

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II)-ИОНАМИ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

© 2023 г. Н. П. Иванов^а, А. Н. Драньков^а, Е. К. Папынов^{а, *}, А. О. Лембиков^а, В. Ю. Майоров^а,
А. Н. Федорец^а, Г. Д. Каспрук^а

^аДальневосточный федеральный университет, Приморский край, остров Русский,
п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: papynov.ek@dvfu.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Синтез слоистого двойного гидроксида цинка и алюминия, модифицированного гексацианоферрат(II)-ионами, впервые осуществлен методом обратного осаждения. Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, исследованы их сорбционные характеристики по отношению к урану U(VI). Сорбционная емкость для модифицированного материала в статических условиях, определяемая по уравнению Ленгмюра, составила $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г (при отношении фаз $V/m = 1000$ мл/г, в монокомпонентном растворе нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ при температуре $T = 25^\circ\text{C}$ и времени сорбции $t = 24$ ч). Модифицированный гексацианоферрат(II)-ионами слоистый двойной гидроксид цинка и алюминия является перспективным сорбентом для очистки жидких сред от урана U(VI) ввиду его высокой емкости и площади удельной поверхности, возможности эффективного применения в широком диапазоне pH [4; 10] и низкой стоимости.

Ключевые слова: уран(VI), слоистый двойной гидроксид, сорбция

DOI: 10.31857/S004418562370064X, **EDN:** VEMIXH

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — класс материалов, к которым в научном сообществе проявляется большой интерес из-за их многофункциональности и уникальных свойств. Общая химическая формула СДГ представляется как $[M_{(1-x)}^{2+}M_{(x)}^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, где M^{2+} — катион двухвалентного металла, M^{3+} — катион трехвалентного металла, A^{n-} — анионы межслоевого пространства [1]. Из-за избыточного положительного заряда поверхности СДГ они рассматриваются в качестве сорбционных материалов для удаления анионных загрязнителей: красителей [2, 3], токсичных лекарств [4, 5], анионов радионуклидов йода и технеция таких, как IO_3^- , I^- , TcO_4^- из жидких сред [6–8]. Кроме этого, СДГ способны эффективно удалять тяжелые металлы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} из жидких сред посредством механизмов поверхностного комплексообразования, ионного обмена, поверхностного осаждения [9, 10]. Исследователи отмечают такие преимуще-

ства СДГ, как высокая сорбционная обменная емкость, быстрая адсорбция и хорошие значения кинетических параметров, большая площадь удельной поверхности, низкая стоимость и простота получения, химическая устойчивость в нейтральных и щелочных средах, возможность регенерации [2–10].

В связи с широким использованием атомной энергии в настоящий момент, и, как следствие, ростом объемов добычи урана U(VI), существует необходимость разработки эффективных методов его удаления и концентрирования из жидких сред, включая наличие мешающих примесей [11]. В настоящий момент сорбция радионуклидов урана на СДГ рассматривается учеными как эффективный способ его извлечения из растворов. Ряд авторов [12, 13] предлагают способ модификации Zn–Al–СДГ гексацианоферратом(II) калия (ГЦФ) для интеркаляции в межслоевое пространство СДГ ГЦФ-ионов, что повышает сорбционные характеристики материала по отношению к урану U(VI). Эффективность сорбции в данном случае связана с тем, что U(VI)

склонен образовывать устойчивые комплексные соединения с ГЦФ-ионами, которые затем удерживаются в межслоевом пространстве СДГ за счет сил электростатического взаимодействия. Кроме этого, возможно формирование композитного материала, где СДГ выступает в качестве основы для фазы ферроцианида (ФОЦ), так как сами по себе соединения ГФЦ-ионов крайне химически неустойчивы, а также подвержены пептизации при осуществлении адсорбции в динамических условиях [14]. Такой принцип используется в промышленном сорбенте Термоксид-35, являющимся композитным материалом на основе ФОЦ никеля и гидроксида циркония [15]. Для получения Zn–Al–СДГ, модифицированного ГФЦ, предлагают использовать метод прямого осаждения [13, 16, 17] или метод гидротермального синтеза [18–20].

В настоящей работе впервые был применен метод обратного осаждения для синтеза материала на основе Zn–Al–СДГ и его композитной формы Zn–Al–ФОЦ–СДГ, с достижением формирования более высокой дисперсности частиц материалов, по сравнению с методом прямого осаждения и, как следствие, повышением их сорбционных свойств по отношению к урану U(VI). В дополнение, впервые исследовано влияние гидротермальной обработки таких материалов на их сорбционные характеристики. Результаты проведенного исследования могут быть использованы для создания высокоэффективных селективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов от урана U(VI) или для концентрирования и извлечения урана с целью его дальнейшего использования в ядерном топливном цикле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СДГ осуществляли двумя методами – методом прямого осаждения гидроксидов цинка и алюминия действием NaOH (до pH 10), и методом обратного осаждения при капальном добавлении смеси солей Zn и Al к раствору NaOH и Na₂CO₃. Модификацию образцов K₄[Fe(CN)₆] осуществляли путем капального прибавления к свежеполученному гелю СДГ раствора ГЦФ(II) калия (соотношения реагентов Zn²⁺ : Al³⁺ : [Fe(CN)₆]⁴⁻ = 16 : 8 : 1). Полученные образцы подвергали гидротермальной обработке в реакционной смеси при 100°C в течение 17 ч, промывали большим количеством воды и сушили при 100°C в течение 24 ч.

Для изучения влияния водородного показателя pH на адсорбцию урана U(VI) на полученных материалах производили измерение pH исходного раствора с использованием pH-метра АНИОН 4100 (ТД “Анион”, Россия).

Образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, США) (CuKα-излучение, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å).

Для расчета размера кристаллитов (*d*, нм) по результатам РФА использовали формулу Шеррера:

$$d_{\text{кр}} = \frac{K\lambda}{L \cos \theta},$$

где *d* – размер частиц, нм; *K* – коэффициент формы кристаллита (принят равным 0.9 согласно работе [21]), *L* – ширина рефлекса на полувысоте, рад; *θ* – угол рентгеновской дифракции, рад.

Структуру исследуемых материалов оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе CrossBeam 1540 XB (Carl Zeiss, Германия).

Пористая структура материалов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота N₂ при температуре 77 К на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Расчеты удельной поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), расчеты распределения размеров пор в образцах методом теории функционала плотности density functional theory (DFT).

Для сорбционных испытаний образцов использовали фракцию 0.1–0.315 мм. Адсорбцию урана производили из растворов нитрата уранила UO₂(NO₃)₂ в дистиллированной воде в режиме статической сорбции в течение 24 ч при перемешивании на центробежном шейкере (соотношение фаз *V/m* = 1 : 1000 г/мл, объем жидкой фазы *V* = 10 мл). Определение концентрации урана производили спектрофотометрически по изменению оптической плотности (до и после сорбции) в присутствии Арсеназо III на приборе UNICO 1201 (UNICO, США) при длине волны 656 нм.

Для исследования потенциала применения полученных образцов в качестве адсорбентов для урана U(VI) была определена степень очистки (*S*_{оч}, %) мономпонентного раствора от урана U(VI) в широком диапазоне исходных концентраций *C*₀(U(VI)):

$$S_{\text{оч}} = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\%,$$

где *S*_{оч} – степень очистки, %; *C*₁ – концентрация U(VI) после сорбции, мг/л; *C*₀ – исходная концентрация U(VI), мг/л.

Коэффициенты распределения (*K*_{*d*}(U(VI)), мл/г) определены по формуле:

$$K_d(\text{U(VI)}) = \frac{C_1 - C_0}{C_1} \frac{V}{m},$$

где $K_d(U(VI))$ – коэффициент распределения урана $U(VI)$, мл/г; C_1 – концентрация урана $U(VI)$ после сорбции, мг/л; C_0 – исходная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; V – объем жидкой фазы, мл; m – масса твердой фазы, г.

Необходимую для построения изотерм адсорбции величину статической обменной емкости урана (q_{eq} , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_{eq} = (C_0 - C_1) \frac{V}{m},$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; C_1 – концентрация урана $U(VI)$ после сорбции, мг/л; V – объем жидкой фазы, л; m – масса твердой фазы, г.

Полученные экспериментально данные адсорбции урана $U(VI)$ из монокомпонентного раствора обработаны моделями изотерм адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха, получены значения коэффициентов для этих моделей изотерм. Для аппроксимации моделью Фрейндлиха использовали уравнение:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^n,$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость по отношению к урану $U(VI)$, мг/г; K_f – константа Фрейндлиха; C_{eq} – равновесная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; n – степенной коэффициент Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра выражается уравнением:

$$q_{eq} = q_{\max}^1 \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}},$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость по отношению к урану $U(VI)$, мг/г; $q_{\max}^1$ – максимальная теоретическая адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; K_1 – константа Ленгмюра, C_{eq} – равновесная концентрация урана, мг/л.

Для аппроксимации результатов эксперимента моделью Ленгмюра–Фрейндлиха использовали уравнение:

$$q_{eq} = q_{\max}^{\text{lf}} \frac{K_{\text{lf}} C_{eq}^m}{1 + K_{\text{lf}} C_{eq}^m},$$

где q_{eq} – адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; $q_{\max}^{\text{lf}}$ – максимальная теоретическая адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; K_{lf} – константа Ленгмюра–Фрейндлиха, C_{eq} – равновесная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; m – степенной коэффициент уравнения Ленгмюра–Фрейндлиха.

Таблица 1. Размеры кристаллитов фазы $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$ в полученных образцах

Сорбент	$d_{\text{кр}}$, нм
Zn–Al–СДГ прямое осаждение	7.2 ± 2.1
Zn–Al–СДГ прямое осаждение, гидротермальный	16.3 ± 4.5
Zn–Al–ФОЦ–СДГ прямое осаждение	4.8 ± 1.5
Zn–Al–ФОЦ–СДГ обратное осаждение	3.3 ± 2.1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рефлексы рентгеновской дифракции, полученные в ходе данного исследования, представлены на рис. 1. На рентгенограммах всех синтезированных нами материалов наблюдаются характерные пики СДГ–Zn–Al в карбонатной форме $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$. При модификации материала ГЦФ(II) калия также появляются характерные пики смешанного ФОЦ калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, что говорит о формировании композитного материала. При гидротермальной обработке наблюдается уменьшение ширины пика и увеличение его высоты, что говорит о повышении степени кристалличности материала и увеличении размера кристаллитов. Также при обработке материала в автоклаве наблюдали формирование фазы цинкита ZnO , что связано с воздействием высокой температуры и давления (получение цинкита в гидротермальных условиях, близких к исследованным в настоящей работе, описано авторами [22, 23]). При получении материала методом обратного осаждения наблюдали увеличение ширины пиков рентгеновской дифракции, уменьшение их высоты.

В табл. 1 представлены результаты расчета размера кристаллитов по методу Шеррера (d , нм) для фазы СДГ $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$. Размер кристаллитов материала, полученного методом прямого осаждения и модифицированного ГЦФ(II)-ионами равен $d_{\text{кр}} = 4.8 \pm 1.5$ нм, что значительно меньше, чем размер кристаллитов исходного материала, полученного методом прямого осаждения $d_{\text{кр}} = 7.2 \pm 2.1$ нм. Таким образом, при модификации материала гексацианоферрат(II)-ионами происходит общее увеличение дисперсности частиц СДГ. При гидротермальной обработке исходного материала размер кристаллитов увеличивается до $d_{\text{кр}} = 16.3 \pm 4.5$ нм. При получении модифицированного материала методом обратного осаждения размер кристаллитов уменьшается до $d_{\text{кр}} = 3.3 \pm 2.1$ нм.

В ходе исследования материала получены также снимки его поверхности методом РЭМ, представленные на рис. 2. Структура поверхности исходного Zn–Al–СДГ, получаемого методом прямого осаждения, представлена наноразмерными

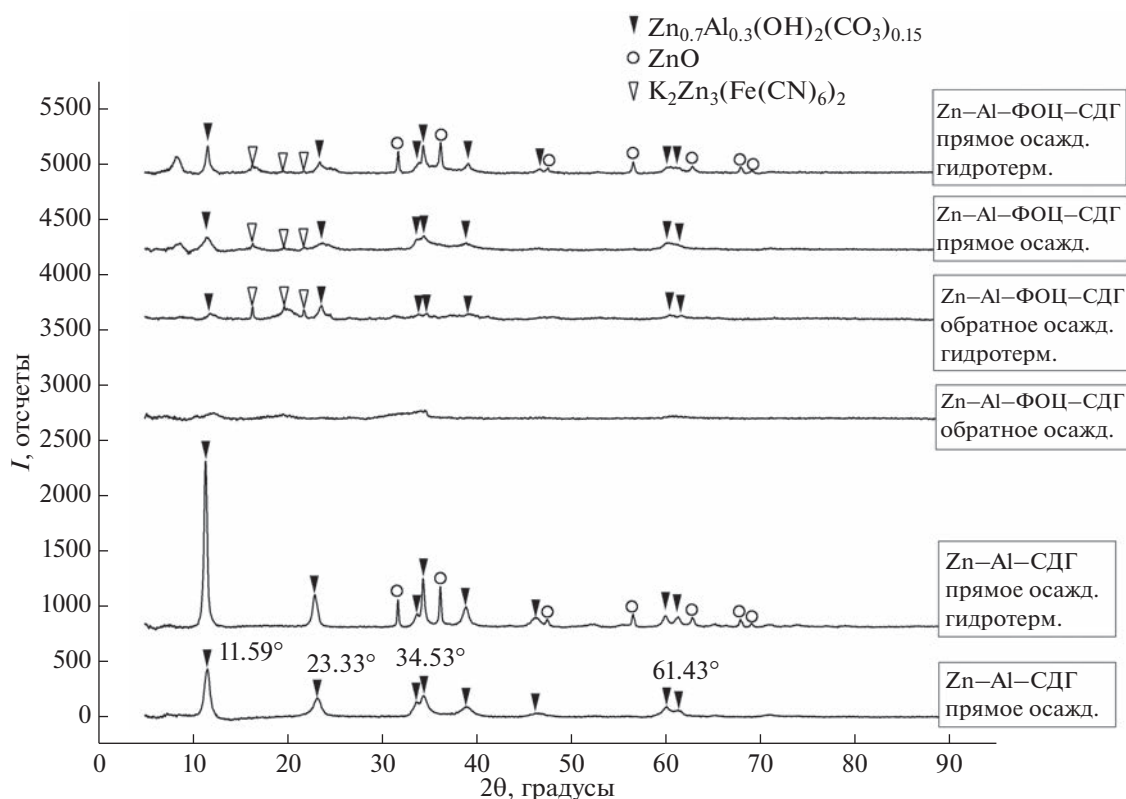


Рис. 1. Рентгенограммы образцов СДГ и их композитных форм, полученных методами прямого и обратного осаждения.

слоистыми образованиями и наноразмерными частицами сферической формы. В результате агрегации наночастиц образуются макроскопические частицы СДГ произвольной формы (а). Образцы, модифицированные ГЦФ(II) калия при использовании метода прямого осаждения, характеризуются уменьшением размера слоистых образований (в*), в том время, как размер агрегатов (в) остается прежним. Морфология поверхности материала, модифицированного ГЦФ(II) калия, является однородной, что говорит о формировании композитного материала с присутствием фазы $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$, наличие которой подтверждено результатами РФА (рис. 1). При получении Zn-Al-ФОЦ-СДГ методом обратного осаждения наблюдается значительное уменьшение размера слоистых образований, поэтому на РЭМ изображениях поверхности этого образца (б*) видны в основном сферические частицы, образованные СДГ. Также происходит и значительное уменьшение среднего размера агрегированных частиц (б) и общее повышение дисперсности материала.

Согласно данным низкотемпературной газовой адсорбции (рис. 3), в ходе модификации образцов ГЦФ(II) калия наблюдается увеличение значения удельной площади поверхности, определяемой по методу БЭТ ($S_{БЭТ} = 47.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для ис-

ходного материала и $S_{БЭТ} = 60.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для модифицированного материала). При получении модифицированного СДГ методом обратного осаждения происходит значительное увеличение площади удельной поверхности до $S_{БЭТ} = 94.8 \text{ м}^2/\text{г}$. Гидротермальная обработка исходных образцов приводит к уменьшению площади удельной поверхности, а гидротермальная обработка модифицированных – к незначительному ее увеличению. Наибольшей удельной площадью поверхности $S_{БЭТ} = 101.8 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает гидротермально обработанный и модифицированный ГЦФ(II) калия (образец СДГ-Zn-Al-ФОЦ). Пористая структура образцов исходного материала Zn-Al-СДГ и модифицированных композитов Zn-Al-ФОЦ-СДГ, полученных методом прямого осаждения, представлена мезо- и макропорами различного диаметра, как это видно из распределений пор по размерам, полученных методом DFT. Композитные материалы Zn-Al-ФОЦ-СДГ, полученные методом обратного осаждения, имеют структуру поверхности, представленную главным образом мезопорами с диаметром $d_p = 12 \text{ нм}$. При гидротермальной обработке значительных изменений в пористой структуре материала не наблюдается.

Значения степени очистки $S_{оч}$ и коэффициенты распределения урана $K_d(U(VI))$, достигаемые

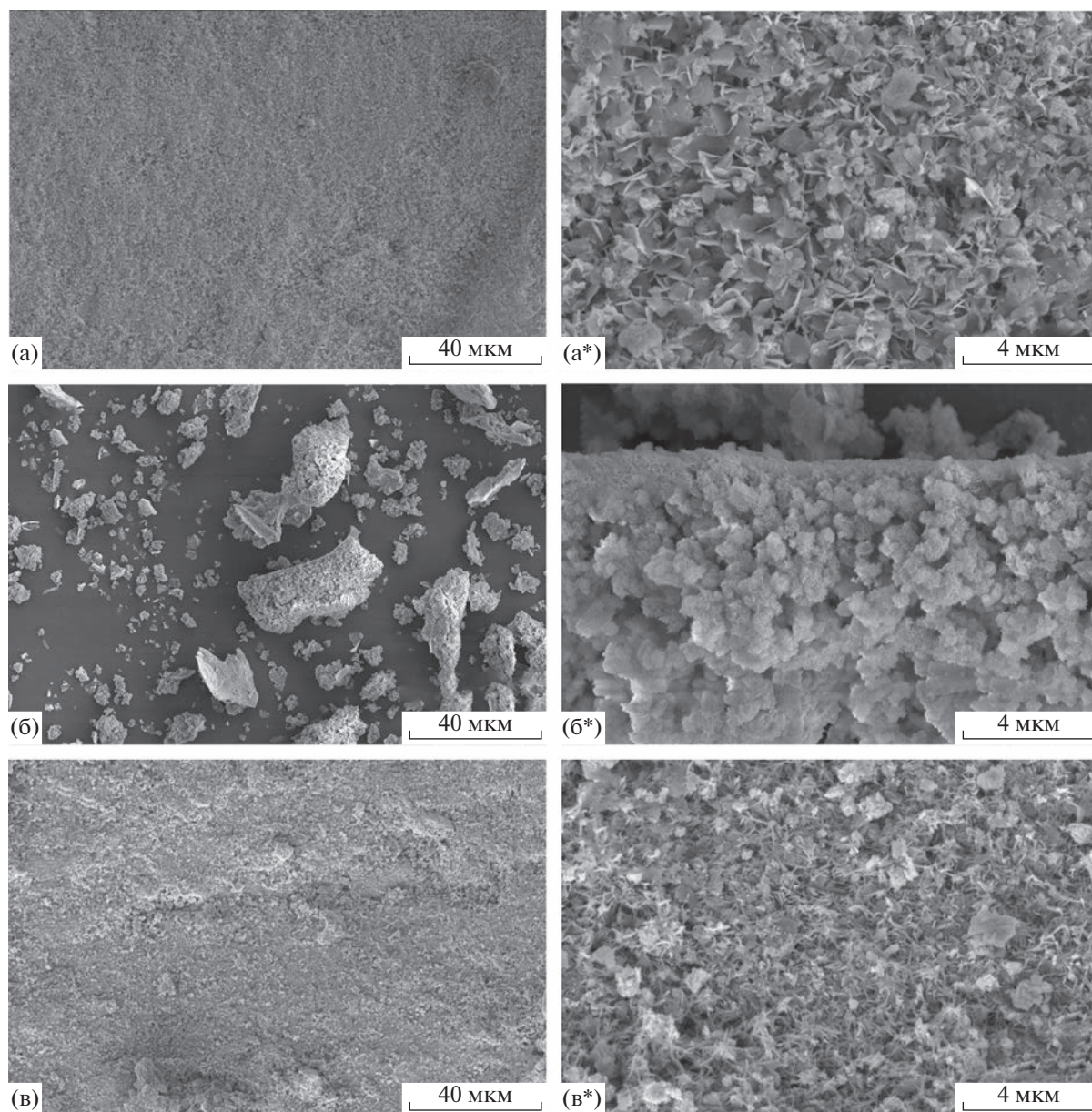


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности слоистых двойных гидроксидов. (а) и (а*) Zn–Al–СДГ (прямое осаждение); (б) и (б*) Zn–Al–ФОЦ–СДГ (обратное осаждение); (в) и (в*) Zn–Al–ФОЦ–СДГ (прямое осаждение).

при использовании различных сорбционных материалов на основе Zn–Al–СДГ при разных концентрациях нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в растворе, представлены на рис. 4. При низких концентрациях уранил-иона в растворе (< 50 мг/л) все полученные материалы демонстрируют высокую степень очистки ($S_{\text{оч}} > 95\%$). При этом степень очистки для материалов, модифицированных ГЦФ(II) калия выше, чем для исходных материалов ($S_{\text{оч}} > 99\%$), что говорит о повышении эффективности адсорбции. При росте концентраций уранил-иона наибольшие степени очистки обеспечивает Zn–Al–СДГ, полученный методом обратного

осаждения и не обработанный гидротермально. На всем диапазоне исследованных концентраций материалы, полученные методом обратного осаждения, демонстрируют наиболее высокие степени очистки. Гидротермальная обработка материала, полученного методом обратного осаждения, не привела к увеличению достигаемой на нем степени очистки монокомпонентного раствора от радионуклидов U(VI). Закономерности изменения коэффициентов распределения повторяют закономерности изменения степеней очистки монокомпонентного раствора. При концентрации урана в растворе $C_0(\text{U(VI)}) < 50$ мг/л коэффи-

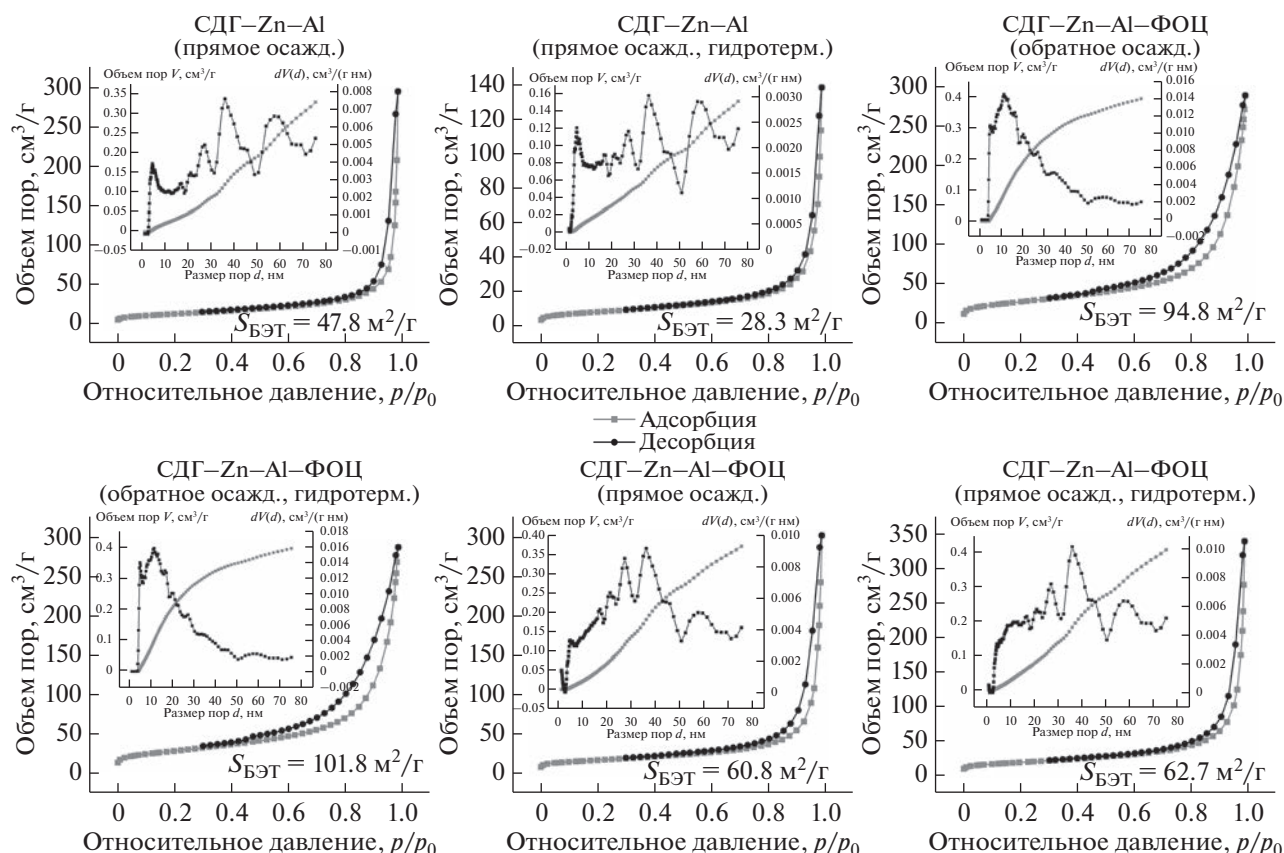


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на слоистых двойных гидроксидов и DFT кривые распределения размера пор в образцах.

коэффициенты распределения $K_d(U(VI))$ превышают 10^4 мл/г для всех полученных материалов, а для модифицированных ГЦФ-ионами материалов – 10^5 мл/г, что является высоким значением этого показателя. Значения коэффициентов распределения урана $K_d(U(VI))$ для Zn–Al–ФОЦ–СДГ, полученного методом обратного осаждения, сохраняются на высоком уровне ($>10^3$ мл/г) на всем диапазоне исследованных концентраций.

Изотермы адсорбции представлены на рис. 5, а значения коэффициентов по основным моделям изотерм адсорбции представлены в табл. 2. Изотерма адсорбции $U(VI)$ на модифицированном материале Zn–Al–ФОЦ–СДГ (обратное осаждение) с достаточной достоверностью описывается моделями Фрейндлиха и Ленгмюра–Фрейндлиха ($R^2 > 0.97$). Изотермы адсорбции $U(VI)$ для исходного и модифицированного материала Zn–Al–СДГ и Zn–Al–ФОЦ–СДГ, полученных методом прямого осаждения, описываются данными моделями с меньшим значением коэффициента корреляции R^2 . При модификации материала ГЦФ(II) калия наблюдали увеличение достигаемой максимальной теоретической адсорбции по уравнениям

Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха от $q_{\max}^I = 74.29 \pm 9.08$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 78.62 \pm 18.20$ мг/г для исходного материала до $q_{\max}^I = 93.70 \pm 13.43$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 93.49 \pm 21.63$ мг/г для модифицированного материала. При получении материала методом обратного осаждения происходит значительное увеличение максимальной теоретической адсорбции до $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 185.79 \pm 27.17$ мг/г. Рост значения емкости по отношению к $U(VI)$ при получении материала методом обратного осаждения предположительно связан с общим увеличением дисперсности материала и появлением за счет этого новых сорбционных активных центров (гидроксильных групп поверхности СДГ), что коррелирует с увеличением площади удельной поверхности. При модификации материала была получена новая фаза смешанного ФОЦ калия и цинка, способная к эффективной адсорбции $U(VI)$, что также позволило увеличить как достигаемую емкость по отношению к $U(VI)$, так и наблюдаемые степени очистки монокомпонентного раствора от радионуклидов $U(VI)$ на всем диапазоне исследованных концентраций. Значения степенного коэффициента n в уравне-

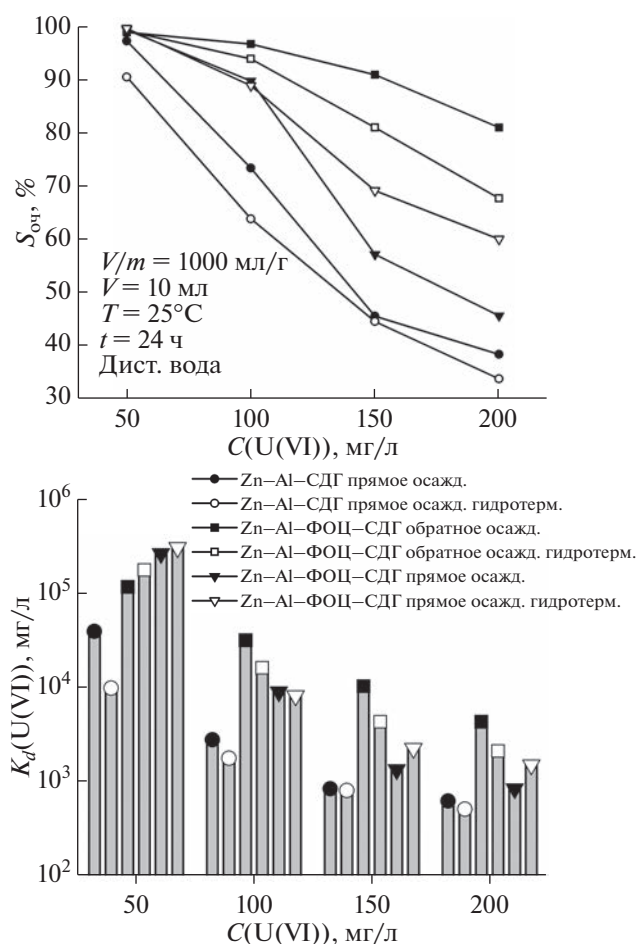


Рис. 4. Степень очистки монокомпонентного раствора от U(VI) и достигаемые коэффициенты распределения урана при различных концентрациях U(VI).

ние Фрейндлиха значительно отличаются от 1, что говорит о неоднородности сорбционно-активных центров на поверхности всех исследованных материалов.

В ходе исследования изучено влияния водородного показателя pH на адсорбцию урана U(VI) СДГ из монокомпонентного раствора в диапазоне pH 2–10. Влияние значения водородного показателя pH на степень очистки монокомпонентного раствора от U(VI) представлено на рис. 6. При значении pH 2 достигаемая степень очистки резко снижается из-за конкурирующего влияния H^+ -ионов и химической деструкции сорбента в кислой среде. При увеличении значения водородного показателя исходного раствора до pH 4 происходит увеличение степени очистки (при этом значении pH уран в растворе присутствует в виде катиона уранила UO_2^{2+} [24, 25]). При дальнейшем увеличении pH происходит постепенное снижение достигаемой степени очистки за счет образования менее доступных для сорбции форм (уран при

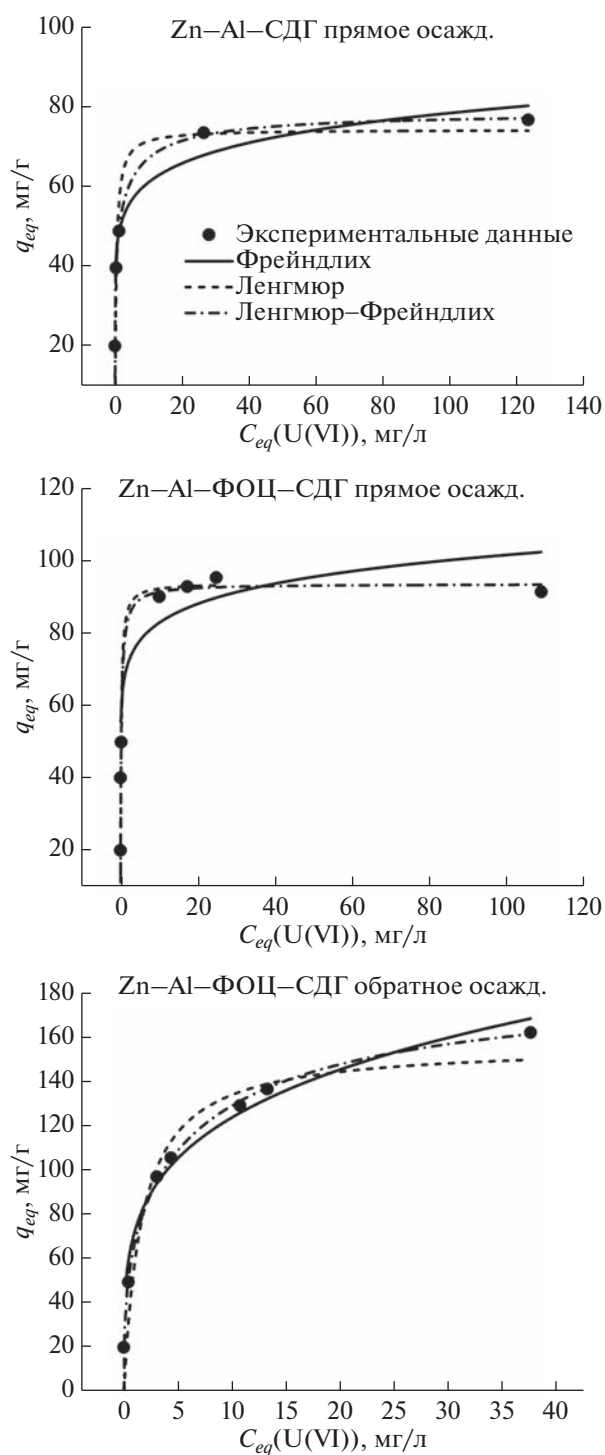


Рис. 5. Изотермы адсорбции урана U(VI) из монокомпонентного раствора.

pH > 6 в присутствии карбонат-ионов образует главным образом отрицательно заряженные карбонатные комплексы $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и другие, а при низкой концентрации карбонат-ионов в растворе — отрицательно заряженные

Таблица 2. Значения коэффициентов моделей изотерм адсорбции для исследованных слоистых двойных гидроксидов

Сорбент	Фрейндлих			Ленгмюр			Ленгмюр–Фрейндлих		
	K_f	n	R^2	$q_{\max}^I$	K_l	R^2	$q_{\max}^{If}$	K_{If}	R^2
Zn–Al–СДГ прямое осаждение	47.42 ± 3.33	0.109 ± 0.019	0.95	74.29 ± 9.08	2.48 ± 1.62	0.78	78.62 ± 18.20	0.077 ± 0.501	0.82
Zn–Al–ФОЦ–СДГ прямое осаждение	67.47 ± 7.09	0.089 ± 0.031	0.79	93.70 ± 13.43	6.00 ± 6.17	0.61	93.49 ± 21.63	1.95 ± 72.53	0.65
Zn–Al–ФОЦ–СДГ обратное осаждение	72.42 ± 4.14	0.23 ± 0.02	0.98	156.70 ± 12.38	0.59 ± 0.23	0.93	185.79 ± 27.17	0.052 ± 0.063	0.97

гидроксокомплексы $UO_2(OH)_3^-$, $UO_2(OH)_4^{2-}$ [24, 25]). Материал, полученный методом обратного осаждения и модифицированный ГЦФ(II)-ионами, демонстрирует высокую степень очистки монокомпонентного раствора даже при pH 10, а влияние повышения pH на его сорбционную эффективность заметно ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен синтез и получены образцы сорбционных материалов слоистых двойных гидроксидов цинка и алюминия, интеркалированных ГЦФ(II)-ионами (Zn–Al–СДГ и его композитная форма Zn–Al–ФОЦ–СДГ) с применением метода обратного осаждения. Показано, что модификация СДГ Zn и Al при помощи ГЦФ(II) калия приводит к улучшению их сорбционных свойств при сохранении морфологии его поверхности, за счет формирования фазы $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$ и $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ в составе образцов. Образцы, модифицированные ГЦФ(II)-ионами, имеют

меньшие размеры кристаллитов, чем исходные образцы (для исходных образцов размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера $d_{кр} = 7.2 \pm 2.1$ нм, а для модифицированных материалов $d_{кр} = 3.3 \pm 2.1$ нм). Установлено, что модифицированные ГЦФ(II) калия образцы являются эффективными сорбентами для удаления урана U(VI) из жидких сред, так как они способны извлекать свыше 99% урана U(VI) из монокомпонентного раствора в статических условиях при $C(U(VI)) < 50$ мг/л, а коэффициенты распределения $K_d(U(VI))$ при этом превышают 10^6 г/мл (при отношении фаз $V/m = 1000$ мл/г, в монокомпонентном растворе нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ при температуре $T = 25^\circ C$ и времени сорбции $t = 24$ ч). Получение сорбента Zn–Al–ФОЦ–СДГ методом обратного осаждения, приводит к уменьшению общей дисперсности материала, что обеспечивает увеличение площади удельной поверхности на 36% до $S_{БЭТ} = 94.9$ м²/г. Благодаря этому становятся доступными новые сорбционно-обменные центры и происходит увеличение сорбционной емкости по отношению к урану в статических условиях, определяемой по уравнению Ленгмюра, на 40% до $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г. Дальнейшее исследование возможностей применения СДГ для удаления радионуклидов урана U(VI) из жидких сред является перспективным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема FZNS-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mittal J. // J. Environ. Manage. 2021. V. 295. P. 113017.
2. Faisal A.A.H., Shihab A.H., Naushad M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 4. P. 105342.
3. Farghali M.A., Selim A.M., Khater H.F. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 11. P. 104171.
4. Mohiuddin I., Grover A., Aulakh J.S. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 401. P. 123782.

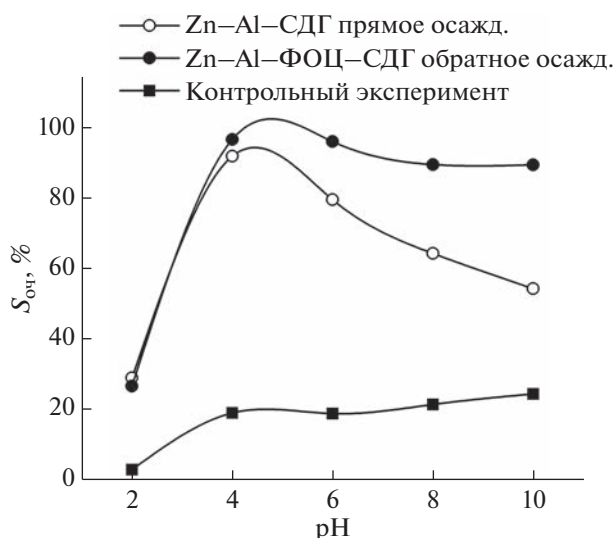


Рис. 6. Влияние pH на степень очистки монокомпонентного раствора от U(VI).

5. *Barabi A., Seidi S., Rouhollahi A. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1131. P. 90.
6. *Kim J., Kang J., Um W.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 3.
7. *Mayordomo N., Rodríguez D.M., Rossberg A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 408. P. 127265.
8. *Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 395. P. 300.
9. *Celik A., Baker D.R., Arslan Z. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. P. 131696.
10. *Behbahani E.S., Dashtian K., Ghaedi M.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 410. P. 124560.
11. *Papynov E.K., Tkachenko I.A., Majorov V.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 1. P. 28.
12. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P.* // *Radiochemistry.* 2016. V. 58. № 4. P. 405.
13. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Rumer I.A.* // *Radiochemistry.* 2015. V. 57. № 1. P. 69.
14. *Dran'kov A.N., Balybina V.A., Buravlev I.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 9. P. 1478.
15. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P.* // *Radiochemistry.* 2016. V. 58. № 4. P. 405.
16. *Kong F., Xie Y., Xia C. et al.* // *Surf. Interfaces.* 2023. V. 36. P. 102487.
17. *Wu S., Liang H., Zhang Z. et al.* // *Opt. Mater.* 2022. V. 131. P. 112636.
18. *Chen S., Yang X., Wang Z. J.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 410. P. 124608.
19. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 2. P. 185.
20. *Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E. et al.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2022. V. 54. P. 1991.
21. *Bouali A.C., Iuziuk M.H., Serdechnova M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 501. P. 144027.
22. *Nagaraju Y.S., Ganesh H., Veeresha S. et al.* // *J. Energy Storage.* 2022. V. 56. P. 105924.
23. *Nakate U.T., Yu Y.T., Park S.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 28822–28829.
24. *Lyu P., Wang G., Wang B. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 209. P. 106146.
25. *Guo Y., Gong Z., Li X. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 392. P. 123682.