

А.А. Боголепов, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ УРАН

Исследовано влияние комплексообразователей: динатриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и нитрилотриуксусной кислоты (НТА), уксусной кислоты (НАс), фульвокислот (ФК), карбоната натрия (Na_2CO_3) на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. Установлен сложный характер зависимости величин сорбции U(VI) от рН в присутствии комплексообразователей, что указывает на определяющую роль форм нахождения урана в очищаемых водах. По величине влияния на процесс сорбции U(VI) монтмориллонитом исследованные комплексообразователи можно расположить в ряд: ЭДТА > НТА > Na_2CO_3 > НАс > ФК.

Для очистки радиоактивно загрязнённых вод, образующихся при работе предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), одним из самых распространённых, наряду с коагуляцией, является сорбционный способ очистки воды. В качестве сорбентов применяются материалы на основе природного силикатного сырья (в частности слоистых силикатов) из-за его доступности и относительной дешевизны [1].

Характерной чертой сточных вод предприятий ЯТЦ является наличие в них различных комплексообразующих реагентов: нитрилотриуксусной кислоты (НТА), этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), Na_2CO_3 , используемых в дезактивационных растворах для удаления радиоактивных веществ [2], что может существенно повлиять на степень сорбционной очистки загрязнённых вод.

Одним из наиболее опасных радионуклидов, присутствующих в сточных водах, является U(VI) – естественный радионуклид с большим периодом полураспада, химия которого в водных растворах характеризуется сложностью из-за его склонности к полимеризации и образованию комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами [3].

Цель данной работы – изучение влияния реакций комплексообразования ЭДТА, НТА, Na_2CO_3 , фульвокислот (ФК) и уксусной кислоты (НАс) с U(VI) на процессы его сорбции одним из наиболее типичных слоистых силикатов – монтмориллонитом.

Методика эксперимента. Объектом исследования служили очищенные от примесей образцы природного монтмориллонита Черкасского

месторождения. Для приготовления исходных растворов урана использовали соль $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. ФК были выделены из донных отложений Святошинских озер (г. Киев) по методике [4]. Содержание в них кислотно-основных групп, определённое методом потенциометрического титрования, составило 12,0 ммоль/г. Ионную силу растворов (0,01) устанавливали с помощью NaClO_4 . Сорбцию урана проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объём водной фазы – 50 см³, масса навески порошкообразного минерала – 0,200 г, концентрация урана в сорбционных экспериментах – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесную концентрацию U(VI) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при $\lambda = 670$ нм [5]. Величины сорбции урана находили в зависимости от значения $\text{pH}_{\text{равн}}$, измеренного после установления адсорбционного равновесия.

Величину сорбции (a_s), мкмоль/г рассчитывали по формуле

$$a_s = (C_0 - C_p)V/m,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация урана, мкмоль/дм³; V – объём водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г.

Результаты и их обсуждение. Для изучения влияния комплексообразующих агентов на процессы сорбции U(VI) монтмориллонитом рассчитано относительное содержание различных форм урана в растворе в зависимости от pH среды с использованием известных значений констант устойчивости комплексных соединений U(VI) (таблица). Результаты расчётов для наиболее характерных значений концентраций комплексообразователей приведены на рис. 1.

Формы нахождения U(VI) в растворе. Из рис. 1, а видно, что при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М U(VI) в водных растворах (pH < 5) находится в основном в виде свободного уранил-иона. В диапазоне pH 5 – 9 преимущественная форма урана – полимерная однозарядная форма $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$; при pH > 9,0 U(VI) переходит в гидроксидную форму $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Образование UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ наблюдается в диапазоне pH 4 – 6, однако их концентрация незначительна.

При концентрации HAc 0,1 М влияние ацетат-ионов на распределение форм U(VI) заметно лишь в кислой области pH (рис. 1, б). Основная доля комплексов урана с ацетат-ионами приходится на отрицательно заряженный комплекс $\text{UO}_2(\text{Ac})_3^-$, при этом доли нейтрального и положительного комплексов меньше. Ацетатные комплексы U(VI) преобладают при pH 3 – 7.

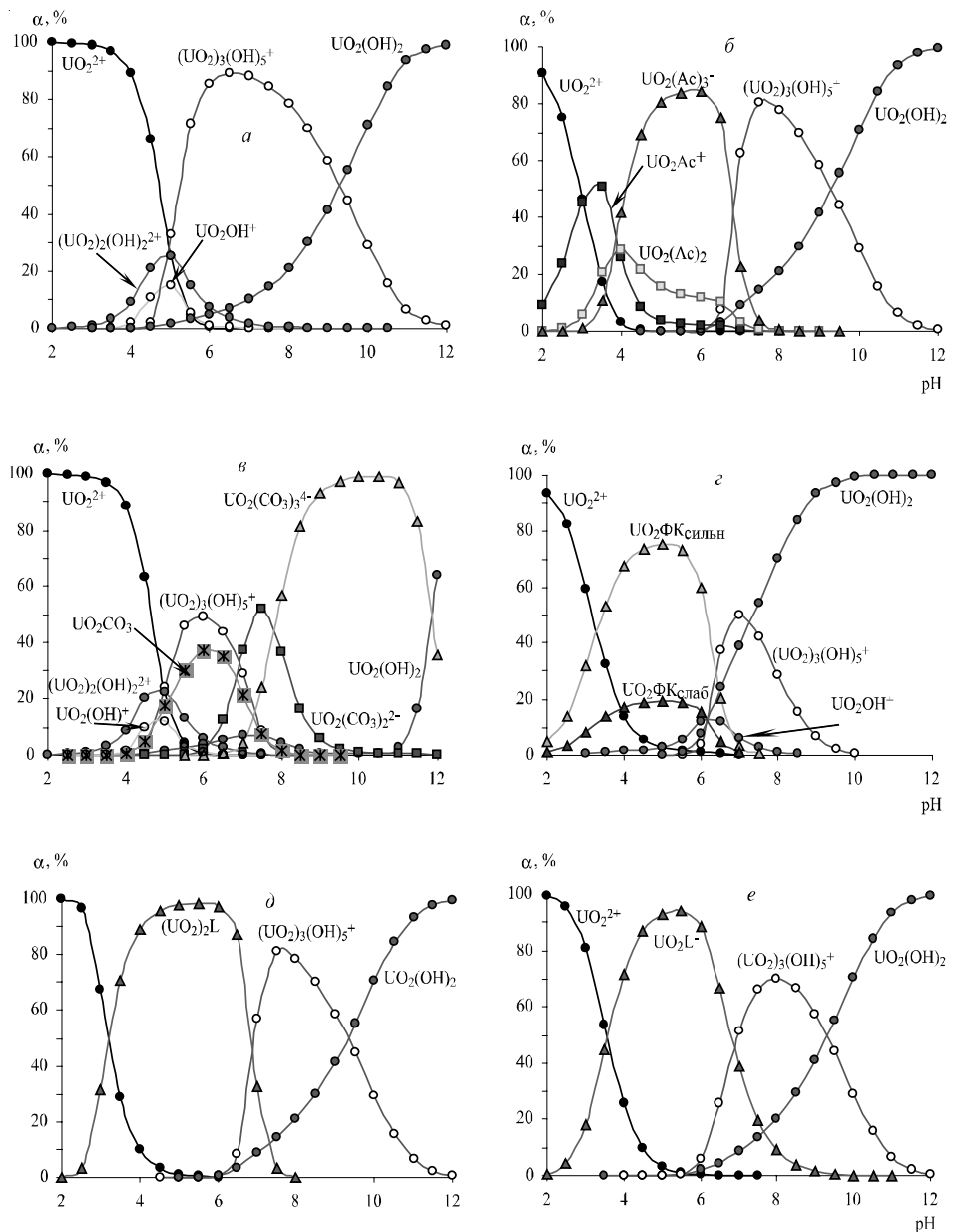


Рис.1. Распределение форм U(VI) в водных растворах, содержащих комплексообразователи: а – отсутствие комплексообразователей; б – 0,1 М НАс; в – 10^{-3} М Na_2CO_3 ; г – 100 мг/дм³ ФК; д – $5 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; е – $5 \cdot 10^{-4}$ М НТА

Комплексы U(VI) с карбонат-ионами характерны в основном для щелочной области рН, однако при концентрации карбонатов $\geq 10^{-3}$ М они могут образовываться не только в нейтральной среде, но и в слабнокислой (рис.1, в). Наиболее стабильной является форма $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Комплексы U(VI) с ФК, как и комплексы U(VI) с ацетат-ионами, образуются в интервале $2 < \text{pH} < 6,5$ (рис.1, з). При $\text{pH} > 6$ эти комплексы начинают разрушаться.

Внесение в раствор ЭДТА в молярном соотношении ЭДТА : U = 5 : 1 (рис.1, д) приводит к существенному подавлению гидролиза U(VI) и образованию его трилонатной формы $(\text{UO}_2)_2\text{L}$, которая находится преимущественно в диапазоне $\text{pH} 3,5 - 6,5$. При $\text{pH} 7 - 9$ фиксируются в основном положительно заряженные продукты гидролиза $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, а при $\text{pH} > 10$ – нейтральные формы $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. НТА в той же концентрации (рис.1, е) приводит к образованию комплекса U – НТА, преобладание которого над продуктами гидролиза U(VI) имеет место при $\text{pH} 4 - 7$.

Сорбция U(VI) на монтмориллоните. Как видно из рис.2, кривая 1, максимальная сорбция урана наблюдается в диапазоне $\text{pH} 4 - 7$, что соответствует сорбции на минерале мономерной (UO_2^{2+}) и полимерной $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+)$ форм (рис.1, а). Такой характер полученной зависимости согласуется с выводами [13] о преимущественной сорбции U(VI) только в виде положительно заряженных форм. Это также подтверждается расчётами, приведенными в [14]. Принимая во внимание количество сорбированного урана ($\approx 5\%$ от полной обменной ёмкости) и учитывая определяющую роль активных центров на боковых гранях ($\equiv \text{SiOH}$, $\equiv \text{AlOH}$ группы) в процессах сорбции урана глинистыми минералами [15], можно заключить, что в нашем случае уран практически полностью локализуется только на боковых гранях. При $\text{pH} > 7$ наблюдается снижение величин сорбции, что обусловлено появлением в растворе несорбируемых нейтральных форм урана $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

Влияние НАс на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. Из рис.2, кривая 2 видно, что в присутствии НАс (0,1 М) характер сорбции U(VI) меняется по сравнению с чистыми растворами: в диапазоне $\text{pH} 1,5 - 2,5$ происходит увеличение значений сорбции вследствие связывания как UO_2^{2+} , так и UO_2Ac^+ активными центрами боковых граней частиц минерала, а в диапазоне $\text{pH} 2,5 - 4$ – уменьшение за счет образования нейтральных (UO_2Ac_2) и анионных $(\text{UO}_2(\text{Ac})_3^-)$ форм урана (рис.1, б; рис.2, кривая 2). При дальнейшем повышении pH величина сорбции возрастает вследствие появления в растворе хорошо сорбируемых положительных ионов $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Исследование влияния концентрации НАс на процессы сорбции (рис.3, кривая 1) показало, что при $\text{pH} 4,5$ сорбция полностью подавляется только при концентрации НАс $\geq 0,03$ М.

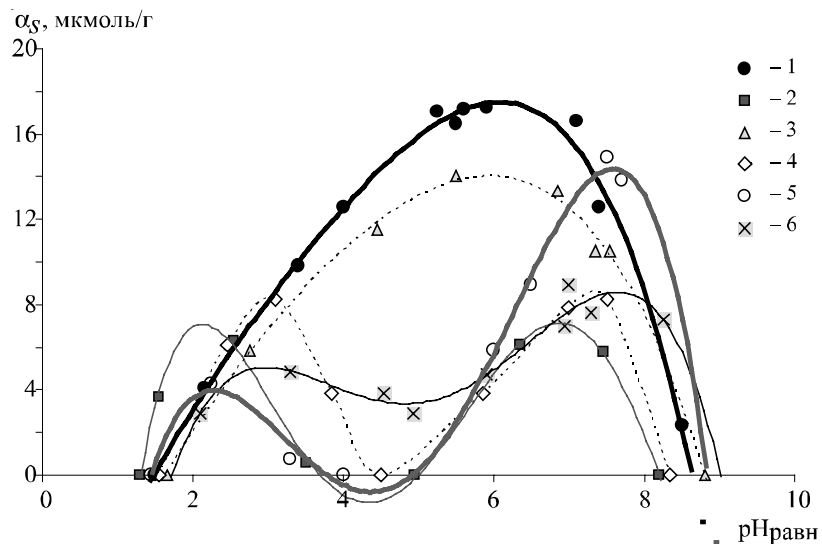


Рис. 2. Влияние комплексообразователей и рН на сорбцию $U(VI)$: 1 – отсутствие комплексообразователей; 2 – 0,1 М HAc ; 3 – 10^{-3} М Na_2CO_3 ; 4 – 100 мг/дм³ ΦK ; 5 – $5 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ М НТА

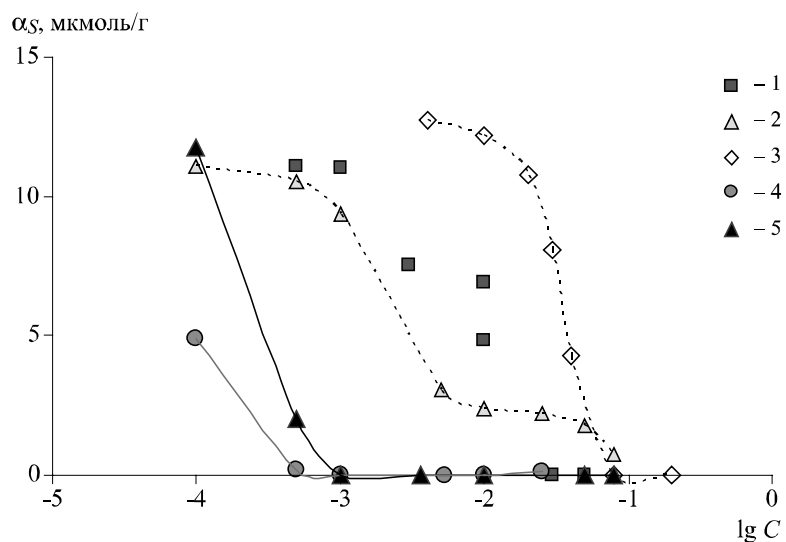


Рис. 3. Зависимость сорбции $U(VI)$ на монтмориллоните от концентрации комплексообразователей: 1 – HAc (М); 2 – Na_2CO_3 (М); 3 – ΦK (мг/дм³) (молярная концентрация ΦK рассчитана по числу функциональных групп); 4 – ЭДТА; 5 – НТА

Влияние Na_2CO_3 на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. Экспериментальные данные (рис. 2, кривая 3) свидетельствует о том, что при концентрации 10^{-3} М карбонат-ионы слабо влияют на сорбцию урана монтмориллонитом (кривые сорбции урана в чистом водном растворе и в присутствии карбоната натрия практически совпадают). Карбонат-ионы значительно снижают величину сорбции урана только при концентрации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 5 \cdot 10^{-3}$ М, что обусловлено сдвигом рН в более щелочную область и, как следствие, образованием наиболее прочных несорбируемых комплексов $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Влияние ФК на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. Как видно из рис. 2, кривая 4, характер сорбции урана в присутствии ФК в диапазоне рН 1,8 – 3 совпадает с таковым для чистых растворов, что обусловлено сорбцией UO_2^{2+} . При рН > 3 в системе с ФК наблюдается резкое снижение величины сорбции, связанное с образованием достаточно прочных комплексов U(VI) с ФК (рис. 1, з), не адсорбирующихся на отрицательно заряженной поверхности минерала. При рН > 6 происходит разрушение комплексов U(VI) с ФК и образование катионной полимерной формы $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, чем обусловлено повышение сорбции при рН > 6,5. Влияние концентрации ФК при рН \approx 6 на величину сорбции урана имеет существенное значение только при высоких концентрациях ФК (рис. 3, кривая 3), а полное подавление сорбции наблюдается при $C_{\text{ФК}} \geq 200$ мг/дм³.

Влияние ЭДТА на сорбцию U(VI) монтмориллонитом. В случае ЭДТА (рис. 2, кривая 5) в области низких значений рН (1,5 – 2) кривые сорбции U(VI) монтмориллонитом как в отсутствие, так и в присутствии ЭДТА практически совпадают, что обусловлено сорбцией UO_2^{2+} в обоих случаях (рис. 1, д). При рН 2,5 – 4 наблюдается снижение сорбции, которое происходит в результате образования нейтральной трилонатной формы $(\text{UO}_2)_2\text{L}$, содержание последней достигает > 90 % при рН 4 – 6. Исходя из рассчитанного распределения форм урана (рис. 1, д), при дальнейшем увеличении рН в растворе преобладают только положительно заряженные $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. Такой характер расчётной зависимости отвечает экспериментально наблюдаемому повышению величин сорбции при рН > 6, достигающих максимума при рН_{равн} 7 – 7,5.

Учитывая особенности комплексообразования U(VI) с ЭДТА и поверхностью глинистого минерала, исследование влияния концентрации ЭДТА на сорбцию U(VI) было проведено при рН 4. Показано, что при $C_{\text{ЭДТА}} \geq 5 \cdot 10^{-4}$ М сорбция его монтмориллонитом практически отсутствует (рис. 3, кривая 4). Этот же факт подтверждается и данными рис. 4, в которых показана зависимость сорбции урана от рН при трёх различных значениях концентрации ЭДТА.

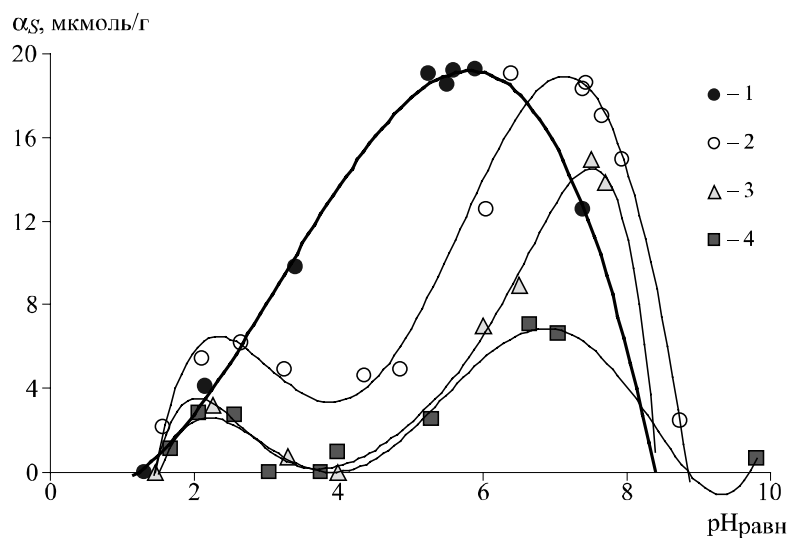


Рис. 4. Зависимость сорбции $U(VI)$ на монтмориллоните от pH в присутствии ЭДТА (M): 0 (1); $2,5 \cdot 10^{-4}$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ (3); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (4)

Влияние НТА на сорбцию $U(VI)$ монтмориллонитом. Характер влияния НТА на процессы сорбции $U(VI)$ близок к таковому для ЭДТА. Как видно из рис. 2, в диапазоне pH 1,5 – 2,5 наблюдается интенсивная сорбция, что соответствует связыванию уранил-ионов; при $pH > 2,5$ сорбция уменьшается вследствие преобладания в растворе отрицательно заряженных несорбируемых комплексов UO_2L^- . В диапазоне pH 7 – 8 отмечено повышение сорбции, обусловленное образованием полимерных ионов $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Влияние концентрации НТА на сорбцию $U(VI)$ монтмориллонитом при pH 4 показано на рис.3, кривая 5. Проведенные исследования свидетельствуют, что полное подавление сорбции НТА наблюдается при более высокой концентрации ($C_{НТА} \geq 1 \cdot 10^{-3} M$), чем для ЭДТА, что обусловлено меньшей прочностью комплекса $U - НТА$.

Таким образом, установленный сложный характер зависимости величин сорбции $U(VI)$ слоистыми силикатами от pH в присутствии комплексообразователей указывает на определяющую роль форм нахождения урана в очищаемых водах. Природа присутствующих в растворе комплексообразователей обуславливает прочность образующихся комплексов и, в соответствии с этим, степень влияния на эффективность сорбционной очистки с образованием следующего ряда: ЭДТА > НТА > Na_2CO_3 > $NaAc$ > ФК. Поэтому полученные данные необходимо обязательно учитывать при разработке и оптимизации сорбционной очистки сточных вод, содержащих уран, с использованием сорбентов на основе силикатного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического Центра (проект № 2426).

Резюме. Досліджено вплив комплексоутворювачів: динатрієвих солей етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) та нітрилотриоцтової кислоти (НТА), оцтової кислоти (НАс), фульвокислот (ФК), карбонату натрію (Na_2CO_3) на сорбцію U(VI) монтморилонітом. Встановлено складний характер залежності величин сорбції U (VI) від рН в присутності комплексоутворювачів, що вказує на визначальну роль форм знаходження урану у водах, що підлягають очистці. За величиною впливу на процес сорбції U(VI) монтморилонітом досліджені комплексоутворювачі можна розташувати в ряд: ЕДТА > НТА > Na_2CO_3 > НАс > ФК.

A.A.Bogolepov, G.N. Pshinko, B.Yu. Kornilovich

EFFECT OF COMPLEXING AGENTS ON THE SORPTION PURIFICATION PROCESSES OF URANIUMCONTAINING WATERS

Summary

Effect of complexing agents: ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA) disodium salts, acetic acid (НАс), fulvic acids (FA), sodium carbonate (Na_2CO_3) on the uranium (VI) sorption by montmorillonite was investigated. Complex character of dependence of uranium (VI) sorption values vs. pH in presence of complexing agents was established indicating important role of uranium species in waters under purification. It is possible to arrange complexing agents investigated according to magnitude of their effect on the uranium (VI) sorption by montmorillonite: EDTA > NTA > Na_2CO_3 > НАс > FA.

1. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
2. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Химия актиноидов: В 3 т. / Пер. с англ. под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – М., 1991. – Т.1 – 525 с.
4. Maggi L., Badli M., Profumo A. et al. // Ann. Chim. – 1987. – 77, N 5/6. – P. 591 – 600.

5. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 385 с.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в водных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
7. IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - № 21. Stability constants of Metal– Ion Complexes. Pt. A: Inorganic Ligands / Compiled by E. Hügfeldt – Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1982. – 310 p.
8. Nguyen-Trung C., Begun G.M., Palmer D.A. // Inorg. Chem. – 1992. – **31**, N22. – P. 5280 – 5287.
9. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
10. IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - № 22. Stability constants of Metal – Ion Complexes. Pt. B: Organic Ligands / Compiled by D.D. Perrin – Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1979. – 1263 p.
11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
12. Li W.C., Victor D.M., Chakrabarti C.L. // Anal. Chem. – 1980. – **52**. – P. 520 – 523.
13. Корнилович Б.Ю., Пишинко Г.Н., Ковальчук И.А. // Радиохимия. – 2001. – **43**, № 5. – С. 464 – 467.
14. McKinley J.P., Zachara J.M., Smith S.C. et al. // Clays & Clay Minerals. – 1995. – **43**, N 5. – P.586 – 598.
15. Chisholm-Brause C., Conradson S.D., Buscher C.T. et al. // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1994. – **58**, N7. – P. 3625 – 3631.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 29.12.2005