

Ю.С. Дзязько¹, Н.А. Перлова², О.В. Перлова², В.Ф. Сазонова²,
Л.Н. Пономарева¹, Ю.М. Вольфович³, А.В. Пальчик¹,
В.В. Трачевский⁴, В.Н. Беляков¹

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНИТ, СОДЕРЖАЩИЙ ГИДРОФОСФАТ ЦИРКОНИЯ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03680, Украина, E-mail: dzyazko@gmail.com

² Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, РФ, E-mail: yuvolf40@mail.ru

⁴ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
просп. Академика Вернадского, 36, Киев, 03680, Украина, E-mail: trachev@imp.kiev.ua

Разработан способ модифицирования полимерной гелевой ионообменной матрицы, включающий реорганизацию ее пористой структуры в неводной среде. Способ позволяет осаждать в полимере агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония с низким содержанием фосфора. Размер агрегатов составляет до ≈ 200 нм в поперечнике. Проанализированы факторы, которые позволяют регулировать размеры инкорпорированных частиц в ионообменном полимере. Показано, что скорость извлечения композитом соединений U(VI) из водного раствора выше, чем в случае немодифицированного ионита, и определяется полимерной составляющей. Установлено, что сорбция соединений U(VI) из индивидуального раствора происходит в смешанно-диффузионном режиме, а из раствора, содержащего ионы Fe^{3+} , – осложнена химической реакцией, которая описывается моделью псевдотортого порядка. Показано, что композит эффективно сорбирует соединения U(VI) в интервале pH растворов 2-10.

Ключевые слова: органо-неорганический ионит, агрегаты наночастиц, эталонная контактная порометрия, гидрофосфат циркония, соединения U(VI)

ВВЕДЕНИЕ

Для извлечения следовых количеств урана из сточных вод весьма эффективным представляется ионный обмен [1]. Продуктивность этого процесса существенно ограничена низкой селективностью ионообменных смол, производимых в промышленных масштабах. Значительная обменная емкость по отношению к ионам тяжелых металлов при их извлечении из многокомпонентных растворов достигается для хелатных смол [2] и неорганических ионитов, таких как цирконий-кремнеземные [3, 4] и гидрофосфат циркония (ГФЦ) [5, 6]. Тем не менее, скорость ионного обмена на таких ионитах является крайне низкой, что обусловлено комплексообразованием с функциональными группами полимерных ионитов [2] либо образованием новой фазы в

случае неорганических ионитов кристаллической модификации [5].

Решением проблемы может быть инкорпорирование частиц неорганических ионитов в ионообменную полимерную матрицу. При этом следует ожидать, что скорость ионного обмена, зависящая от размеров гранул, будет значительно выше, чем на неорганических ионитах. Ранее нами были получены иониты, содержащие как неагрегированные наночастицы неорганической составляющей – ГФЦ [7], так и их агрегаты преимущественно микронных размеров [7, 8]. Установлено, что функциональные свойства материалов определяются не только состоянием инкорпорированных наночастиц, но и их количеством. Следует предположить, что уменьшение размера агрегатов позволит

достичь оптимального соотношения габаритов неорганических включений и их количества в полимерной матрице. Для получения таких включений целесообразной является трансформация пористой структуры гелевого ионита. Такая трансформация возможна в неводных средах вследствие сорбции органического растворителя с одной стороны и усиления электростатического отталкивания противоположных – с другой. В отличие от макропористых ионитов, традиционно используемых для получения органо-неорганических композитов [9, 10], гелевые иониты характеризуются большим объемом пор, размер которых не превышает 200 нм [7, 8]. Таким образом, цель работы включала целенаправленное регулирование размеров частиц неорганического модификатора в полимерной матрице и тестирование органо-неорганического ионита для извлечения следовых количеств соединений урана(VI) из водных растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для модифицирования использовали сильнокислотную гелевую катионообменную смолу (далее – полимерная матрица) Dowex HCR-S (Dow Chemical), являющуюся аналогом ионита КУ 2-8. Предварительно ионит последовательно промывали 1 М растворами NaOH и HCl (удаление неорганических примесей), отмывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата. Подготовленный таким образом образец ионита маркировали как КС-1. Этот образец затем выдерживали 1 ч в ацетоне (реорганизация полимерной матрицы) и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Таким путем получали образец КС-2.

Процедура модифицирования включала: (i) импрегнирование навески образца КС-2 1 М раствором ZrOCl_2 в течение 24 ч (соотношение объемов ионита и раствора составляло 1:100), (ii) промывание 0.01 М раствором HCl (промывание прекращали, когда значение pH элюата достигало 2), (iii) обработку 1 М H_3PO_4 , промывку деионизированной водой до нейтральной реакции элюата, высушивание в эксикаторе, обработку ультразвуком при 30 кГц с использованием устройства Bandelin (Bandelin) для удаления осадка с внешней

поверхности гранул, высушивание в эксикаторе до постоянной массы и взвешивание. Указанным способом получен образец КС-2-ГФЦ. Содержание ГФЦ определяли по приросту массы. Для сравнения использовали также и неорганический ионит ГФЦ, полученный смешением реагентов (растворов ZrOCl_2 и H_3PO_4) с последующим диспергированием в октане [11]. Диаметр частиц сорбентов измеряли с помощью оптического микроскопа, снабженного камерой Горяева [12].

При исследовании композитов методом эталонной контактной порометрии [13, 14] образцы предварительно вакуумировали при 353 К, затем фиксировали на крупнопористой подложке и пропитывали водой при указанных условиях. Контакт между исследуемым и эталонными образцами осуществляли при фиксированном давлении 0.1 МПа. Комплект образец-эталон периодически разбирали и взвешивали.

Перед съемкой ЯМР ^{23}Na спектров немодифицированные смолы обрабатывали NaOH и отмывали водой до нейтральной реакции элюата. Образцы помещали в стеклянную ампулу диаметром 5 мм, спектры записывали на спектрометре AVANCE 400 с использованием одноимпульсных методик в режиме накопления при частоте 162 МГц. Значения химических сдвигов определяли относительно NaCl. Полученные спектры разлагали на составляющие при помощи программы PeakFit v. 4.12.

Содержание Zr и P в композите определяли рентгенофлуоресцентным методом при помощи спектрометра X-Supreme8000 XRF (Oxford Instruments).

Морфологию композита исследовали методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) посредством микроскопа JEOL JEM 1230 (Jeol). Для сравнения исследовали также образец, полученный аналогично [7], который содержал нативные наночастицы, введенные в нетрансформированную полимерную матрицу. Для оттенения отдельных участков полимера ионит обрабатывали 0.001 М раствором CuSO_4 . Оттенение использовали также и при исследовании композита КС-2-ГФЦ.

Сорбатами служили соединения урана(VI), находящиеся в модельных растворах ацетата уранила с концентрацией 0.0002 М в

присутствии 0.02 М HCl. Исходные значения рН растворов составляли 2.5. С подобными растворами приходится сталкиваться на практике при очистке разбавленных технологических растворов и сточных вод уранодобывающей промышленности после экстракционного извлечения урана из осветленных растворов [15]. Кинетику сорбции при указанном рН исследовали также и в присутствии FeCl₃ – концентрация соли составляла 0.0045 М.

Сорбцию соединений урана(VI) проводили в статическом режиме при 20±2 °С в условиях непрерывного встряхивания. Соотношение массы воздушно-сухого ионита и объема сорбата составляло 1:500. Предварительно навеску ионита замачивали в воде. По истечении определенного периода жидкую и твердую фазы разделяли, фильтрат анализировали на содержание урана(VI) фотометрическим методом с помощью фотоколориметра КФК-2МП по методике [16], предполагающей использование в качестве реагента арсеназо III. Об эффективности процесса судили по степени извлечения (*S*, %) соединений урана(VI) и величине удельной сорбции (*A*).

Исследовали также сорбцию соединений урана из раствора, не содержащего катионов других металлов, при различных значениях рН, регулируемых HCl и NaOH. Соотношение твердой и жидкой фаз было аналогично указанному выше, время контакта составляло 80 мин.

ТЕОРИЯ

При осаждении в ионите нерастворимого соединения *CatAn* энергетически выгодным является укрупнение частиц за счет растворения мелких образований и переосаждение их на более крупных. Таким образом, снижается энергия Гиббса системы вследствие уменьшения площади поверхности частиц. Влияние размера частиц на их растворимость отражает уравнение Оствальда-Фрейндлиха [17]:

$$\ln \frac{\bar{C}_{CatAn}}{C_{CatAn,\infty}} = \frac{\beta V_m \sigma}{RT r} \quad (1)$$

Здесь \bar{C}_{CatAn} – концентрация растворенного соединения в фазе ионита, $C_{CatAn,\infty}$ –

концентрация насыщенного раствора этого соединения, β – фактор формы частицы, V_m – мольный объем *CatAn*, σ – поверхностное натяжение растворителя, R – универсальная газовая константа, T – температура, r – радиус частиц, символ “ \leftrightarrow ” соответствует фазе ионита. Для однозарядных ионов

$$\bar{C}_{CatAn} = [\overline{Cat^+}] = \frac{PP_{CatAn}}{[An^-]}, \text{ здесь квадратные}$$

скобки отвечают равновесной концентрации. Если растворимость соединения *CatAn* невысока, при избытке кислоты справедливо:

$$[An^-] = C_{HAn} - \frac{[\overline{Cat^+}]V_i}{V_{HAn}}, \quad (2)$$

где V_i и V_{HAn} – объемы ионита и кислоты соответственно, C_{HAn} – начальная концентрация кислоты. Помимо этого, $[\overline{Cat^+}] = A + [\overline{Cat^+}]_{ad}$, где A – обменная емкость ионита, определяемая, как правило, по Na^+ , $[\overline{Cat^+}]_{ad}$ – концентрация ионов, сорбированных по необменному механизму. Таким образом:

$$\bar{C}_{CatAn} = \frac{PP_{CatAn}}{C_{HAn} - \frac{(A + [\overline{Cat^+}]_{ad})V_i}{V_{HAn}}}, \quad (3)$$

Следовательно,

$$r = \frac{\beta V_m \sigma}{RT \ln \frac{PP_{CatAn}}{C_{CatAn,\infty} \left(C_{HAn} - \frac{(A + [\overline{Cat^+}]_{ad})V_i}{V_{HAn}} \right)}} \quad (4)$$

Растворяться и переосаждаться будут частицы, размер которых меньше величины, определяемой уравнением (4).

Из уравнения (4) следуют важные выводы. Прежде всего, более мелкие частицы будут образовываться в ионите, обменная емкость которого больше. К аналогичному результату приводит увеличение соотношения объемов ионита и раствора, увеличение концентрации раствора соли металла, используемой для импрегнирования ионита (возрастание величины $[\overline{Cat^+}]_{ad}$), а также уменьшение концентрации кислоты. Увеличение заряда

катионов приводит к образованию более крупных частиц (уменьшение обменной емкости ионита по этим ионам). Можно также предположить, что растворимость различных соединений не оказывает существенного влияния на размер частиц: уменьшение произведения растворимости компенсируется уменьшением концентрации насыщенного раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе полимерных ионообменных материалов образуются наноразмерные неоднородности, образующиеся за счет диполь-дипольного взаимодействия функциональных групп [18]. Такие неоднородности (круглые белые пятна) видны на ТЭМ-изображении

воздушно-сухого композита за счет отщепления как цирконием, так и Cu^{2+} (рис. 1). Оттенены неоднородности, содержащие незамещенные функциональные группы. Видно, что импрегнирование ионита ацетоном приводит к уменьшению размера неоднородностей от ~20 до 5 нм.

ЯМР ^{23}Na спектр исходной ионообменной смолы (образец КС-1), находящейся в воздушно-сухом состоянии, демонстрирует 2 сигнала (рис. 2). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в слабом и сильном поле составляет 1:4. Для образца КС-2, обработанного ацетоном, сигнал в слабом поле уширяется, а его интегральная интенсивность возрастает.

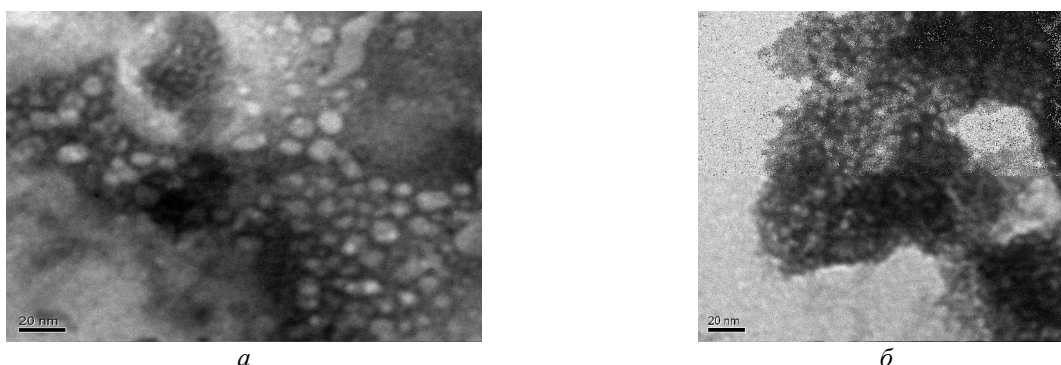


Рис. 1. ТЭМ изображение ионитов до (а) и после (б) обработки ацетоном. Круглые белые пятна соответствуют наноразмерным неоднородностям, где ионы Cu^{2+} не локализованы

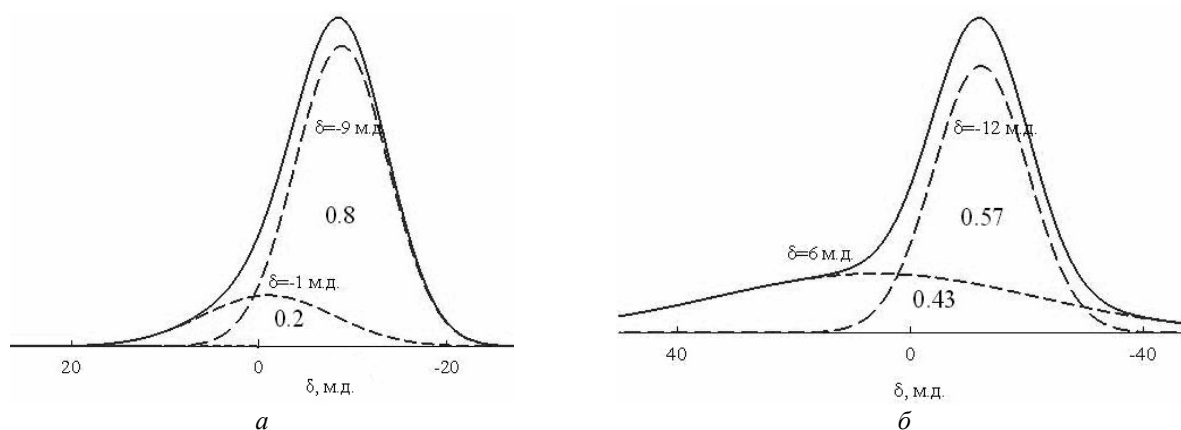


Рис. 2. ЯМР ^{23}Na спектры ионообменной смолы – исходной (а) и после импрегнирования ацетоном (б)

Наличие двух сигналов связано, по-видимому, с различными состояниями Na^+ (противоионов функциональных групп). Вероятно, часть функциональных групп формирует неоднородности, а другая часть

находится вне этих неоднородностей. Импрегнирование ионита ацетоном приводит к изменению соотношения количества таких групп.

При набухании из наноразмерных неоднородностей формируются кластеры,

соединенные между собой наноразмерными каналами [18]. Такие поры образуются за счет гидрофильных участков полимерных цепей, содержащих функциональные группы. Вода и полимер в кластерах и каналах представляют собой отдельные фазы, на этом основании полости, заполненные водой, относят к порам. Помимо кластеров и каналов, пористая структура ионообменных материалов включает межгелевые промежутки, где располагаются гидрофобные участки полимерных цепей, а также дефекты структуры микронных размеров.

Все указанные поры видны на интегральных и дифференциальных порограммах (рис. 3), представленных в виде зависимостей объема пор (V) от логарифма радиуса (r). В первом случае объем тех или иных пор определяется по высоте ступеней кривых, а во втором – по площади соответствующих максимумов. Характеристики пористой структуры ионитов представлены в табл. 1. Микропоры (каналы) идентифицируются по интегральным порограммам (пересечение кривых с осью ординат).

На дифференциальных кривых прослеживаются несколько максимумов: пик при $\lg r = 1$ (нм) отвечает кластерам, а при $\lg r = 1.4$ (нм) – межгелевым промежуткам

[7, 8]. Максимумы при $\lg r = 3.3$ и 4.2 (нм) соответствуют дефектам структуры, а большие поры – промежуткам между частицами ионита. Импрегнирование ацетоном приводит к уменьшению микропористости ионообменной смолы, при этом пики, отвечающие кластерам и межгелевым промежуткам, смещаются в область более низких значений $\lg r$.

Очевидно, трансформация пористой структуры ионита связана с реорганизацией кластеров и каналов в среде ацетона – уменьшением их размера. Это подтверждается данными ТЭМ (уменьшение размеров неоднородностей воздушно-сухого ионита) и ЯМР ^{23}Na спектроскопии (изменение соотношения площадей сигналов, отвечающих различной локализации противоионов). Реорганизация, вероятно, связана с сорбцией органики на гидрофобных участках полимерных цепей. С другой стороны, трансформация пористости может быть результатом усиления электростатического отталкивания противоионов за счет значительно меньшей диэлектрической проницаемости ацетона по сравнению с водой. Реорганизация носит необратимый характер – при контакте с водой первоначальный размер кластеров не восстанавливается.

Таблица 1. Характеристики ионитов

Образец	КС-1	КС-2	КС-2-ГФЦ
Эффективный диаметр гранул, мм	0.54	0.53	0.63
Содержание ГФЦ, масс %	–	–	10
Мольное соотношение Zr:P	–	–	1:0.31
Кажущаяся плотность воздушно-сухого образца, г/см ³	0.47	0.42	0.59
Истинная плотность воздушно-сухого образца, г/см ³	1.71	1.70	1.84
Объем пор на единицу массы ионита, см ³ /г	1.53	1.80	1.18
Объем пор на единицу объема ионита, см ³ /см ³	0.72	0.75	0.68
Объем каналов на единицу массы ионита, см ³ /г	0.85	0.65	0.68
Объем кластеров на единицу массы ионита, см ³ /г	0.13	0.10	0.07
Объем каналов на единицу объема ионита, см ³ /см ³	0.4	0.27	0.39
Объем кластеров на единицу объема ионита, см ³ /см ³	0.06	0.04	0.04
α	0.87	0.87	0.91
Радиус кластеров, нм	10	3	1.5
Эффективный радиус транспортных пор, нм	2.2	1.3	1.0

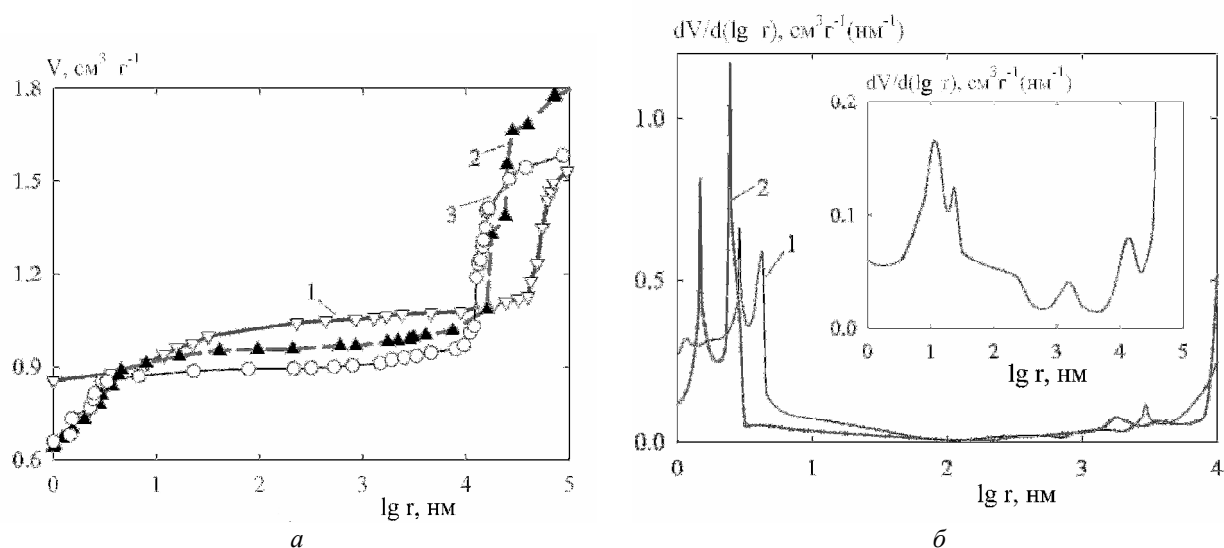


Рис. 3. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение пор по радиусам для исходной ионообменной смолы (1 а, врезка рис. 3 б), смолы, обработанной ацетоном (2 а, 1 б), и композита (3 а, 2 б)

При модифицировании ионообменной смолы образуются, в основном, небольшие агрегаты наночастиц, размер которых в поперечнике составляет 50–200 нм (рис. 4). Такие частицы, вероятно, располагаются, в межгелевых промежутках. Действительно, поры указанного размера видны на порограммах (см. рис. 3). Поскольку температура предобработки не предполагает удаление связанной воды с поверхности ГФЦ, порограммы отражают только структуру полимерной составляющей. Известно, что при модифицировании исходной смолы образуются неагрегированные наночастицы, которые стабилизируются стенками мелких пор – кластеров и каналов. Тем не менее, в смоле, пористая структура которой реорганизована, осаждение в мелких порах не происходит. Некоторое увеличение объема пор межгелевых промежутков по сравнению с кластерами связано, очевидно, с большим осмотическим давлением в межгелевых промежутках по сравнению с кластерами.

Формирование более крупных частиц в реорганизованной матрице (по сравнению с исходной) обусловлено, очевидно, меньшей концентрацией необменно сорбированного электролита, которая определяется концентрацией коионов в соответствии с принципом электронейтральности. Число переноса коионов можно рассчитать из формулы [19]:

$$\bar{t}_{An} = 1 - t_{Cat} \left(1 + \frac{FrC_{Cat}}{k\bar{\eta}} \right) \left(t_{Cat} + \frac{FrC_{Cat}}{k\bar{\eta}} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где \bar{t}_{An} – число переноса коионов в катионите, t_{Cat} – число переноса в растворе, $\bar{\eta}$ – плотность заряда, k – коэффициент формы пор.

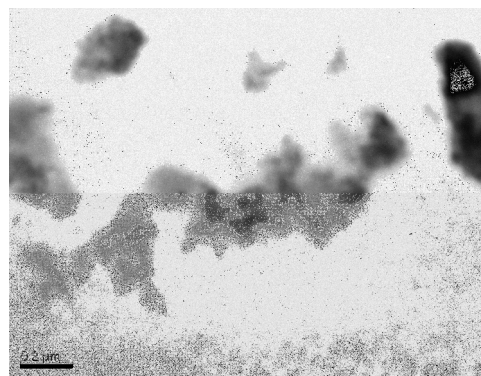


Рис. 4. ТЭМ изображение агрегатов ГФЦ, инкорпорированных в полимерную матрицу

Вычитаемое представляет собой функцию, которая описывает зависимость числа переноса противоионов (\bar{t}_{Cat}) от радиуса пор, определяющих избирательность ионообменного материала к иону того или иного знака заряда (в нашем случае, к катионам). Такими порами являются транспортные поры (кластеры и каналы). Указанную функцию

можно представить в виде $\bar{t}_{Cat} = \frac{a + bx}{c + dx}$, где

$$x = \bar{r}, \quad a = c = t_{Cat}, \quad b = \frac{t_{Cat} FC_{Cat}}{k\eta},$$

$$d = \frac{FC_{Cat}}{k\eta}. \quad \text{Отсюда видно, что число}$$

переноса противоионов возрастает по мере уменьшения радиуса транспортных пор и становится равным единице при $\bar{r} \rightarrow 0$. Соответственно, число переноса коионов при этих условиях равно 0. Иными словами, концентрация необменно сорбированного электролита снижается с уменьшением радиуса транспортных пор. Эффективный радиус транспортных пор можно определить как $\alpha \bar{r}_1 + (1 - \alpha) \bar{r}_2$, где \bar{r}_1 и \bar{r}_2 – радиусы каналов (микропор) и кластеров соответственно, α – доля микропор в пористости, обусловленной транспортными порами. Предполагается, что $\bar{r}_1 = 1$ нм. Как следует из табл. 1, эффективный радиус транспортных пор уменьшается при переходе от исходной смолы к образцу, импрегнированному ацетоном. Очевидно, поэтому в реорганизованной полимерной матрице образуется ГФЦ с невысоким содержанием фосфора. В массивном ГФЦ мольное соотношение Zr:P составляет 1:2.

Состав ионитов, а также пористая структура полимерной матрицы определяют функциональные свойства материалов.

Изучены закономерности сорбции соединений урана полимерным ионитом КС-2, органо-неорганическим КС-2-ГФЦ, а также неорганическим ГФЦ. Равновесие сорбции достигалось в течение 120 (КС-2) и 160 (КС-2-ГФЦ) мин (рис. 5). Тем не менее, на начальном участке кинетическая кривая для органо-неорганического ионита демонстрирует (табл. 2) несколько более крутой подъем (меньшее время полуобмена $t_{1/2}$). В случае неорганического ионита равновесие сорбции не устанавливается и на протяжении 7 суток, при этом степень извлечения урана(VI) из раствора не превышает 34%. Таким образом, для органо-неорганического ионита характерна значительно более высокая скорость сорбции по сравнению с неорганическим и даже несколько большая – по сравнению с полимерным, несмотря на более крупный размер зерен композита. Данный факт обусловлен, по-видимому, небольшим размером инкорпорированных частиц ГФЦ. Помимо этого, поры полимерной составляющей композита являются более регулярными, чем поры образца КС-2. Об этом свидетельствуют более ярко выраженные максимумы на дифференциальной порограмме (см. рис. 3), что указывает на меньший вклад сужений-расширений пор в общую пористость, а также на меньшую извилистость пор. В регулярных порах перенос ионов осуществляется быстрее, чем в нерегулярных [20], даже несмотря на меньший размер последних.

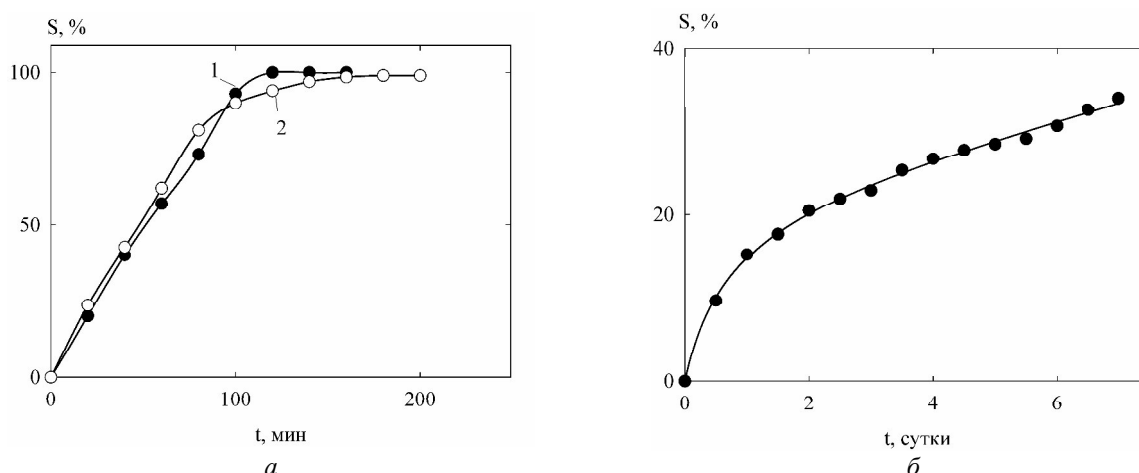


Рис. 5. Временные зависимости степени извлечения соединений урана(VI) из растворов образцами КС-2 (а, 1); КС-2-ГФЦ (а, 2) и ГФЦ (б)

Таблица 2. Кинетические характеристики процесса сорбции соединений урана(VI) (диффузионные модели)

Образец	$d_{\text{ср}}$, мм	t_p , мин	$t_{1/2}$, мин	Внешняя диффузия		Внутренняя диффузия		
				β , мин ⁻¹	R^2	B , мин ⁻¹	$D \times 10^{12}$, м ² ·с ⁻¹	R^2
ГФЦ	0.75	–	–	0.00022	0.9940	0.0002	0.0475	0.9944
КС-2	0.53	120	51	0.0180	0.9906	0.0321	3.8600	0.9989
		7200*	–	0.0016*	0.9967*	–	–	–
КС-2-ГФЦ	0.63	160	47	0.0175	0.9937	0.0317	5.4500	0.9983
		2160*	–	0.0008*	0.9881*	0.0001*	0.0172*	0.9826*

*сорбция соединений урана(VI) из многокомпонентных растворов, содержащих U(VI) и Fe(III)

Ионит, модифицированный ГФЦ, быстрее сорбирует соединения урана(VI) из раствора, содержащего избыток ионов Fe^{3+} , чем немодифицированный (рис. 6). Следует отметить, что в этом случае скорость сорбции соединений урана(VI) значительно ниже, чем при их извлечении из раствора, не содержащего ионы железа: длительность быстрой стадии достигает ≈ 27 ч (в отсутствие катионов Fe^{3+} такая стадия длится 1.5–2 ч, см. рис. 5). Это обусловлено, вероятно, конкурирующим влиянием трехзарядных ионов, образующих недиссоциированные ионные пары Fe^{3+} с сульфокислотными группами полимера и фосфорнокислыми группами неорганической составляющей. В этом случае реализуется ионный обмен не только противоионов H^+ на катионы уранила, но и замещение указанными катионами ионов Fe^{3+} , которое осуществляется гораздо медленнее. Тем не менее, композит демонстрирует более высокую скорость сорбции по сравнению с немодифицированным ионитом.

Сделаем некоторые количественные оценки. Для расчета внешней диффузии (переноса в растворе на границе раздела с ионитом) использовали уравнение [20]:

$$\ln(1-F) = -\beta t, \quad (6)$$

где $F = S / S_{\infty}$ – степень завершения процесса, S и S_{∞} – степени извлечения ионов из раствора сорбцией в момент времени t и при равновесии, β – константа скорости внешней диффузии.

Для определения вклада внутренней диффузии (переноса в зернах ионита) в скорость сорбции использовали упрощенное уравнение Бойда-Адамсона-Майерса, представленное в виде [21]:

$$\ln(1-F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - Bt, \quad (7)$$

где Bt – безразмерный параметр, или критерий гомохронности Фурье; B – константа скорости обмена, характеризующая внутридиффузионный механизм и связанная с коэффициентом внутренней диффузии уравнением:

$$B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}. \quad (8)$$

Здесь r_0 – средний радиус частиц сорбента, D – коэффициент внутренней диффузии. Уравнение (7), справедливое при $F > 0.7$, было изначально получено для изотопного обмена, т.е. при равенстве коэффициентов самодиффузии обмениваемых ионов. При обмене ионов с различной подвижностью (H^+ и ионов уранила) выражение (8) выполняется только при низком содержании в ионите ионов с меньшей подвижностью (ионов уранила) [22]. Учитывая, что содержание урана(VI) составляет величину порядка 0.01–0.1 ммоль/г (табл. 3), применение формул (7) и (8) вполне оправдано. Таким образом, константы β и B определяли как тангенс наклона прямых $\ln(1-F) - t$. В случае внешней диффузии прямая проходит через начало координат, а внутренней – смещена по оси ординат на $\ln \frac{6}{\pi^2}$, при этом анализировали участок, отвечающий $F > 0.7$.

Сопоставление значений констант внешней и внутренней диффузии β и B (см. табл. 2) позволяет констатировать, что сорбция соединений урана из однокомпонентных (по металлу) растворов исследуемыми сорбентами протекает в смешанно-диффузионном режиме, однако внешняя диффузия протекает немного медленнее, чем внутренняя. Как известно [21], при сорбции из растворов одинаковой концентрации внешняя диффузия характерна для ионитов с более высокой концентрацией

фиксированных ионов, с меньшей степенью поперечной связанности ионита и с меньшим размером зерен. Необходимо отметить, что для органо-неорганического ионита и немодифицированной смолы коэффициенты диффузии уранил-ионов являются величинами одного порядка, причем для композита – даже несколько выше.

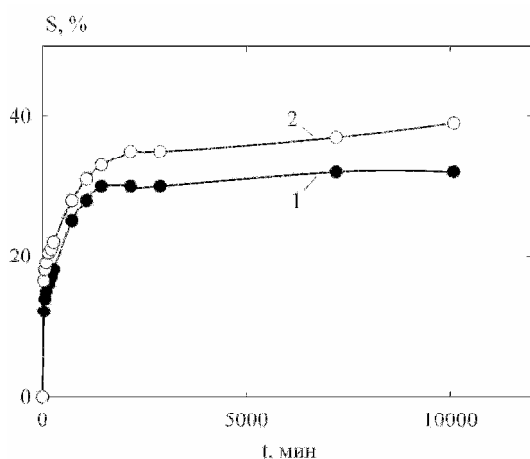


Рис. 6. Временные зависимости степени извлечения соединений урана(VI) из растворов, содержащих U(VI) и Fe(III), образцами КС-2 (1) и КС-2-ГФЦ (2)

Для выяснения вклада в кинетику ионного обмена скорости химического взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами использовали модели [23] псевдопервого:

$$\ln (A_{\infty} - A) = \ln A_{\infty} - K_1 t \quad (9)$$

и псевдвторого порядков:

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{K_2 A_{\infty}^2} + \frac{t}{A_{\infty}}, \quad (10)$$

где A и A_{∞} – сорбционная емкость, достигаемая за определенный промежуток времени, и равновесная, соответственно, K_1 и K_2 – константы скорости, соответственно, псевдопервого и псевдвторого порядка.

Справедливость той или иной модели предполагает соответствующий механизм взаимодействия сорбата с функциональными группами сорбента. Анализируя расчеты, проведенные с использованием моделей (9) и (10) (табл. 3), и сопоставляя коэффициенты корреляции, а также рассчитанные и экспериментальные значения A_{∞} можно заключить, что сорбция соединений урана(VI) на ГФЦ, скорее всего, описывается уравнением псевдопервого порядка. Следовательно, ионный обмен осложнен и химическим взаимодействием сорбата с ионитом; соотношение сорбируемый ион : функциональная группа составляет 1 : 1 [23]. Такое взаимодействие может заключаться как в дополнительном комплексобразовании, так и в гидролизе сорбированных ионов непосредственно в фазе ионита, что формально можно рассматривать как гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания [24]. Подтверждение этого предположения требует дальнейших исследований.

Таблица 3. Кинетические характеристики сорбции соединений урана(VI) (модели псевдопервого и псевдвторого порядков)

Образец	A_{∞} ммоль/г (экспериментальное значение)	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
		A_{∞} ммоль/г (рассчитанное значение)	$K_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	A_{∞} ммоль/г (рассчитанное значение)	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
ГФЦ	0.034	0.029	0.0002	0.9940	0.038	10.94	0.9925
КС-2	0.100	0.178	0.0290	0.9893	0.155	73.89	0.9433
	0.032*	0.017*	0.0016*	0.9967*	0.033*	189.58*	0.9997*
КС-2-ГФЦ	0.100	0.175	0.0288	0.9899	0.156	69.60	0.9434
	0.037*	0.021*	0.0008*	0.9881*	0.039*	131.90*	0.9986*

*сорбция соединений урана(VI) из многокомпонентных растворов, содержащих U(VI) и Fe(III)

При отсутствии катионов Fe^{3+} в растворе механизм сорбции на образце КС-2, по-видимому, включает только ионообменное взаимодействие (относительное отклонение рассчитанных значений A_∞ от экспериментального составляет 55–75 %). При сорбции из многокомпонентного раствора ионный обмен осложнен химическим взаимодействием. Подтверждением этого служат аномально низкие коэффициенты диффузии, порядок величин которых составляет $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Такое взаимодействие может заключаться в вытеснении уранил-ионами ионов Fe^{3+} из недиссоциированных ионных пар. Кинетика сорбции, скорее всего, описывается моделью псевдотортого порядка.

В случае композита наблюдаются аналогичные закономерности – ионообменный механизм сорбции соединений урана(VI) при отсутствии ионов Fe^{3+} и химическое взаимодействие, соответствующее модели псевдотортого порядка – при наличии избытка этих ионов. Таким образом, кинетика ионного обмена определяется, в основном, полимерной составляющей, а лимитирующими стадиями являются диффузия в растворе у поверхности раздела твердой и жидкой фаз, а также диффузия вглубь зерен ионита.

Поскольку уран(VI) в водной среде образует разнообразные ионные формы, состав которых определяется кислотностью среды [25], сорбция существенно зависит от pH раствора (рис. 7). Известно, что в отсутствие избытка ионов CH_3COO^- в интервале pH 2–4 в растворе, концентрация которого в пересчете на UO_2^{2+} составляет 0.05 ммоль/дм^3 , доминируют ионы UO_2^{2+} , содержание форм $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ незначительно, но, тем не менее, нарастает по мере увеличения pH. В диапазоне pH 4–6 сосуществуют формы $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (максимальное содержание при pH 5), UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, последние при pH 6 становятся преобладающими. При этом с увеличением pH возрастает доля растворимых комплексов $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а содержание форм UO_2^{2+} уменьшается. По-видимому, слабо выраженный максимум при pH 4 на кривой, отвечающей зависимости сорбции от начального значения pH раствора, связан с влиянием ряда конкурирующих факторов: снижения концентрации формы UO_2^{2+} , а также нарастания содержания однозарядных и

незаряженной форм, с одной стороны, и увеличения содержания формы $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ – с другой. При pH 7 в растворе доминируют формы $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, в заметных количествах содержится также форма $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$. Дальнейшее повышение pH приводит практически к исчезновению катионных форм и к снижению содержания незаряженного комплекса $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а также к образованию анионных форм $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, последняя при pH 10 становится доминирующей. Резкое снижение сорбции на немодифицированном ионите в диапазоне pH 6–10 обусловлено, очевидно, возрастанием содержания в растворе именно анионных форм. Поглощение катионитом нейтральных гидроксокомплексов может быть обусловлено их адсорбцией на гидрофобных участках полимерных цепей.

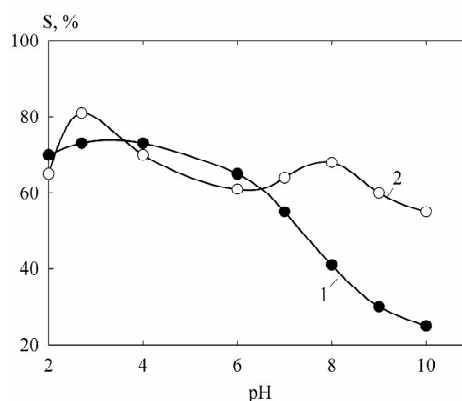


Рис. 7. Извлечение из раствора соединений урана(VI) при различных начальных значениях pH. Иониты: немодифицированная смола (1) и композит (2)

В случае органо-неорганического ионита максимум на кривой S-pH отвечает pH 3 и выражен более четко, чем в случае немодифицированной смолы. Наличие максимума обусловлено, по-видимому, указанными выше конкурирующими факторами, связанными с состоянием ионов в растворе. Помимо этого, с возрастанием pH усиливается диссоциация фосфорнокислых групп инкорпорированного ГФЦ. Неорганический ионит с низким содержанием фосфора, несомненно, содержит нефосфатированные участки, представляющие собой гидратированный диоксид циркония, содержащий –ОН группы, способные к обмену как катионов, так и анионов в зависимости от кислотности раствора. Максимум при pH 8

может быть обусловлен влиянием конкурирующих факторов: ослаблением анионообменной способности –ОН групп при возрастании pH, с одной стороны, и увеличением содержания анионных форм в растворе – с другой.

ВЫВОДЫ

При контакте ионообменной смолы с неорганическим растворителем происходит реорганизация пористой структуры полимера, заключающаяся в уменьшении размеров кластеров и межгелевых промежутков с одновременным увеличением их объема. В реорганизованной матрице осаждаются преимущественно небольшие агрегаты наночастиц ГФЦ, располагающиеся, очевидно, в межгелевых промежутках. Инкорпорированный ионит характеризуется пониженным содержанием фосфора. Фактором, обуславливающим размер частиц, а также невысокую степень фосфатирования, является снижение необменно сорбированных $ZrOCl_2$ и H_3PO_4 при модифицировании, что обусловлено меньшими размерами кластеров и межгелевых промежутков реорганизованной полимерной матрицы по сравнению с исходной.

Наличие как фосфорнокислых, так и –ОН групп обуславливает как катионообменную, так и анионообменную способность композита, благодаря чему материал демонстрирует значительную сорбционную активность по отношению к соединениям урана(VI) в широком интервале pH (2–10). Малый размер

инкорпорированных частиц обуславливает высокую скорость сорбции, лимитирующими стадиями которой, как и в случае полимерного ионита, являются диффузия в растворе на границе раздела фаз и диффузия в зернах ионита. Это отличает композит от массивного ГФЦ: сорбция соединений U(VI) на этом ионите осложнена химической реакцией, которой соответствует модель псевдопервого порядка. Таким образом, сорбция на органо-неорганическом ионите определяется полимерной составляющей. Сорбция в присутствии Fe^{3+} как на немодифицированной, так и на модифицированной смоле осложнена химическим взаимодействием. Такое взаимодействие может заключаться в вытеснении ионами уранила ионов Fe^{3+} из недиссоциированных ионных пар, которые последние образуют с функциональными группами ионитов. При этом скорость сорбции на композите является более высокой, чем на немодифицированной смоле, что, по-видимому, связано с облегченным переносом ионов в полимерной составляющей вследствие более регулярной структуры транспортных пор.

Дальнейшее совершенствование сорбционных процессов селективного или коллективного извлечения соединений урана поможет решить важную экологическую проблему Украины: вовлечение в сферу промышленного производства бедных руд, отвалов и хвостов обогатительных фабрик, рудников с компенсацией части затрат за счет получения дорогостоящей попутной продукции.

Органо-неорганический ионит, що містить гідрофосфат цирконію, для вилучення сполук урану(VI) з водних розчинів

Ю.С. Дзязько, Н.О. Перлова, О.В. Перлова, В.Ф. Сазонова, Л.М. Пономарьова, Ю.М. Вольфович, О.В. Пальчик, В.В. Трачевський, В.М. Беляков

*Институт загальної і неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна, dzyazko@gmail.com*

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна, olga_perlova@onu.edu.ua*

Федеральна державна бюджетна установа науки

*Институт фізичної хімії та електрохімії ім. О.Н. Фрумкіна Російської академії наук
Ленінський проспект, 31, Москва, 119071, РФ, yuvolf40@mail.ru*

*Институт металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України
просп. Академіка Вернадського 36, Київ, 03680, Україна, trachev@imp.kiev.ua*

Розроблено спосіб модифікування полімерної гелевої іонообмінної матриці, який включає реорганізацію її пористої структури у неводному середовищі. Спосіб дозволяє осаджувати у полімері агрегати наночастинок гідрофосфату цирконію із низьким вмістом фосфору. Розмір агрегатів становить до ≈ 200 нм у поперечнику. Проаналізовано фактори, які дозволяють регулювати розміри інкорпорованих частинок в іонообмінному полімері. Показано, що швидкість вилучення композитом сполук U(VI) із водного розчину є вищою, ніж у випадку немодифікованого іоніту, та визначається іонообмінною складовою. Встановлено, що сорбція сполук U(VI) з індивідуального розчину відбувається у змішано-дифузійному режимі, а з розчину, який містить іони Fe^{3+} – ускладнена хімічною реакцією, яка описується моделлю псевдодругого порядку. Показано, що композит ефективно сорбує сполуки U(VI) в інтервалі рН розчинів 2-10.

Ключові слова: органо-неорганичний іонит, агрегати наночастинок, еталонна контактна порометрія, гідрофосфат цирконію, сполуки U(VI)

Organic-inorganic ion-exchanger containing zirconium hydrophosphate for removal of uranium(VI) compounds from aqueous solutions

Yu.S. Dzyazko, N.A. Perlova, O.V. Perlova, V.F. Sazonova, L.N. Ponomareva,
Yu.M. Volkovich, A.V. Palchik, V.V. Trachevskii, V.N. Belyakov

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine, dzyazko@gmail.com*

I.I. Mechnikov Odessa National University

2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine, olga_perlova@onu.edu.ua

Federal State Scientific Organization

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS

31 Leninskii Pr., Moscow, 119071, RF, yuvolf40@mail.ru

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine

36 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine, trachev@imp.kiev.ua

In order to obtain organic-inorganic ion-exchanger, a method has been proposed involving reorganization of a gel-like cation exchange matrix in non-aqueous media followed by zirconium hydrophosphate precipitation. Reorganization, which is confirmed with methods of standard contact porosimetry and NMR ^{23}Na spectroscopy, means a narrowing of transport pores of the polymer. As a result of precipitation in the reorganized matrix, aggregates of zirconium hydrophosphate nanoparticles are formed. Scanning electron microscopy has shown the size of these formations to be of ≈ 200 nm in diameter. It has been found with a method of X-ray fluorescence analysis, a molar ratio of Zr:P in the inorganic constituent is 1:0.31. The regularities of precipitation are considered from the point of view of Ostwald-Freundlich and Volkovich equations. Inorganic method with a low content of phosphorus. Small size of the incorporated particles provides high rate of removal of U(VI) cationic compounds from individual aqueous solution containing also HCl (pH 2.5). The regime of sorption is mixed-diffusion, the

coefficients of $U(VI) \rightarrow H^+$ exchange for particle diffusion are 5.45×10^{-12} (composite), 3.86×10^{-12} (unmodified resin), 4.75×10^{-14} (individual zirconium hydrophosphate) $m^2 s^{-1}$. In the case of sorption from the solution containing also Fe(III), U(VI) sorption is complicated with a chemical reaction of the pseudo-second order. In opposite to unmodified resin, the composite removes U(VI) compounds in a wide range of the solution pH (2-10).

Keywords: organic-inorganic ion exchanger, aggregates of nanoparticles, standard contact porosimetry, zirconium hydrophosphate, U(VI) compounds

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawakami F., Tokiwai M., Fujii Ya. Plant designing of ion exchange chemical uranium enrichment and its non-proliferation aspects // Prog. Nucl. Energy. – 2011. – V. 53, N 7. – P. 974–979.
2. Zaganiari E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy. – Paris: Books on Demand France, 2009. – 200 p.
3. Ярошенко Н.А., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А. Сорбция соединений урана цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 6. – С. 856–862.
4. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Ярошенко Н.А. Кинетика сорбции соединений урана(VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 6. – С. 1014–1019.
5. Vesely V., Ruvarac A., Sedlakova L. Sorption of uranyl ions on zirconium phosphates at elevated temperatures // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30, N 4. – P. 1101–1110.
6. Borovinskii V.A., Lyzlova E.V., Ramazanov L.M. Sorption of uranium on zirconium phosphate inorganic cation exchanger // Radiochem. – 2001. – V. 43, N 1. – P. 84–86.
7. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd^{2+} ions from diluted solutions // Sep. Sci. Technol. – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140–2149.
8. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties // Microporous Mesoporous Mater. – 2014. – V. 198. – P. 55–62.
9. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta, A.K. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 166, N 3. – P. 923–931.
10. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C. et al. A comparative study on Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 152, N 2. – P. 469–475.
11. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapique F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers // Sep. Purif. Technol. – 2005. – V. 45, N 2. – P. 141–146.
12. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Москва: Химия, 1986. – 216 с.
13. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics // Russ. Chem. Reviews. – 2012. – V. 81. – P. 936–959.
14. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders // Porous materials and powders used in different fields of science and technology. – London: Springer-Verlag, 2014. – P. 1–8.
15. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Под ред. Д. И. Скороварова. – Москва: Атомиздат, 1979. – 280 с.
16. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. Уран. Методы его определения. – Москва: Атомиздат, 1964. – 503 с.
17. Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization. – Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. – 329 p.
18. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – Москва: Наука, 1996. – 388 с.
19. Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 665–672.
20. Eikerling M., Kharkats Y.I., Kornyshev A.A., Volkovich Y.M. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, N 8. – P. 2684–2699.
21. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – Москва: Химия, 1976. – 208 с.
22. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – Москва: Атомиздат, 1962. – 490 с.
23. Zhao G., Wu X., Tan X, Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review // Open Colloid Sci. J. – 2011. – V. 4. – P. 19–31.
24. Дзязько Ю.С., Трачевский В.В., Рождественская Л.М. и др. Взаимодействие сорбированных ионов Ni(II) с аморфным гидрофосфатом циркония // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 857–862.

25. *Gapel G.* Speciation of actinides // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health (Cormelis R., Caruso J.A, Crews H., Heumann K.G., eds.) – Chichester, UK: Wiley, 2005. – P. 509–563.

REFERENCES

1. Kawakami F., Tokiwai M., Fujii Ya. Plant designing of ion exchange chemical uranium enrichment and its non-proliferation aspects. *Prog. Nucl. Energy*. 2011. **53**(7): 974.
2. Zaganari E.J. *Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy*. (Paris: Books on Demand France, 2009).
3. Yaroshenko N.A., Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A. Sorption of uranium compounds by zirconium-silica nanosorbents. *Russian J. Appl. Chem.* 2012. **85**(6): 849.
4. Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A., Yaroshenko N.A. Kinetics of sorption of uranium(VI) compounds with zirconium-silica nanosorbents. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2014. **88**(6): 1012.
5. Vesely V., Ruvarac A., Sedlakova L. Sorption of uranyl ions on zirconium phosphates at elevated temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. **30**(4): 110.
6. Borovinskii V.A., Lyzlova E.V., Ramazanov L.M. Sorption of uranium on zirconium phosphate inorganic cation exchanger. *Radiochem.* 2001. **43**(1): 84.
7. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd²⁺ ions from diluted solutions. *Sep. Sci. Technol.* 2013. **48**(14): 2140.
8. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. **198**: 55.
9. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta, A.K. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications. *Chem. Eng. J.* 2011. **166**(3): 923.
10. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C., Pan B.J., Zhang W.M., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. A comparative study on Pb²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger. *J. Hazard. Mater.* 2008. **152**(2): 469.
11. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapique F. Ion-exchange properties and mobility of Cu²⁺ ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers. *Sep. Purif. Technol.* 2005. **45**(2): 141.
12. Frolov Yu.G., Grodskii A.S. (Eds.). *Laboratory works and tasks on colloidal chemistry*. (Moscow: Khimiya, 1986). [in Russian].
13. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. *Russian Chem. Reviews*. 2012. **81**: 936.
14. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders. *Porous materials and powders used in different fields of science and technology*. (London: Springer-Verlag, 2014).
15. Skorovarov D.I. (Ed.). *Hydrometallurgical processing of uranium ore raw materials*. (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].
16. Markov V.K., Vernii E.A., Vinogradov A.V. *Uranium. Methods of its identification*. (Moscow: Atomizdat, 1964). [in Russian].
17. Myerson A.S. *Handbook of Industrial Crystallization*. (Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002).
18. Zabolotskii V.I., Nikonenko V.V. *The ionic transport in membranes*. (Moscow: Nauka, 1996). [in Russian].
19. Volkovich Yu.M. The influence of the electric double layer at the inner interface surface of the ion exchanger on its electrochemical and sorption properties. *Electrochemistry*. 1984. **20**(5): 665 [in Russian].
20. Eikerling M, Kharkats Y.I, Kornyshev A.A, Volkovich Y.M. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. **145**(8): 2684.
21. Polyanskii N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. *Investigation methods of ion exchangers*. (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].
22. Gelferih F. *The ion exchangers. Principles of ion exchange*. (Moscow: Atomizdat, 1962). [in Russian].
23. Zhao G., Wu X., Tan X, Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *Open Colloid Sci. J.* 2011. **4**: 19.
24. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2013. **87**(5): 840.
25. Cormelis R., Caruso J.A, Crews H., Heumann K.G. (Eds.). *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health* (Chichester, UK: Wiley, 2005): 509.

Поступила 13.07.2015, принята 31.03.2016