

Сорбционное извлечение U(VI) из водных сред субмикронными частицами ZnS

А.П. Красноперова¹, К.Н. Беликов^{1,2}, Д.С. Софронов², А.В. Булгакова², А.Ю. Рубайло¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина, belikov@isc.kharkov.com

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина

Поступила: 11 ноября 2013 г / Подписано к печати: 11 декабря 2013 г

Методом химического осаждения из тиомочевинных растворов получен порошок сульфида цинка сфалеритовой модификации с размерами частиц 100-200 нм. Сорбционные свойства мелкодисперсного сульфида цинка в отношении U(VI) изучены в статических условиях методом ограниченного объема при температуре 25°C в интервале значений pH 2-9. Остаточную концентрацию ионов U(VI) в растворах после сорбции определяли люминесцентным методом. Показано, что сорбционное равновесие в изученной системе при pH 7 наступает через 60-90 мин. Степень извлечения U(VI) в исследованном диапазоне pH среды составляет 95-99 %. Мелкодисперсный сульфид цинка может быть использован как компонент сорбционно-сцинтилляционных материалов для определения низких содержаний радиоактивного урана в природных водах

A.P. KRASNOPYOROVA, K.N. BELIKOV, D.S. SOFRONOV, A.V. BULGAKOVA, A.Yu. RUBAILO.
SORPTION OF U(VI) BY SUBMICRON ZnS PARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTION. - Sphalerite ZnS powder with the size of particles of 100-200 nm was obtained using the method of chemical deposition from thiourea solutions. Sorption properties of ZnS towards U(VI) within pH range of 2-9 are studied in batch experiments at 25°C using the method of limited volume. The residual concentration of U(VI) in solutions after sorption was determined by a luminescent method. It was found that sorption equilibrium in the studied system at pH 7 is established during 60-90 min. Recovery rate of U(VI) in the range of pH 4-9 was 95-99 %. Fine-dispersed ZnS can be used as a component of sorption-scintillation materials for determination of low contents of radioactive uranium in natural waters.

Ключевые слова: U(VI), сорбция, частицы ZnS, флуориметрия

Keywords: U(VI), sorption, ZnS particles, fluorimetry

Одним из наиболее опасных радионуклидов, присутствующих в сточных водах предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), является U(VI) – естественный радионуклид с большим периодом полураспада, специфической особенностью которого является высокая склонность к комплексообразованию и миграции в окружающей среде [1-3]. Из всех известных естественных радионуклидов, которые находятся в окружающей среде, именно уран вносит основной вклад в суммарную α -активность. Поэтому разработка эффективных и сравнительно недорогих технологий извлечения урана из сточных вод ЯТЦ весьма актуальна.

Наиболее перспективный метод для извлечения радионуклидов, в том числе урана, из водных сред – сорбционный. В качестве сорбентов широко применяются различные сорбционные материалы: природные и синтетические ионообменники, комплексообразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты [4-10]. Выбор сорбентов определяется несколькими факторами, основными из которых являются: сорбционные характеристики, химическая и ра-

диационная стойкость. Кроме того, эффективность извлечения радионуклидов зависит от селективности сорбентов в присутствии неорганических и органических компонентов, содержащихся в водных средах [5,10]. Безусловно, не последнюю роль играет также стоимость материала.

В последнее время для переработки жидких радиоактивных отходов и для очистки различных типов загрязненных вод все больше применение находят неорганические сорбенты, имеющие определенные преимущества перед синтетическими органическими ионообменниками [5, 11-13].

Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиационной устойчивостью и проявляют селективность к некоторым радионуклидам при их сорбции из водных сред [5]. Среди неорганических сорбентов значительное внимание уделяется разработке мелкодисперсных сорбционных материалов, которые открывают новые возможности для создания высокоэффективных систем очистки и регенерации водных ресурсов. Особенностью таких

материалов является большое отношение между площадью поверхности и объемом, что позволяет значительно повысить их сорбционную емкость [11-13]. Перспективными соединениями, которые могут быть использованы для создания сорбционных материалов, являются мелкодисперсные порошки сульфидов металлов [14-19].

Сульфиды двухвалентных металлов рассматриваются как перспективные материалы для создания селективных сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных объектов. Известно [20-25], что функциональные свойства сорбционных материалов во многом определяются размером и формой частиц, поэтому большое внимание уделяется получению частиц с заданными морфологическими характеристиками.

Целью данной работы являлось получение субмикронных частиц сульфида цинка и исследование его сорбционных свойств в отношении U(VI) при различных значениях pH водной среды. Одним из возможных путей использования частиц сульфида цинка в аналитических целях является создание на их основе сорбционно-сцинтилляционных материалов для определения низких содержаний альфа-радионуклидов в природных водах [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ZnS. Осаждение сульфида цинка проводили из 0.1 М раствора хлорида цинка по следующей методике [20]: к 100 см³ 0.1 М раствора хлорида цинка приливали водный раствор аммиака до pH 12.0, затем добавляли 20 см³ 1 М раствора тиомочевин. Полученную реакционную смесь нагревали до 100°C и кипятили в течение 1 часа. По окончании синтеза полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз бидистиллированной водой, а затем сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. В результате был получен белый мелкодисперсный порошок ZnS.

Рентгенофазовый анализ частиц ZnS проводили на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Полнопрофильные рентгенограммы измерены в интервале углов $10 < 2\theta < 90^\circ$ с шагом 0.02 и временем накопления 10 секунд в каждой точке. Исследование морфологии поверхности полученных порошков проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV. Синтезированный сульфид цинка использовали в качестве сорбента для извлечения U(VI) из модельных растворов. Сорбция U(VI) на ZnS из модельных растворов. Сорбционные свойства мелкодисперсного сульфида цинка в отношении U(VI) изучали в статических условиях методом ограниченного объема при температуре 25°C в интервале значений pH 2-9. В экспериментах использовался водный раствор $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с исходной концентрацией

урана 10,2 мг/дм³, pH растворов регулировали добавлением растворов HNO_3 и NaOH. pH измеряли pH-метр-милливольтметром pH-150 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1-МЗ.

Для изучения сорбции U(VI) навески мелкодисперсного порошка сульфида цинка массой 0.1 г помещали в конусы и перемешивали с 50 см³ раствора уранила нитрата с помощью магнитной мешалки до установления сорбционного равновесия. Время, необходимое для установления сорбционного равновесия между раствором и сорбентом, определялось из кинетических кривых, полученных методом последовательного отбора проб и определения остаточной концентрации урана в растворе. Начальную и равновесную концентрации U(VI) определяли люминесцентным методом [27], который нашел широкое применение для анализа природных вод и технологических объектов с малым содержанием урана. Спектры люминесценции и возбуждения ионов уранила регистрировали с помощью спектрофлюориметра Avantes (Нидерланды). Относительные погрешности измерений при доверительной вероятности 0.95 не превышали 1 %.

Все реактивы в работе использовали квалификации не ниже ч.д.а. и дистиллированную воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа полученный порошок представляет собой ZnS со структурой сфалерита (рис. 1). На рис. 2 представлена микрофотография полученных частиц. Порошок состоит из сферических агломератов с размерами 100-200 нм.

Сорбционную способность частиц ZnS оценивали, рассчитывая степень извлечения (R, %) U(VI):

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации урана.

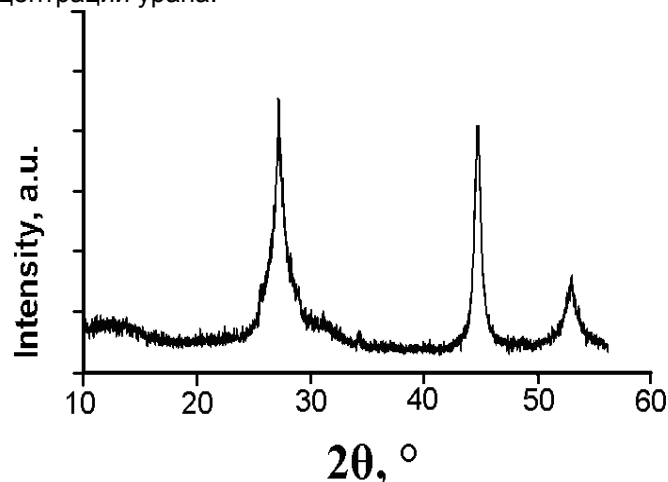


Рис. 1. Рентгенограмма порошка ZnS, полученного осаждением тиомочевинной

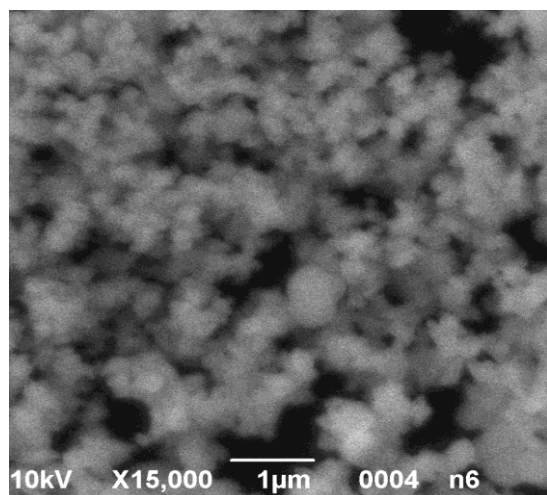


Рис. 2. Микрофотография частиц ZnS.

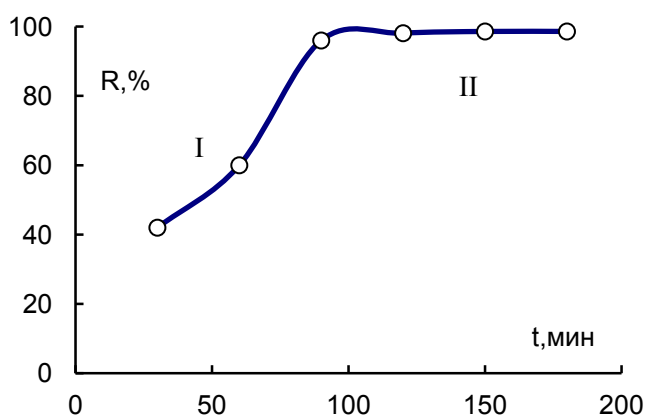


Рис.3. Кинетика сорбции U(VI) на ZnS при pH 7

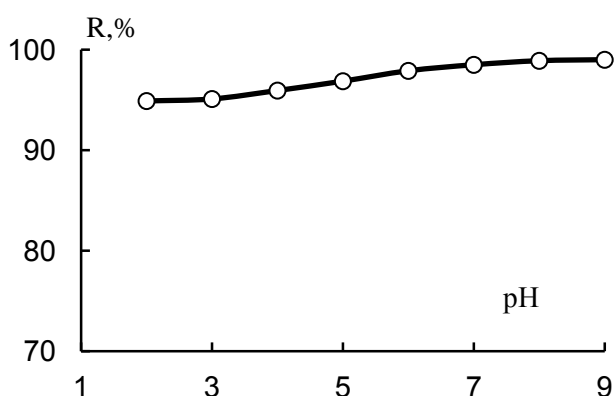


Рис. 4. Зависимость степени извлечения U(VI) от pH

На рис. 3 приведена зависимость степени извлечения (R, %) U(VI) от продолжительности его контакта с сорбентом. Установлено, что сорбционное равновесие между жидкой и твердой фазами наступает практически через 90 мин.

Анализ кинетической кривой свидетельствует о том, что процесс сорбционного обмена проходит в две стадии-быстрой (I) и медленной

(II). Первая стадия, соответствующая участку I, отвечает процессу насыщения ионами UO_2^{2+} микрокристаллов на поверхности сорбента, которое происходит за сравнительно короткий промежуток времени.

На второй стадии, соответствующей пологому участку кинетической кривой, происходит медленная диффузия уранил-ионов из насыщенной ими поверхности вглубь сорбента.

Максимальная степень извлечения урана при исследованных значениях pH возрастает от 94 % при pH 2 до 98.8 % при pH 9 (рис. 4).

Обнаруженные особенности сорбции уранил-ионов мелкодисперсным сульфидом цинка позволяют предположить, что для данного сорбента возможны различные типы сорбционных процессов. В общем случае можно ожидать, что для сульфида цинка механизм сорбции во многом подобен механизму сорбции оксигидратными сорбентами с проявление многих типов сорбционных актов, свойственных оксигидратам.

Однако сульфидные сорбенты отличаются более легкой поляризуемостью атомов серы по сравнению с атомами кислорода, что приводит к усилению способности образовывать ковалентные связи.

Структура сульфидных сорбентов основана преимущественно на плотнейшей упаковке атомов, что почти всегда исключает образование пустот в структуре соответствующих сорбентов, поэтому для них менее характерны сорбционные акты, связанные с обменным и необменным поглощением ионов в структурные пустоты.

В то же время между сульфидными и оксигидратными сорбентами существует и определенная аналогия. Так, экспериментально доказано [11, 28-30], что на поверхности сульфидов наблюдается повышенная концентрация H_2S и ионов HS^- . Роль аква-, OH-групп и атомов кислорода могут выполнять в сульфидах соответственно H_2S -, HS -группы и атомы серы. Эти группы участвуют в процессе взаимодействия ионов металлов с поверхностью сульфидов, что авторы некоторых работ рассматривают как вторичную обменную адсорбцию [11, 28, 29].

Для сульфидов они имеют характер поверхностных процессов, определяющих их коллоидно-химические свойства. В объеме сульфидов обычно протекают лишь те сорбционные процессы, которые связаны с обменом ионов металлов или серы, например гетерогенные ионообменные реакции.

Высокие значения коэффициентов извлечения уранил-ионов сульфидом цинка открывают возможности для получения на его основе сорбционных материалов для целей дезактивации вод, загрязненных радионуклидами, и аналитического концентрирования с последующим определением радиоактивного урана методом альфа-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия актиноидов. Пер. англ. Под. Ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса. Москва: Химия, 1991, Т.1, 525 с.
2. Боголепов А.А., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащих уран. *Химия и технология воды*. 2007, 29 (1), 18-25.
3. Тимошенко Т.Г., Косоруков А.А., Пшинко Г.Н., Гончарук В.В. Кальцинированный гидроталькит – сорбент для очистки вод, содержащих уран. *Химия и технология воды*. 2009, 31 (4), 437-447.
4. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. Под ред. В.М. Вдовенко. Москва: Атомиздат, 1974, 360 с.
5. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2006, 1 (5), 55-63.
6. Никашина В.А., Кац Э.М., Серова И.Б., Гембицкий П.А. Модифицированные природные цеолиты как многофункциональные ионообменники для решения экологических задач. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004, 4 (5), 579-591.
7. Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Лебедева Л.Т., Далецкая Н.В., Лонин А.Ю. Сорбционно-селективные свойства некоторых синтетических цеолитов в отношении радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs . *Вісник ХНУ. Сер.Хім.* 2002, 532 (7), 143-148.
8. Lonin A. Yu., Krasnopyorova A. P. Investigation of radionuclide ^{137}Cs sorption by natural and syntetic zeolites. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear Physics Ivestigatins*. 2004, 44 (5), 82-84.
9. Lonin A.Yu., Krasnopyorova A. P. Influence of different Factors on sorption of ^{90}Sr by Natural and syntetic zeolites. *Problems of atomic science and technolodgy. Series: Nuclear Physics Investigations*. 2005, 45 (6), 130-132.
10. Тимошенко Т.Г., Боголепов А.А., Пшинко Г.Н. Очистка радиоактивно загрязненных вод с повышенным солесодержанием. *Химия и технология воды*. 2009, 31 (1), 78-88.
11. Димова Л. М. Неорганические ионообменники: учеб.-метод. пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012, 62 с.
12. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotskyu V. Synthesis and characterization of inorganic sorbents and their application to sorbtion of radionuclides. *Lithuanian Journal of Physics*. 2008, 48 (1), 107–114.
13. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotskyu V. Application of inorganic sorbents for removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2009, 282 (3), 787-791.
14. Arzu Ozverdi, Mehmet Erdem. Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137 (1), 626-632.
15. Park S.W., Huang C.P. The adsorption characteristics of some heavy metal ions onto hydrous CdS(s) surface. *J. Col. Inter. Sci*. 1989, 128 (1), 245-257.
16. Jencarova J., Luptakova A. The Elimination of Heavy Metal Ions from Waters by Biogenic Iron Sulphides. *Chemical Engineering transactions*. 2012, 28 (2), 205-210.
17. Liu J., Valsaraj K.T., Devai I., DeLaune R.D. Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS). *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 157 (3), 432–440.
18. Булгакова А.В., Софронов Д.С. Получение субмикронных частиц ZnS , CdS и CuS и их сорбционные свойства. Тези доповідей VII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», Донецьк, 2013, 14.
19. Moignard M.S., James R.O., Healy T.W. Adsorption of calcium at the zinc sulphide-water interface. *Aust. J. Chem*. 1977, 30 (5), 733-740.
20. Sofronov D.S., Sofronova E.M., Baumer V.N., Kudin K.A., Mateichenko P.V., Vovk O.M., Bryleva E.Yu., Belikov K.N. Formation of ZnS nano- and microparticles from thiourea solutions. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24 (6), 1017-1022.
21. Черанева Л.Г., Швецова М.А., Вольхин В.В. Влияние условий синтеза сорбентов на структуру и свойства сульфидов металлов. *Вестник Пермского национального исследовательского политех. университета. Химическая технология и биотехнология*. 2009, 9 (1), 19-25.
22. Щерба Т.Н., Лупандина К.В., Жиленко М.П., Муравьева Г.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Наноразмерные частицы сульфида цинка: закономерности формирования в водных растворах и оптические свойства. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011, (8), 1547-1551.
23. Ehrlich H., Shcherba T., Zhilenko M., Lisichkin G. Peculiarities of formation and luminescence of ZnS nanoparticles modified with amino acids. *Materials Letters*. 2011, 65 (1), 107-109.
24. Иконникова Л. Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств порошкообразного сульфида цинка с прозрачностью оптической керамики на его основе. Дисс. канд. хим. наук. Томск, 2002, 149 с.
25. Tcherniega N.V., Zemskov K.I., Savranskii V.V., Kudryavtseva A.D., Shcherba T., Zhilenko M., Ehrlich H., and Lisichkin G. X-ray generation induced

by visible laser in ZnS aqueous suspensions. *Journal of Russian Laser Research*. 2011, 32 (3), 247-252.

26. Andryushchenko A.Yu., Blank A.B., Budakovsky S.V., Zelenska O.V., Shevtsov M.I. Preparation and property studies of new detectors of transuranium elements. *Func. Mater.*, 2006,13(1), 144-147.

27. Амелина Г.Н., Водянкин А.Ю. Люминесцентные методы анализа актиноидных элементов: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа для магистрантов», обучающихся по направлению 010700 «Физика», программы «Ядерно-технический контроль и регулирование». Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008, 59 с.

28. Хайбуллин Р.Г. Бахирева О. И., Леонтьева Г. В. Сорбционные способы извлечения ионов металлов из водных растворов. Пермь. 2012. 17с

29. Черанева Л.Г, Мусин А.М, Шипицына А.К. Исследование влияния микроорганизмов на деструкцию сорбентов на основе сульфидов меди (II) и серебра. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. 2010, (11), 157-167.

30. Сейфер Г.Б. Неорганические ионообменные материалы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. Вып. 2, 9-17.