

УДК 547.566:661.894

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ УРАНОВЫХ СОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ СШИТОГО ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА

**А.М. Магеррамов, М.Р. Байрамов, М.А. Агаева, Н.В. Азимова, Г.М. Гасанова,
Ш.З. Гасымова**

*Бакинский Государственный Университет
AZ 1143 Баку, ул.3.Халилова, 23; e-mail: nargiz.azimova@rambler.ru*

В статье приводятся результаты работы по исследованию эпоксидиановой смолы ЭД-20, отверженной соолигомерами 2-пропенилфенола и малеинового ангидрида, в качестве сорбента для очистки воды от урановых солей.

Изучено влияние pH среды, концентрации уранил-ионов в воде и количества сорбента на степень извлечения (R) и статистическую емкость сорбента (SEC) и выявлены оптимальные условия процесса комплексообразования.

Ключевые слова: сорбция, урановые соли, очистка воды, активность изотопа ^{235}U , регенерация.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка окружающей среды от радиоактивных веществ, тяжелых металлов и др. вредных соединений является важной экологической проблемой [1-5].

Несмотря на предложенные различные способы очистки, такие как электрохимические, осадительные, сорбционные и др., в решении многих экологических задач, связанных с концентрированием и извлечением радионуклидов из

водных растворов, имеются определенные трудности. Поэтому проведение дальнейших исследований в этой области является актуальным.

Цель работы – синтез и исследование сорбционных свойств полимерного сорбента, полученного структурированием эпоксидиановой смолы соолигомерами 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза указанного сорбента использовали промышленную эпоксидиановую смолу ЭД-20 и двойные соолигомеры 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом. Последние, выполняющие роль сшивывающего агента, были получены радикальной блочной соолигомеризацией вышеуказанных мономеров при температуре $70-80^0\text{C}$, в присутствии 1% инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты и продолжительности 10 ч. (выход 96-98%).

Процесс отверждения проводили в среде растворителя при температуре $160-190^0\text{C}$ и времени 3-5 час. и соотношении эпоксидиановой смолы к отвердителю (90-95):(5-10)% мас.

Далее, с целью отделения сшитой части от растворимой проводили обработку ацетоном в аппарате Сокслета (выход сшитой части 98.6%).

Полученный таким образом сшитый материал использовался в качестве сорбента для извлечения урановых солей из водных растворов. Проводились лабораторные исследования с использованием модельных систем, состоящих из водных растворов уранил-сульфата (с определенной концентрацией) и сшитого полимера.

Исходные растворы готовили растворением точных навесок уранилсульфата в дистиллированной воде. Условия испытаний: температура 25^0C ,

время сорбции 24 ч., масса сорбента 50 мг, объем раствора 50 мл.

Для поддержания в воде определенных значений pH готовили аммиачно-ацетатные буферные растворы (смешиванием соответствующих растворов 0.1 М CH_3COOH с 0.1 М NH_3). Использовали также фиксанал HCl.

Концентрацию уранил-ионов в водных растворах (до и после сорбции) определяли с помощью γ -спектрометра HPGe с германиевым детектором, производства США). Исходя из полученных данных, вычисляли степень извлечения R и сорбционную емкость СЕС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для структурирования эпоксидных смол и получения сшитых материалов на их основе на практике обычно используются отвердители ангидридного или аминного типов, являющиеся летучими и токсичными веществами. Применение в качестве отвердителя соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом позволяет избежать образования нежелательных летучих веществ в процессе отверждения и синтезировать монолитные полимерные материалы трехмерной структуры, обладающие преимуществом по своим термическим и другим важным

свойствам. По-видимому, процесс структурирования эпоксидановой смолы протекает с участием не только ангидридных групп, но и частично гидроксильных групп с образованием полифункциональных соединений. Сорбция уранил-ионов из водных растворов, очевидно, осуществляется путем их комплексообразования с определенными функциональными группами.

В табл. 1 приводятся результаты исследований по изучению влияния pH среды на процесс сорбции.

Табл. 1. Влияние pH водного раствора на значения R и СЕС

pH раствора	Активность изотопа ^{235}U после сорбции, Вк/л	Концентрация UO_2^{2+} -ионов в растворе после сорбции, мг/л	R, %	СЕС, мг/л
1	116.4	226.9	3.0	7.1
2	106.2	212.8	9.8	23.2
3	92.3	1815	23.1	54.5
4	76.2	149.9	36.5	86.1
5	65.1	126.0	45.8	106.0
6	68.5	134.7	42.9	101.3
7	85.6	168.3	28.7	67.7
8	12.5	24.6	89.6	211.4
9	96.5	169.8	19.6	46.2
10	95.0	186.8	20.8	49.2
11	96.0	192.7	18.3	43.3
12	115.0	226.2	4.2	9.5
13	118.0	232.0	1.7	3.9

Как видно из данных табл.1, pH среды оказывает существенное влияние на процесс извлечения уранил-ионов. В сильнокислых растворах (при pH 1-3) процесс связывания ионов протекает

весьма слабо (степень извлечения при pH-1 R составляет 3%, при pH-2 9.8% и при pH-3 23.1%). Дальнейшее увеличение значения pH до 5-6 позволяет обеспечить степень извлечения уранил-ионов в среднем до

43%. Максимальная степень извлечения их (89.6%) достигается при рН-8. В сильно-щелочных средах (при рН-9-13) R резко падает.

В табл. 2 приводятся результаты исследований по изучению влияния концентрации уранил-ионов на значения R и СЕС.

Табл.2. Влияние концентрации UO_2^{2+} на значения R и СЕС

Активность изотопа ^{235}U , Вк/л		Концентрация UO_2^{2+} -ионов в воде, мг/л		R, %	СЕС, мг/л
До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции		
6.0	0.3	11.8	0.6	95.0	11.2
12.0	1.3	23.6	2.6	89.2	21.0
24.0	5.6	47.2	11.0	76.7	36.2
36.0	14.2	70.8	27.9	60.6	42.9
46.0	16.5	94.4	32.5	65.6	62.0
72.0	32.1	141.6	63.1	55.4	78.5
96.0	55.6	186.8	109.3	42.1	79.5
120.0	67.5	236.0	132.8	43.6	103.3
160.0	116.2	364.0	232.8	34.3	121.5
240.0	168.9	472.0	332.2	29.6	139.8

Как видно из табл. 2, сшитый полимер обладает высокими комплексообразующими свойствами в разбавленных растворах. Так, при содержании небольших количеств уранил-ионов в растворе (11.8 и 23.6 мг/л) степень их связывания составляет соответственно 95.0 и 89.2%. При увеличении концентрации уранил-ионов до 94.4 мг/л степень сорбции составляет 65.6%.

При использовании концентрированных растворов (с содержанием уранил-ионов 186.8 и 236.0 мг/л) степень их извлечения в среднем составляет 43%. При извлечении уранил-ионов из сильно концентрированных растворов (364 и 472 мг/л) (с помощью 50 мг сорбента) R падает до 30%.

В табл. 3, приводятся результаты исследований по изучению количества сорбента на значения R и СЕС.

Табл. 3. Влияние количества сорбента на значения R и СЕС.

(Условия: температура 25⁰С, рН 6, время 24 ч., начальная активность изотопа ^{235}U в растворе 120 Вк/л, объем раствора израсходованного на сорбцию 50 мл).

Масса сорбента, мг	Активность изотопа ^{235}U после сорбции, Вк/л	Концентрация UO_2^{2+} -ионов в воде, мг/л		R, %	СЕС, мг/л
		До сорбции	После сорбции		
10	105.2	236.0	206.9	12.3	145.5
20	96.5	***	189.8	19.6	115.5
40	75.9	***	149.3	36.8	108.4
60	66.1	***	130.0	44.9	106.0
90	40.5	***	79.7	66.3	97.7
100	32.5	***	63.9	72.9	86.0
125	16.5	***	32.5	86.3	81.4
150	6.6	***	13.0	94.5	74.3
175	6.5	***	12.8	94.6	63.8

200	3.2	***	6.3	97.3	57.4
225	2.6	***	5.1	97.8	51.3

Представленные в табл. 3 результаты показывают, что масса взятого сшитого сополимера играет определенную роль в процессе извлечения уранил-ионов из водных растворов. Так, при использовании от 10-40 мг сополимера степень извлечения уранил-ионов составляет от 12.3-36.8 %. При увеличении массы сорбента до 100 и 125 мг R составляет 72.9 и 86.3%, при этом СЕС соответственно составляет 97.7 и 86.0 мг/л. Максимальное извлечение уранил-ионов (97.3-97.8%) происходит при использовании 200-225 мг сополимера.

С целью выявления возможности регенерации отработанного сшитого сополимера и повторного использования были проведены лабораторные эксперименты с использованием в качестве десорбционного агента соляной кислоты различной концентрации (от $5 \cdot 10^{-4}$ до 2 М). Для исследования брался образец с

высоким значением СЕС (354 мг/л) в количестве 100 мг. Условия десорбции: температура 25⁰С, время выдержки 24 ч., количество раствора, использованного на десорбцию 50 мл.

Было установлено, что при использовании 0.2 М HCl степень десорбции связанных уранил-ионов составляет приблизительно 75%. При использовании 1 М HCl степень десорбции более 90%, а практически полная десорбция достигается при использовании 2М HCl. Результаты повторного использования регенерированного сорбента показали, что он почти полностью сохраняет свои первоначальные свойства.

Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований, можно рекомендовать разработанный сшитый полимерный сорбент для очистки водных систем от урановых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорин А.М., Сокольницкая Т.А., Гиутов М.В. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция. // Доклады АН (Россия), 2015, Т. 460, № 2, С. 177-181.
2. Алексеева О.В., Багровская Н.А. Сорбция ионов меди на полистирольных пленках, модифицированных наночастицами углерода. // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2007, №3, С.14-20.
3. Баранова Н.В., Неудачина Л.К. Сравнительная характеристика хелатообразующих сорбентов, содержащих функциональные группы N-арил-3-аминопропио-новых кислот. // Материалы 18-го Междунар. съезда по общей и прикладной химии, Москва, 2007, Тезисы докл., т.7, С. 77.
4. ZinYao-Chi, Zhang Xiaowen. Синтез и характеристики ионообменных смол заданной структуры для селективного извлечения уранил-сульфата. // J. Chem. Eng. Chin. Univ., 2006, 20, №4, р. 510-514. РЖХ 2008, 08.04-19 Л.342.
5. Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Сафиулина А.М. Новые комплексы урана макроциклическими основаниями Шиффа и их производными. // Доклады АН (Россия), 2008, Т. 418, №6, С. 777-781.

REFERENCES

1. Egorin A.M., Sokolnickaja T.A., Giutov M.V. Composite selective sorbents for purification of sea water from radio nuclides of cesium and strontium. *Doklady Akademii Nauk - Doklady Chemistry*. 2015, vol. 460, no. 2, pp. 177-181. (In Russian).
2. Alekseeva O.V., Bagrovskaja N.A. Sorption of copper ions on polystyrene films modified by means of nanoparticles of carbon. *Zhidkie kristally i ih prakticheskoe primenenie - Liquid Crystals and Their Application*. 2007, no. 3, pp. 14-20. (In Russian).
3. Baranova N.V., Neudachina L.K. Comparative description of chelate-forming sorbents with functional groups of N-aryl-3-aminopropionic acids. *Materials of the 18th International Congress on General and Applied Chemistry*. Moscow, 2007, vol. 7, p. 77.
4. ZinYao-Chi, Zhang Xiaowen. Synthesis and description of ion-exchange resin with specified structure for selective extraction of uranyl sulphate. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, 2006, vol. 20, no. 4, pp. 510-514.
2. Borisova N.E., Reshetova M.D., Safiulina A.M. New complexes of uranium with macrocyclic Schiff bases and their derivatives. *Doklady Akademii Nauk - Doklady Chemistry*, 2008, vol. 418, no. 6, pp. 777-781. (In Russian).

PURIFICATION OF WATER FROM URANIC SALTS BY CROSS-LINKED POLYMER SORBENT

**A.M. Magerramov, M.R. Bayramov, M.A. Aqayeva, N.V. Azimova,
G.M. Hasanova, Sh.Z. Qasymova**

Baku State University
Z. Khalilov str., 23; AZ 1143 Baku, Azerbaijan; e-mail: nargiz.azimova@rambler.ru

The article presents results of research into epoxide resin ED-20 cured by copolymers of 2-propenylphenol and maleic anhydride as a sorbent for purification of water from uranic salts.

Also, the influence of pH medium, concentration of uranyl ions in water and quantity of sorbent on the extraction degree (R) and static capacity of sorbent (SVS) as well as optimal conditions for complex-formation process have been studied.

Keywords: sorption, uranic salts, purification of water, activity of ^{235}U isotopes, regeneration.

SUYUN TİKİLİ POLİMER SORBENTLƏ URANİL DUZLARINDAN TƏMİZLƏNMƏSİ

**A.M. Məhərrəmov, M.R. Bayramov, M.A. Ağayeva, N.V. Əzimova,
Q.M. Həsənova, Ş.Z. Qasımovə**

Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1143 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: nargiz.azimova@rambler.ru

Məqalədə suyun uranil duzlarından təmizlənməsi üçün sorbent kimi istifadə olunan 2-propenilfenol və malein anhidridi sooliqomerləri ilə bərkimiş ED-20 epoksid qətranının tədqiqat işlərinin nəticələri göstərimişdir. Mühitin pH-nin, suda uranil-ionlarının qatılığının və s. faktorlarının sorbentin statik həcmində (SSH) və ekstraksiya dərəcəsinə (R) təsiri öyrənilmiş və kompleksəmələgəlmə prosesinin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: sorbsiya, uran duzları, suyun təmizlənməsi, ^{235}U izotopun aktivliyi, regenerasiya.

Поступила в редакцию 15.09.2017.