сорбентов. Сорбенты, которые обычно используются в процессах очистки, можно разделить на несколько групп: неорганические природные (слоистые алюмосиликаты, цеолиты) и искусственные (силикагель, синтетические цеолиты, гидратированные оксиды и гидроксиды металлов), а также органические природные (активный и сульфированный угли, древесина, целлюлоза, торф, гуминовые вещества, битум) и искусственные (полимерные смолы) [1 – 4].

Для очистки больших объемов вод, загрязненных радионуклидами и тяжелыми металлами, экономически более целесообразно исполь-

© А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец, 2013

зовать сорбционный метод с применением природных материалов, главным достоинством которых является их доступность, что обеспечивает возможность получения из местного минерального сырья дешевых сорбентов: монтмориллонита (или бентонита) [5,6], глауконита [7, 8], вермикулита [9], трепела [10], шунгита [11], клиноптилолита [12] и др. Однако они не всегда позволяют достигать требуемой степени очистки водных сред [1], например от U(VI) [13], который является достаточно сложным для извлечения сорбентами – катионообменниками из-за образования в воде устойчивых анионных карбонатных комплексов. Поэтому в последнее время появились работы по исследованию синтетических, преимущественно неорганических, сорбентов для извлечения U(VI). Так, например, авторами [14, 15] предложено проводить его сорбцию титаносиликатными ионитами, аморфными сферически гранулированными фосфатами и фосфатосиликатами титана, однако основным недостатком этих сорбентов, как и природных минералов, является способность извлекать только катионные формы радионуклида, т.е. из водных сред при $\text{pH} \leq 5,5$. Для сорбции катионных форм уранила предложены [16] неорганические гидроталькитовые сорбенты, в межслоевом пространстве которых находятся карбонат-анионы – Mg,Al-гидроталькит, Zn,Al-гидроталькит и их термообработанные формы. Показано, что такие лиганды, как Cl^- , SO_4^{2-} (в количестве 15 – 50 г/дм³), практически не влияют на степень очистки воды от U(VI) данными сорбентами, в то время как анионы CO_3^{2-} снижают его сорбцию из реальных карбонатсодержащих вод, что требует их дополнительного подкисления для достижения необходимой степени очистки.

Для извлечения токсических тяжелых металлов из водных сред предложены синтетические гидроталькиты, функционализированные интеркалированными анионами нитрилотриуксусной [17] и этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислотами [18 – 20]. Показана возможность использования слоистого двойного гидроксида (СДГ) – Zn,Al-ЭДТА для высокоэффективного извлечения ионов U(VI) из водных сред с повышенной минерализацией ($\text{pH} \approx 8$), в том числе, что особенно важно, с повышенным содержанием ионов гидрокарбоната [21]. Столь высокая эффективность сорбции обусловлена, по-видимому, как преобладающей ролью комплексообразования U(VI) с ЭДТА, так и дополнительной анионообменной сорбцией $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, вытесняющих из межслоевого пространства анионы ЭДТА²⁻. Подтверждение важной

роли сорбции U(VI) по механизму комплексообразования может быть получено при исследовании сорбции металлов сорбентами, интеркалированными комплексонами, которые имеют подобное строение, но обладают различной устойчивостью хелатных комплексов. К числу таких комплексонов относятся ЭДТА, $[-CH_2-N-(COOH)_2]_2$, и гексаметилендиаминтетрауксусная кислота (ГМДТА), $[-(CH_2)_3-N-(COOH)_2]_2$. Известно, что увеличение длины полиметиленовой цепочки в гомологах ЭДТА до $n \geq 6$ (n – число метиленовых групп) способствует уменьшению хелатного эффекта и снижению вероятности замыкания циклов. Это приводит к уменьшению констант устойчивости большинства нормальных комплексонов металлов с ГМДТА по сравнению с аналогичными нормальными комплексами с ЭДТА [22].

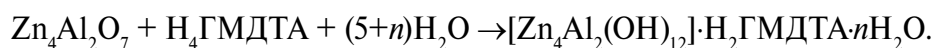
Цель данной работы – получение слоистого двойного гидроксида, интеркалированного гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой, и сравнительное изучение сорбции U(VI) из водных сред с различной минерализацией на исходных СДГ и этих же сорбентах, функционализированных ЭДТА и ГМДТА.

Выбор ЭДТА и ГМДТА обусловлен тем, что увеличение длины полиметиленовой цепочки в гомологах ЭДТА приводит не только к уменьшению констант устойчивости комплексонов металлов, но и к повышению их специфичности. Это проявляется в повышении относительной стойкости комплексов с некоторыми металлами за счет того, что больший по размеру цикл с минимальным напряжением удовлетворяет стремление к трансрасположению атомов азота в координационной сфере катиона [22].

Методика эксперимента. Методика синтеза сорбента. Для исследования синтезировали сорбент Zn₄Al-ГМДТА. При получении гидроталькитов с точным соотношением Zn,Al = 2 в качестве исходных были использованы цинк и алюминий, хлоридно-водородная кислота, гидроксиды натрия и аммония, карбонат натрия (квалификации "ч.д.а") и ГМДТА ("ч"). Синтез сорбента включал три стадии: первая – синтез Zn₄Al-гидроталькита; вторая – получение смешанного оксида, Zn₄Al₂O₇, из синтезированного гидроталькита ($[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$) путем его термообработки при 400 °С в течение одного – двух часов; третья – получение интеркалированной хелатным реагентом формы Zn₄Al-ГМДТА при взаимодействии Zn₄Al₂O₇ с водным раствором H₄ГМДТА в присутствии гидроксида аммония.

Zn,Al-гидроталькит получен из 1 дм³ раствора, содержащего 2 М NaOH и 1 М Na₂CO₃ (раствор 1), и из 1 дм³ раствора, содержащего 0,67 М ZnCl₂ и 0,33 М AlCl₃, для приготовления которого навески металлов цинка и алюминия были растворены при нагревании в 20%-ном растворе HCl, взятом в небольшом избытке от стехиометрически рассчитанного. После растворения металлов в кислоте значение pH растворов довели до 2, добавляя NaOH, и разбавляли водой до 1 дм³ (раствор 2). С помощью перистальтического насоса приготовленные растворы (1 и 2) по двум параллельным линиям добавляли со скоростью 1 см³/мин в полипропиленовую емкость с 400 см³ дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. В процессе синтеза значение pH увеличилось от 9,25 до 10. После смешивания растворов сосуд с реакционной смесью выдерживали в течение одних суток при 80 – 85°C в сушильном шкафу. Осадок гидроталькита отделяли на центрифуге, многократно промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при 60°C. Смешанный оксид (Zn₄Al₂O₇) получали прогреванием Zn,Al-гидроталькита при 400°C в течение одного – двух часов в кварцевых тиглях непосредственно перед синтезом сорбента Zn,Al-ГМДТА.

Схематически синтез Zn,Al-ГМДТА можно изобразить следующим образом:



Методом рентгенофазового анализа было установлено, что при синтезе, согласно приведенной схеме, наряду с гидроталькитом Zn,Al-ГМДТА образуется кристаллический нерастворимый продукт неустановленной природы. Регулирование pH исходного раствора H₄ГМДТА 20 %-ным раствором аммиака в интервале pH 2,5 – 8 перед введением смешанного оксида (Zn₄Al₂O₇) препятствует образованию этого побочного продукта. Также предварительными опытами было установлено, что для получения синтетического гидроталькита Zn,Al-ГМДТА без примесей необходим избыток H₄ГМДТА в 1,2 раза по сравнению со стехиометрически необходимым.

Синтез Zn,Al-ГМДТА, содержащего в межслоевом пространстве анионы H₄ГМДТА, проводили следующим образом: в 3-горловую колбу со 100 см³ дистиллированной воды, не содержащей CO₂, добавляли 2,0475 г H₄ГМДТА и 1,2 см³ 20 %-ного раствора аммиака. Смесью пере-

мешивали при нагревании и кипятили в течение 6 мин для удаления возможных следов углекислого газа. К полученному раствору с $\text{pH} \approx 2,5$ добавляли 2,090 г свежеприготовленного $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ (полученного прогреванием 3 г синтезированного гидроталькита при 400°C в течение одного часа) и 150 см^3 воды без CO_2 . Через перемешиваемую с помощью магнитной мешалки реакционную смесь, нагретую до 60°C , пропускали азот со скоростью 3 – $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение всего синтеза (≈ 8 ч). Полученный продукт переносили на стеклянный фильтр № 4, затем 6 раз отмывали от растворимых побочных продуктов горячей дистиллированной водой и сушили при 50°C в шкафу в течение 12 ч.

Для идентификации полученных продуктов синтеза проводили химический анализ. Так, синтезированный образец Zn,Al-ГМДТА анализировали после растворения навески 0,1003 г сорбента в 15 – 20 см^3 разбавленной соляной кислоты (1 : 1), а далее добавляли дистиллированную бескарбонатную воду до объема пробы 100 см^3 . Содержание цинка и алюминия в навеске сорбента определяли атомно-абсорбционным методом, а общего органического углерода для оценки содержания ГМДТА – хроматографическим методом [23, 24]. Формула Zn,Al-ГМДТА установлена на основании результатов анализа по мольному содержанию цинка, алюминия и ГМДТА: $\text{Zn}_{1,05}\text{Al}_{0,54}\text{ГМДТА}_{0,252}$. Содержание OH-ионов определяли как разницу между суммой катионов Zn^{2+} и Al^{3+} и анионов ГМДТА^{2-} (исходя из нейтральности соединения), а количество молекул кристаллизационной воды – как разницу общей массы сорбента и его отдельных компонентов.

На основании результатов анализа состав полученного сорбента можно представить следующей формулой: $[\text{Zn}_{1,05}\text{Al}_{0,54}(\text{OH})_3]\text{ГМДТА}_{0,252} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что соответствует следующему примерному целочисленному соотношению компонентов: Zn,Al = 2; Zn-ГМДТА = 4; Al-ГМДТА = 2, и позволяет записать формулу $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{ГМДТА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и Zn,Al-ГМДТА определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Методика сорбционных исследований. Для приготовления растворов, содержащих уранил, использовали $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию U(VI) определяли в соответствии со стандартной методикой [25].

Сорбционные эксперименты проводили с использованием в качестве фонового раствора 0,01 М NaClO_4 . При исследовании сорбции U(VI) применяли реальную сточную воду, в которую дополнительно

вводили 100 мкмоль/дм³ U(VI). Это позволяло надежно определять спектрофотометрически его равновесную концентрацию (после очистки) даже для воды с минерализацией 1,5 г/дм³. Состав минеральных макрокомпонентов следующий (мг/дм³): общее солесодержание – 1500, HCO₃⁻ > 250, CO₃²⁻ ≈ 30, SO₄²⁻ > 450, Ca²⁺ ≈ 170, Na⁺ ≈ 240, U_{природ} ≈ 0,85; pH ≈ 8 [26]. В статических условиях сорбционные опыты осуществляли при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см³, навеска сорбентов – 0,100 г, концентрация U(VI) в сорбционных экспериментах – 1·10⁻⁴ моль/дм³). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и измеряли в ней равновесную концентрацию U(VI). Величины сорбции U(VI) определяли в зависимости от значений pH: исходного (pH₀) и равновесного (pH_{равн}).

Величину сорбции металлов (a_s , мкмоль/г) и степень очистки (CO, %) рассчитывали в виде

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m}, \quad CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 , C_p – исходные и равновесные концентрации урана, мкмоль/дм³; V – объём водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г.

Результаты и их обсуждение. Рентгенографические исследования сорбентов. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных образцов: исходного Zn,Al-гидроталькита и его разновидностей, интеркалированных ЭДТА и ГМДТА. Съёмку рентгенограмм на дифрактометре ДРОН-2,0 проводили в диапазоне углов от 2 до 80° 2θ в пошаговом режиме с шагом сканирования 0,05° 2θ и счете в каждой точке 3 с. На дифрактограмме синтетического исходного продукта наблюдали также дифракционные линии с теми же относительными интенсивностями, что и у полученного ранее вышеуказанным способом синтетического Zn,Al-гидроталькита [21]. Рассчитанные параметры гексагональной кристаллической решетки ($a = 0,3070 \pm 0,0001$ и $c = 2,671 \pm 0,01$ нм) совпадают с приведенными для Zn,Al-гидроталькита с соотношением Zn : Al, равным 2 : 1 [27,28]. На порошковой рентгенограмме полученного продукта наблюдали только дифракционные отражения – $h + k + l = 3n$, где n – целое число. Это указывает на то, что полученный Zn,Al-гидроталькит кристаллизуется в ромбоэдрической ячейке [29]. Интенсивность дифракционных отражений $hol(10l; 104; 107)$ ($l = 3n + 1 < 13$) меньше, чем $ok(l+1)$ (012; 015; 018) (см. рис. 1). Таким

образом, синтетический Zn,Al-гидроталькит может быть идентифицирован как $3R_1$ -политип. У полученного Zn,Al-гидроталькита и ряда других синтетических Mg,Al-, Mg,Fe-гидроталькитов дифракционный критерий для $3R_1$ -политипа не соблюдается для пары рефлексов 10.10 и 01.11. Вероятно, подобное обратное соотношение интенсивностей этих линий связано с приближениями, которые заложены авторами [30] в модели гидроталькитовых структур, что привело при теоретическом вычислении интенсивностей рефлексов к ошибкам, которые особенно существенны для больших величин l .

Наблюдаемые на рентгенограмме Zn,Al-ЭДТА (см. рис.1, б) первые четыре дифракционных рефлекса образуют близкую к целочисленной серию, что позволяет отнести их к базальным отражениям 003; 006; 009 и 00.12 гидроталькитоподобной структуры. Расстояние между бруситоподобными слоями, составляющее 0,975 нм, было вычислено как среднее из положений дифракционных рефлексов 006; 009 и 00.12 – $(2d_{006} + 3d_{009} + 4d_{00.12})/3 = 1,455$ нм минус толщина гидроталькитового слоя (0,48 нм). Наблюдаемые на рентгенограммах две широкие дифракционные линии при больших углах 2θ также относятся к Zn,Al-ЭДТА. Их ярко выраженная асимметрия связана с турбостратическим переслаиванием бруситоподобных слоев в структуре этого соединения.

В начальном участке рентгенограммы Zn,Al-ГМДТА (см. рис.1, в) наблюдается пять дифракционных полос, образующих целочисленную серию: 003; 006; 009; 00.12 и 00.15. Величина первого базального отражения вычислена как среднее арифметическое – $(2d_{006} + 3d_{009} + 4d_{00.12} + 5d_{00.15})/3 = 1,825$ нм. Кроме этих базальных дифракционных отражений, на рентгенограмме наблюдаются несимметричная дифракционная полоса (0,2639 нм) с протяженным шлейфом в сторону больших углов и дифракционная полоса (индекс Миллера –110) с межплоскостным расстоянием, составляющим 0,1529 нм. Эта рентгенограмма также типична для слоистых гидроталькитовых структур. Она показывает, что при внедрении ГМДТА-ионов в межслоевое пространство значение первого наблюдаемого базального дифракционного отражения, характерного для Zn,Al-гидроталькита (2:1), увеличивается от 0,764 до 1,825 нм. Вычитание высоты Mg,Al-бруситоподобного слоя дает величину высоты межслоевого пространства, занятого анионами ГМДТА, равную 1,345 нм.

Интенсивность, у.е.

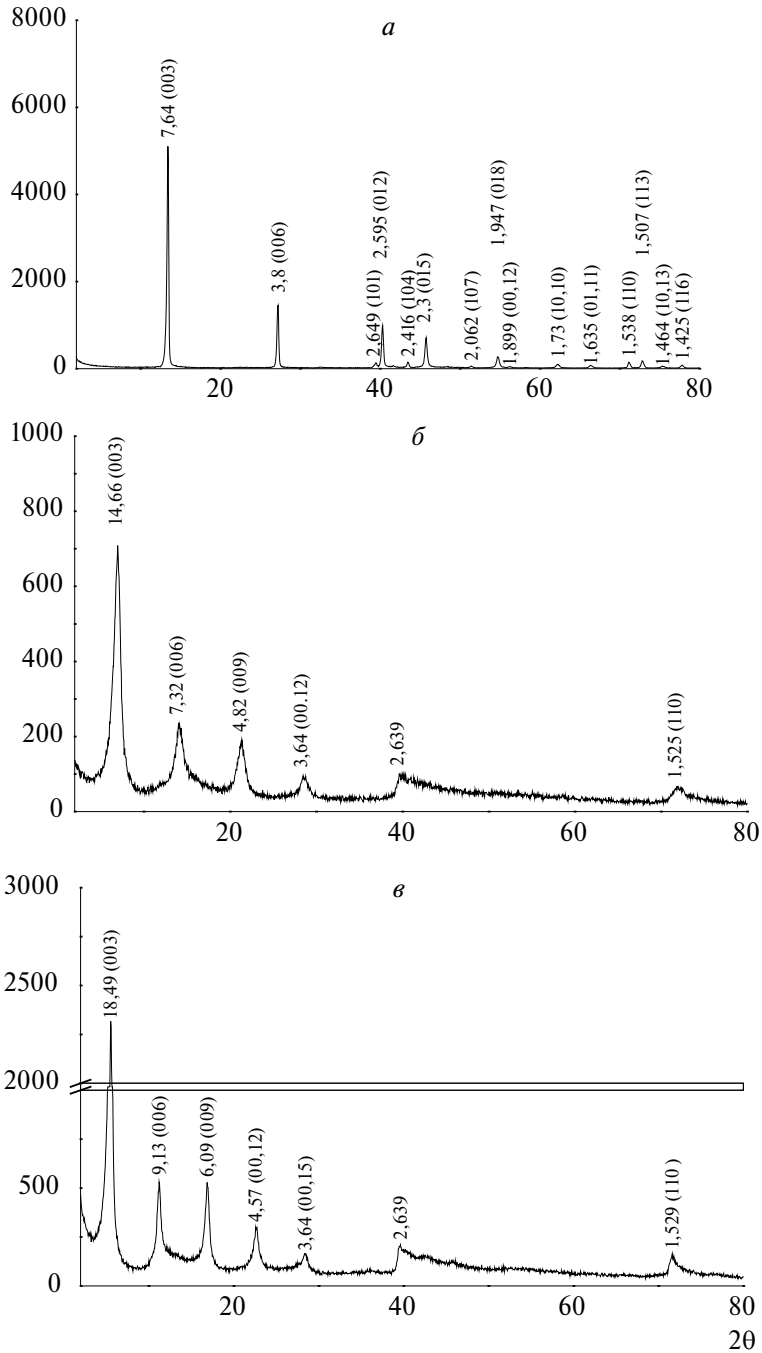


Рис. 1. Дифрактограммы гидроталькитовых сорбентов: а – $Zn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot nH_2O$; б – Zn,Al-ЭДТА; в – Zn,Al-ГМДТА.

В литературе нет однозначного мнения, как располагаются интеркалированные анионы ЭДТА относительно заряженных бруситоподобных слоев. Согласно модели, предложенной в [19], анионы лиганда располагаются таким образом, что цепочка ($-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$) перпендикулярна бруситовым слоям. Две ацетатные группы, связанные с одним атомом азота, располагаются около нижнего бруситоподобного слоя, а две другие, связанные со вторым атомом азота, направлены к нижней плоскости верхнего бруситоподобного слоя. По мнению авторов [18], при подобном вертикальном расположении лиганда гидроталькитовые слои должны находиться на расстоянии 1,12 нм друг от друга. Наблюдаемое меньшее расстояние между слоями (0,977 нм) указывает на то, что анионы ЭДТА расположены под наклоном к бруситоподобным слоям. Если предположить, что одинаково заряженные анионы ГМДТА²⁻ и ЭДТА²⁻ геометрически отличаются только длиной цепочки ($-\text{N}-\text{C}\dots\text{C}-\text{N}-$), то можно вычислить разницу их длин в ее направлении. Экспериментально установлено, что увеличение парафиновой цепочки на 1 атом углерода приводит к удлинению молекулы в среднем на 0,126 нм [31]. Таким образом, при вертикальном расположении одинаково заряженных анионов лигандов в слоистых двойных гидроксидах, интеркалированных ГМДТА и ЭДТА, разница в расстояниях между бруситоподобными слоями должна составлять $0,126 \cdot 4 = 0,504$ нм, однако она меньше – $1,825 - 1,455 = 0,37$ нм. Это подтверждает наклонное расположение интеркалированных анионов комплексонов в межслоевых промежутках, и если молекулы ЭДТА и ГМДТА наклонены под одинаковым углом к базальной плоскости бруситоподобного слоя, то этот угол равен $\alpha \approx 47,2^\circ$ ($\arcsin \alpha = 0,37/0,504$ нм).

Влияние pH. На рис. 2 показано влияние pH на сорбцию U(VI) гидроталькитом Zn,Al-ГМДТА. Как видно из этого рисунка, максимальные величины сорбции достигаются в интервале pH_0 4÷10, что свидетельствует о высокой эффективности сорбента Zn,Al-ГМДТА в поглощении не только катионных, но и анионных форм U(VI) из вод, например, растворимых карбонатных, образующихся при более высоких значениях pH в контакте с воздухом.

Смещение значений pH равновесного раствора как в слабкокислой, так и щелочной областях в присутствии комплексообразующего сорбента свидетельствует о его буферных свойствах, что обусловлено наличием амфотерных Zn(II) и Al(III) в составе исследованного сорбционного материала.

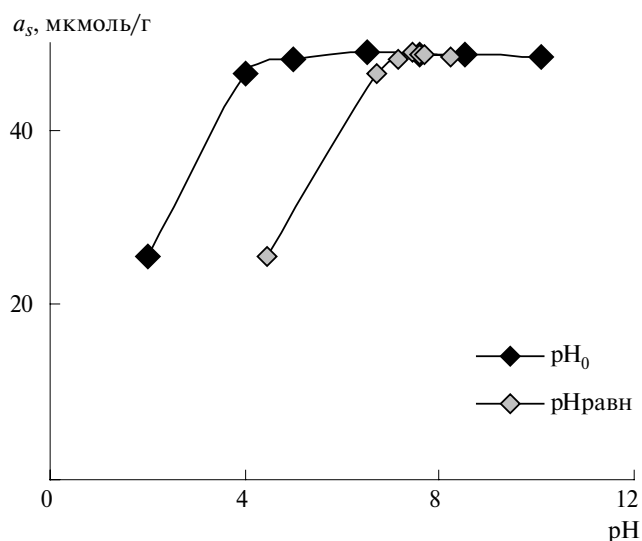


Рис. 2. Влияние pH на извлечение $U(VI)$ сорбентом Zn,Al -ГМДТА. $I=0,01 M$, $V_{p-pa} = 50 \text{ см}^3$, $m_{сорб} = 0,100 \text{ г}$.

Изотермы сорбции $U(VI)$ различными формами СДГ. Полученные изотермы сорбции для сорбента Zn,Al -ГМДТА (для сравнения и для Zn,Al -ЭДТА [21]) представлены на рис. 3.

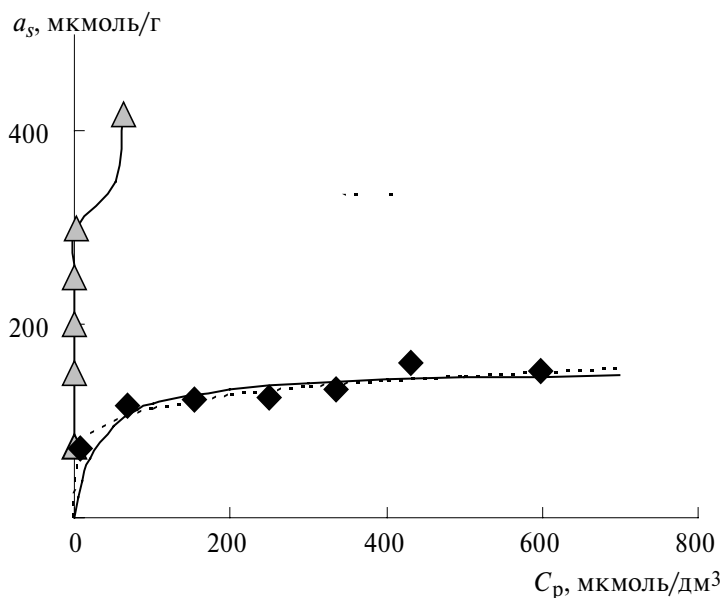


Рис. 3. Изотермы сорбции $U(VI)$ слоистыми двойными гидроксидами Zn,Al -ГМДТА (♦) и Zn,Al -ЭДТА (Δ). $pH 7,6$, $I = 0,01 M$, $V_{p-pa} = 50 \text{ см}^3$, $m_{сорб} = 0,100 \text{ г}$. (Пунктирная линия – изотерма, полученная по уравнению Фрейндлиха, сплошная – по уравнению Ленгмюра.)

Как видно из рис. 3, характер изотерм сорбции U(VI) различными формами сорбентов (Zn,Al-ГМДТА и Zn,Al-ЭДТА) существенно отличается. В случае образца, модифицированного ЭДТА, имеет место достаточно селективный характер сорбции, что обусловлено, очевидно, более устойчивым связыванием U(VI) с ЭДТА. При увеличении длины полиметиленовой цепочки в гомологах ЭДТА до $n \geq 6$ селективность сорбции резко уменьшается, что, скорее всего, обусловлено снижением вероятности замыкания циклов, поскольку стереохимические требования ионов металла играют менее важную роль в процессе циклообразования, чем стереохимические свойства лиганда. Это подтверждено и данными, представленными на рис. 4: величины сорбции уранил-ионов монтмориллонитом Черкасского месторождения в присутствии ЭДТА и ГМДТА с их одинаковой концентрацией в водном растворе коррелируют с устойчивостью соответствующих комплексных соединений.

Проведена обработка изотерм сорбции U(VI) гидроталькитоподобным сорбентом Zn,Al-ГМДТА в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (таблица). Как следует из рис. 3, оба уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные данные практически во всей области изотермы (при всех степенях заполнения адсорбционного слоя).

Коэффициенты уравнений сорбции U(VI) на Zn,Al-ГМДТА при pH 7,6 (продолжительность сорбции – один час)

По Фрейндлиху $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			По Ленгмюру $a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
K	$1/n$	R^*	k	a_∞ , мкмоль/г	R^*
52,7	0,164	0,9551	0,032	153,85	0,9901

* R – корреляционный коэффициент.

Из таблицы видно, что корреляционные коэффициенты достаточно высоки в обоих случаях. В области низких концентраций U(VI) наблюдается практически полное его поглощение поверхностью обоих сорбентов, однако при дальнейшем повышении концентрации U(VI) насыщение поверхности происходит только для Zn,Al-ГМДТА; предельное насыщение, рассчитанное по уравнению Ленгмюра, составляет ~154 мкмоль/г. Для Zn,Al-ЭДТА наблюдается второй подъем сорбции, по-видимому,

обусловленный образованием более устойчивых комплексов U(VI) с ЭДТА в межслоевом пространстве (см. рис. 3) по сравнению с ГМДТА.

Для сравнения сорбционной эффективности Zn,Al-ГМДТА с ранее изученным Zn,Al-ЭДТА в процессах очистки модельного раствора на основе дистиллированной воды с $I = 0,01$, $\text{pH}_0 7,5$ и реальной сточной воды состава, приведенного выше, определены степени очистки воды от U(VI) при различных дозах сорбентов (рис. 5).

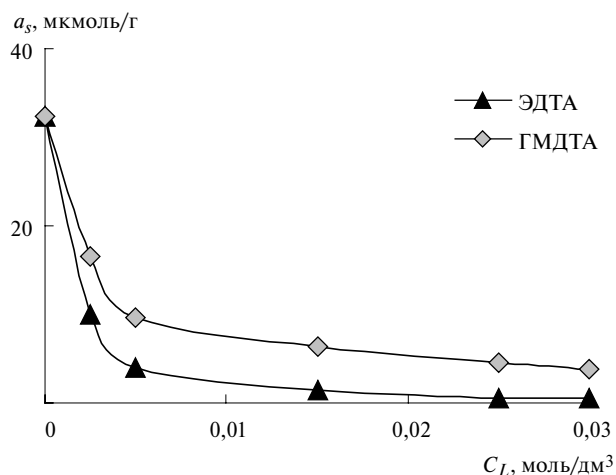


Рис. 4. Влияние концентрации ЭДТА и ГМДТА в водном растворе на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. $C_{U(VI)} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $t = 0,1$ г, $V = 50$ см³, $\text{pH} 5,3$.

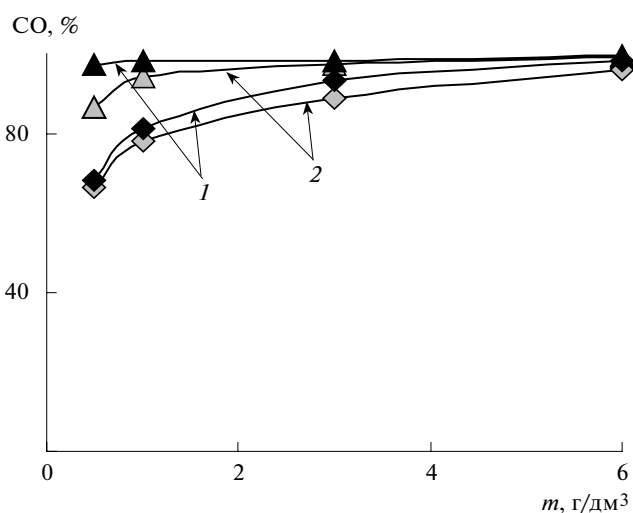


Рис. 5. Сравнительная оценка степени извлечения U(VI) из модельной (1) и сточной (2) вод сорбентами Zn,Al-ГМДТА (\blacklozenge , \diamond) и Zn,Al-ЭДТА (\blacktriangle , \triangle).

Установлено, что при использовании Zn,Al-ГМДТА степень очистки как сточной, так и модельной вод от U(VI) составляет 66 – 68 % (доза сорбента – 1 г/дм³), а для Zn,Al-ЭДТА – 94 – 98 %; при повышении дозы сорбентов до 6 г/дм³ степень очистки воды возрастает для обоих сорбентов и при такой дозе становится практически одинаковой (для модельной и сточной вод соответственно 99,2 – 99,4 и 93 – 98 %).

Таким образом, показана перспективность применения исследованных сорбентов для извлечения соединений U(VI) в широком диапазоне рН из водных сред, в том числе и с повышенным солесодержанием. Степень очистки воды, даже при относительно высоких концентрациях U(VI) в растворе (до 100 мкмоль/дм³), практически одинакова при использовании сорбентов на основе СДГ, интеркалированных как ЭДТА, так и ГМДТА. При более высоких концентрациях эффективность для Zn,Al-ГМДТА ниже по сравнению с Zn,Al/ЭДТА, что обусловлено устойчивостью соответствующих комплексонов U(VI) в растворе.

Выводы. На основании полученных данных можно заключить, что слоистые двойные гидроксиды, интеркалированные комплексоном, являются высокоэффективными сорбентами для удаления не только катионных, а и растворимых анионных карбонатных соединений U(VI) в широком диапазоне рН из вод с разным солесодержанием и наличием гидрокарбонат-ионов, характерных как для природных, так и сточных вод.

Резюме. Проведено порівняльне дослідження ефективності вилучення сполук U(VI) із стічних вод синтезованими гідроталькіто-подібними сорбентами, інтеркальованими ГМДТА і ЕДТА. Показано, що ефективність гідроталькітових сорбентів з комплексоном в міжшаровому просторі для вилучення U(VI) із стічних вод з рН 8 корелює зі стійкістю його комплексних сполук в водному розчині.

A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaia, C.A. Kobets

REMOVING U(VI) FROM AQUEOUS WATER LAYERED DOUBLE HYDROXIDES INTERCALATED WITH CHELATOR

Summary

A comparative study of the efficiency of extraction of compounds U(VI) from wastewater hydrotalcite-like synthesized sorbents intercalated hexamethy

lenediaminetetraacetate (HMDTA) and ethilendiaminetetraacetate (EDTA). It is shown that the efficiency of chelating sorbents hydrotalcite-like in interlayer space to extract U(VI) from wastewater with pH 8 correlates with the stability of its complex compounds in aqueous solution.

Список использованной литературы

- [1] Кузнецов Ю.В., Щebetковский В. Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений.— М.: Атомиздат, 1974. — 360 с.
- [2] Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др. Природные сорбенты СССР — М.: Недра, 1990. — 208 с.
- [3] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
- [4] Nash K., Fried S., Friedman A.M., Sullivan J.C. // Environ. Sci. and Technol. — 1981. — **17**, N 7. — P. 834 — 837.
- [5] Zhang S.Q., Hou W.G. // Colloids and Surfaces, A. — 2008. — N 320. — P. 92—97.
- [6] Abollino O., Aceto M., Malandrino M. et al. // Water Res. — 2003. — N 37. — P. 1619 — 1627.
- [7] Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. // Химия и хим. технология. — 2002. — № 1 (14). — С. 62 — 66.
- [8] Smith E.H., Lu W., Vengris T., Binkiene R. // Water Res. — 1996. — **30**, N 12. — P. 2883 — 2892.
- [9] Olivera P., Rodrigues-Castellon E., Rodrigues A. // Solvent Extraction and Ion Exchange. — 1987. — **5**, N 6. — P. 1151 — 1169.
- [10] Башарин А.В., Вишневская А.А., Другаченок М.А. и др. // Радиохимия. — 2003. — **45**, № 3. — С. 262 — 264.
- [11] Кузнецов Р.А., Калинин А.И., Бондаренко В.В. // Там же. — 1995. — **37**, № 2. — С. 151 — 153.
- [12] Беркович С.Е., Никашина В.А. // Неорган. материалы. — 1990. — **26**, № 5. — С. 1035 — 1037.
- [13] Pshinko G.N. // J. Water Chem. and Technol. — 2009. — **31**, N 3. — P. 163 — 171.
- [14] Стрелко В.В., Псарева Т.С., Закутевский О.И. и др. // Доп. НАН України. — 2005. — № 7. — С. 142 — 147.
- [15] Псарева Т.С., Закутевский О.И., Стрелко В.В. // Там же. — 2003. — № 12. — С. 130 — 135.

- [16] *Timoshenko T.G., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – **31**, № 4. – P. 250 – 255.
- [17] *Kaneyoshi M., Jones W.* // J. Mater. Chem. – 1999. – **9**. – P. 805 – 811.
- [18] *Tarasov K.A., O'Hare D., Isupov V.P.* // Inorg. Chem. – 2003. – **42**. – P. 1119 – 1127.
- [19] *Perez M.R., Pavlovic I., Barriga C. et al.* // Appl. Clay Sci. – 2006. – **32**. – P. 245 – 251.
- [20] *Rojas R., Perez M.R., Erro E.M. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2009. – **331**, N 2. – P. 425 – 431.
- [21] *Пушинко Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В.* // Радиохимия. – 2011. – **53**, № 3. – С. 257 – 261.
- [22] *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
- [23] *Kaplan L.A.* // Limnol. Oceanogr. – 1992. – **5**, N 37. – P. 1119 – 1125.
- [24] *User Manuel for TOC – VCSH/CSN* Chimadzu Corporation, Analytical and Measuring Instruments Division Kyoto, Japan, 2001. – 298 p.
- [25] *Немодрук А.А., Глухова Л.П.* // Журн. аналит. химии – 1963. – **43**, №1. – С.93 – 98.
- [26] *Timoshenko T.G., Bogolepov A.A., Pshinko G.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – **31**, N 1. – P. 46–52.
- [27] *Thevenot F., Szymanski R., Chaumette P.* // Clays and Clay Minerals. –1987. – **37**, N 5. – P. 396 – 402.
- [28] *Pausch I., Lohse H.H., Schurmann K., Allmann R.* // Ibid. – 1986. – **34**, N 5. – P. 507 – 510.
- [29] *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ: В 2-х т. – М.: МГУ, 1964. – Т.1. – 489 с.
- [30] *Bookin A.S., Drits V.A.* // Clays and Clay Minerals. –1993. – **41**, N 5. – P.551–557.
- [31] *Brindley A.W., Brown A.* Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. – London: Mineralogical Society, 1980. – 495 p.

Поступила в редакцию 23.03.2012 г.