

*Г. С. Акуджаева\**, Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак

### ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА УРАНИЛА В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

*Исследованы зависимости коэффициента диффузии водного 0,1 М. раствора нитрата уранила (рН 2,5–4,5) в ряду стеклянных мембран с преобладающим радиусом пор от 4,5 до 70 нм. Характерные особенности изменения коэффициента диффузии сопоставлены с данными о содержании катионных форм урана (VI) в широком интервале рН раствора.*

**Ключевые слова:** диффузия, мембраны, пористые стекла, уранил-ион.

*G. Akuzhaeva, Yu. Gavronskaya, V. Pak*

### SPECIFIC FEATURES OF THE DIFFUSION OF URANYL NITRATE AQUEOUS SOLUTIONS IN POROUS GLASS MEMBRANES

*The diffusion coefficients of 0,1 M aqueous solution of uranyl nitrate (pH 2,5–4,5) in a series of glass membranes with the prevailing pore radii from 4,5 to 70 nm were determined. The characteristic features of variation of the diffusion coefficient were correlated with the content of uranium(VI) cationic species over a wide interval of pH of the solution.*

**Keywords:** diffusion, membranes, porous glass, uranyl ion.

Процессы мембранного разделения и концентрирования относятся к разряду критических технологий получения и обработки конструкционных и функциональных наноматериалов. Выбранные объекты и предмет исследования — диффузия уранил-иона в пористом стекле (ПС) — позволяют рассчитывать на возможность уверенного мембранного разделения компонентов водных растворов, включая отходы различных производств, в том числе радиохимических.

Перспективы и преимущества ПС мембран определяются их механической прочностью, химической и радиационной устойчивостью в сочетании с наноразмерными транспортными каналами [4; 8]. В случае ПС возможно уверенное регулирование радиусов пор

---

\* Победитель конкурса поддержки публикационной активности молодых исследователей (проект 3.1.2, ПСР РГПУ им. А.И. Герцена).

с обеспечением их узкого распределения. ПС выдерживают температуру обработки до 600°C без существенного изменения пористой структуры, допускают многократную регенерацию, устойчивы к действию большинства кислот, могут быть химически модифицированы различными реагентами благодаря присутствию на их поверхности гидроксильных групп [4; 7; 8].

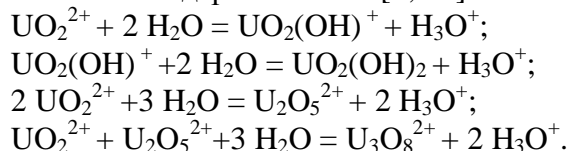
Установлено [1–3; 10], что диффузионная подвижность ионов в ПС-мембранах в целом ниже, чем в свободных растворах, даже в области значительных радиусов пор. Уменьшение размера пор ведет к снижению коэффициентов диффузии, связанному с затрудненностью перемещения ионов в пристеночных слоях раствора. При этом отличие свойств граничных слоев от свойств объемных растворов связывают со структурированием воды на кремнеземной поверхности [1–3; 10; 13; 14]. Ориентирующее действие поверхностных ОН-групп кремнезема приводит к перестройке и к упорядочению сетки межмолекулярных водородных связей пристеночной воды, к ограничению подвижности молекул, к увеличению вязкости граничных слоев [12; 14], к снижению растворяющей способности и диэлектрической проницаемости воды в порах малого радиуса [13].

Для ряда систем «ПС — водный раствор электролита» [1–3; 10] была установлена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии  $D$  от радиуса транспортных каналов  $r_n$ :

$$D = D_o \exp(-K_n / r_n), \quad (1)$$

где  $D_o$  соответствует коэффициенту диффузии при условии  $r_n \rightarrow \infty$ , а параметр  $K_n$  характеризует эффективную толщину пристеночного слоя воды с ограниченной диффузией электролитов. Численное значение  $K_n$  отражает, таким образом, степень структурирующего влияния кремнеземной поверхности на граничные слои водных растворов. При этом неоднократно отмечалось специфическое проявление солей в разрушении слоя с измененной структурой [1–3; 10]. В случае водных солей уранила выполнение зависимости (1) нуждается в подтверждении.

Эффективность мембранной фильтрации определяется сопоставлением значений коэффициентов диффузии разделяемых или извлекаемых компонентов растворов [9; 12]. При этом возможны случаи, когда форма существования растворенного вещества зависит от  $pH$  среды. Нужно учитывать склонность уранил-иона  $UO_2^{2+}$  к гидролизу, протекающему с образованием полиядерных ионов [6; 11]:



Однозначно установить форму существования частиц и их количественное соотношение в водных растворах практически невозможно. Твердо установлено, однако, что в кислых растворах при  $pH$  менее 2,5 преимущественно присутствует ион  $UO_2^{2+}$  [5]. В области  $pH = 2 \dots 4$  предполагается совместное присутствие основных заряженных форм  $UO_2^{2+}$  и  $U_2O_5^{2+}$  (или  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ). Считается, что основным продуктом ранней стадии гидролиза является дудерный катион  $U_2O_5^{2+}$ . В ходе дальнейшего снижения кислотности ( $4 < pH < 5$ ) становится заметным присутствие трехядерных катионов  $U_3O_8^{2+}$  (или  $[(UO_2)_3O_2]^{2+}$ ), а при  $pH > 5$  происходит образование осадка [6; 11]. Для предотвращения выпадения в осадок указанных и более крупных форм необходимо работать с разбавлен-

ными по уранилу растворами в присутствии фоновых электролитов, что, к сожалению, не отвечает принятым нами условиям экспериментов по мембранной фильтрации. В связи с этим мы ограничились исследованием диффузии водных растворов уранил-иона с  $pH = 2,5 \dots 4,5$ , рассчитывая на проявление в параметрах массопереноса частичной (вызываемой повышением  $pH$ ) ди/тримеризации катиона, что должно сопровождаться снижением измеряемого коэффициента диффузии. Таким образом, на основании результатов изучения диффузии в мембранах можно судить о возможности осуществления структурных переходов в транспортируемых системах.

В данной работе решались задачи, связанные с качественным описанием и количественным определением параметров диффузионного транспорта растворов нитрата уранила в мембранах из пористого стекла с учетом размеров пор мембран и  $pH$  растворов.

ПС-мембраны были получены в результате последовательной кислотно-щелочной обработки ликвидировавших стекол марки ДВ-1М состава (мол.%)  $7Na_2O \cdot 23B_2O_3 \cdot 70SiO_2$ , [4; 7]. Параметры пористой структуры ПС приведены в таблице 1. При исследовании диффузии мембраны в виде тонких дисков диаметром 25 мм герметично закрепляли на выходе питающей ячейки с водным 0,1 М раствором  $UO_2(NO_3)_2$ .  $pH$  раствора корректировали добавлением гидроксида натрия. Прошедший через мембрану нитрат уранила поступал в приемную ячейку с периодически заменяемой дистиллированной водой. Анализ проб осуществляли спектрофотометрически по величине оптической плотности при длине волны  $\lambda = 416$  нм и 426 нм для  $pH$  4,2 и 4,5 соответственно. Опыты проводили в условиях термостатирования при 20°C и постоянного перемешивания растворов. С учетом предварительных опытов для скорейшего установления стационарного диффузионного потока перед началом измерений мембраны пропитывали рабочими растворами в течение 20 минут.

Таблица 1

**Характеристики пористой структуры ПС-мембран**

Радиус пор, $r_p$ , нм	Пористость, $\delta$ ( $см^3 \cdot см^{-3}$ )	Толщина, $h$ , мм	Площадь мембраны, $S$ , $см^2$
4,5	0,313	1	2,985
7,5	0,320	2	3,140
10	0,320	1	3,460
19	0,389	1,5	3,298
30	0,480	1	3,140
40	0,436	1	2,835
70	0,569	2	2,820

Коэффициент диффузии  $D$  рассчитывали по уравнению

$$D = \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{S\delta}{C_{num} h} \quad (2)$$

где  $\frac{dQ}{d\tau}$  — диффузионный поток, определяемый как тангенс угла наклона линеаризован-

ной методом наименьших квадратов зависимости  $Q(\tau)$ ;  $\frac{C_{num}}{h}$  — градиент концентрации (концентрация раствора в питающей ячейке на протяжении опыта значительно выше, чем в приемнике);  $h$  — толщина мембраны; свободное сечение мембран представляет собой их геометрическую площадь  $S$  с поправкой на величину пористости  $\delta$  (табл. 1).

Полученные зависимости количества вещества перенесенного уранил-иона  $Q$  от времени  $\tau$  в ПС-мембранах с радиусами пор от 4,7 до 70 нм носят линейный характер во всем диапазоне изученных значений рН (2,5; 2,8; 3,3; 3,5; 3,8; 4,2; 4,5), возрастаая по мере увеличения размеров пор мембран (рис. 1).

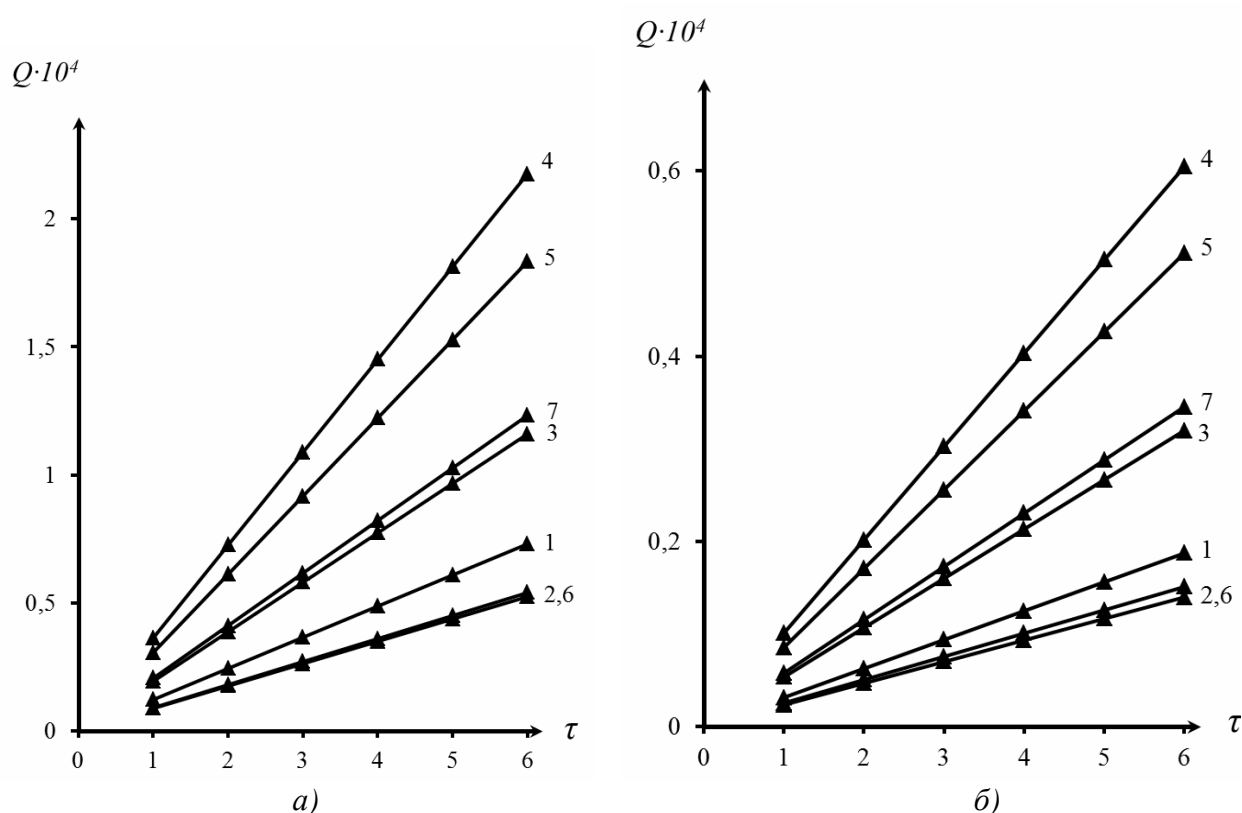


Рис. 1. Кинетические зависимости диффузии  $UO_2(NO_3)_2$  (водные 0,1 М растворы с рН = 2,5 (а) и 4,5 (б)) в ПС-мембранах с радиусом пор (нм) 4,5 (1); 7,5 (2); 19 (3); 30 (4); 40 (5); 45 (6) и 70 (7).  
 $Q$  (моль) — количество вещества перенесенных ионов,  $\tau$  (ч) — время

Обработка кинетических зависимостей диффузии  $UO_2(NO_3)_2$  позволила получить значения диффузионных потоков и вычислить с помощью уравнения (2) коэффициенты диффузии уранил-иона в ПС-мембранах с различными размерами пор при разных значениях рН. Форма графических зависимостей  $D$  от рН (рис. 2) позволяет предположить, что в узком интервале при рН > 3,5 действительно появляется и накапливается ди/тримерная форма уранильного иона, определяющая небольшое, но уверенно регистрируемое во всей шкале  $r_{II}$  снижение коэффициентов диффузии  $D$ .

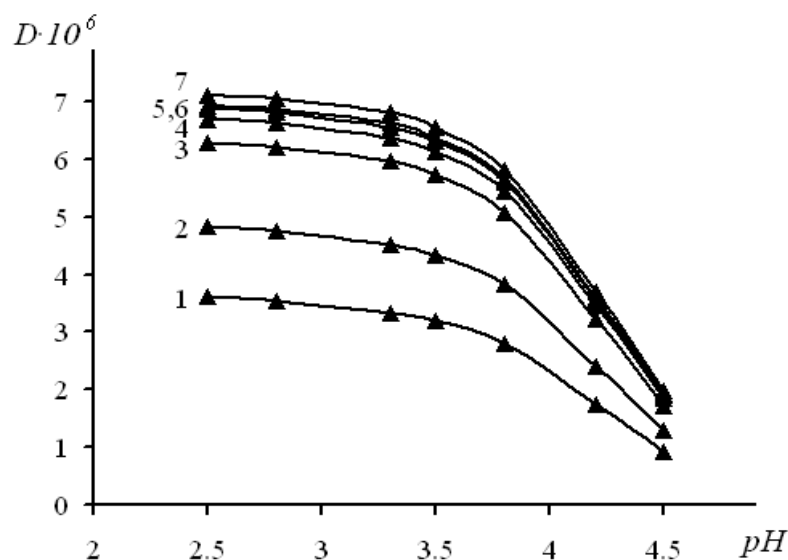


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) нитрата уранила от  $pH$  раствора в ПС-мембранах с радиусом пор (нм) 4,5 (1); 7,5 (2); 19 (3); 30 (4); 40 (5); 45 (6) и 70 (7)

Зависимости коэффициента диффузии от радиуса пор ПС при разных значениях  $pH$  (рис. 3, а) уверенно линейризуются в координатах  $\ln D - 1/r_p$  (рис. 3, б), что служит подтверждением подчинения размерных особенностей диффузии экспоненциальному уравнению (1) и, следовательно, поддерживает представления о свойствах граничных слоев на кремнеземной поверхности.

Графическая обработка зависимостей рис. 3, б позволяет рассчитать параметры уравнения (1) —  $K_p$  и  $D_0$  (табл. 2).

В изученном интервале  $pH$  толщина пристеночного слоя  $K_p$  изменяется практически линейно, возрастая в среднем на 0,2 нм ( $\approx 6\%$ ) на единицу  $pH$ . В то же время значение  $D_0$  претерпевает резкое уменьшение при  $pH > 3,8$ , что свидетельствует о значительно более серьезном влиянии на скорость диффузии формы существования уранил-иона, чем связанного с  $pH$  структурирования граничного слоя. Полученные при изучении уранил-иона значения толщины пристеночного слоя  $K_p$  (3,25–3,68 нм) заметно ниже, чем в случае мембранного транспорта ионов щелочных (6,5–8 нм) и щелочноземельных металлов (4–7 нм) сопоставимой концентрации [1–3; 10], что соответствует известным представлениям о его мощной гидратационной способности [6; 11] и соответственно о разрушающей способности катиона по отношению к граничному структурированному поверхности слою воды.

В известной нам литературе отсутствуют данные о диффузии уранил-иона в свободном растворе, что не дает возможности сопоставить с ними полученные величины  $D_0$ , тем более что существует зависимость этой величины от формы существования уранил-иона при различных  $pH$ .

Следует, однако, отметить, что значения коэффициентов диффузии уранил-иона в мембранах с радиусами пор от 4,5 до 70 нм при  $pH = 2,5-3,5$  в целом соизмеримы с определенными в работе [2] для солей щелочноземельных металлов. Но при  $pH > 3,8$  коэффициенты диффузии уранил-иона оказываются в два-четыре раза ниже, чем ионов магния, кальция, стронция и бария. Характерно, что различие в скорости диффузии более заметно в мембранах с порами 40–70 нм, чем 4,5–19 нм.

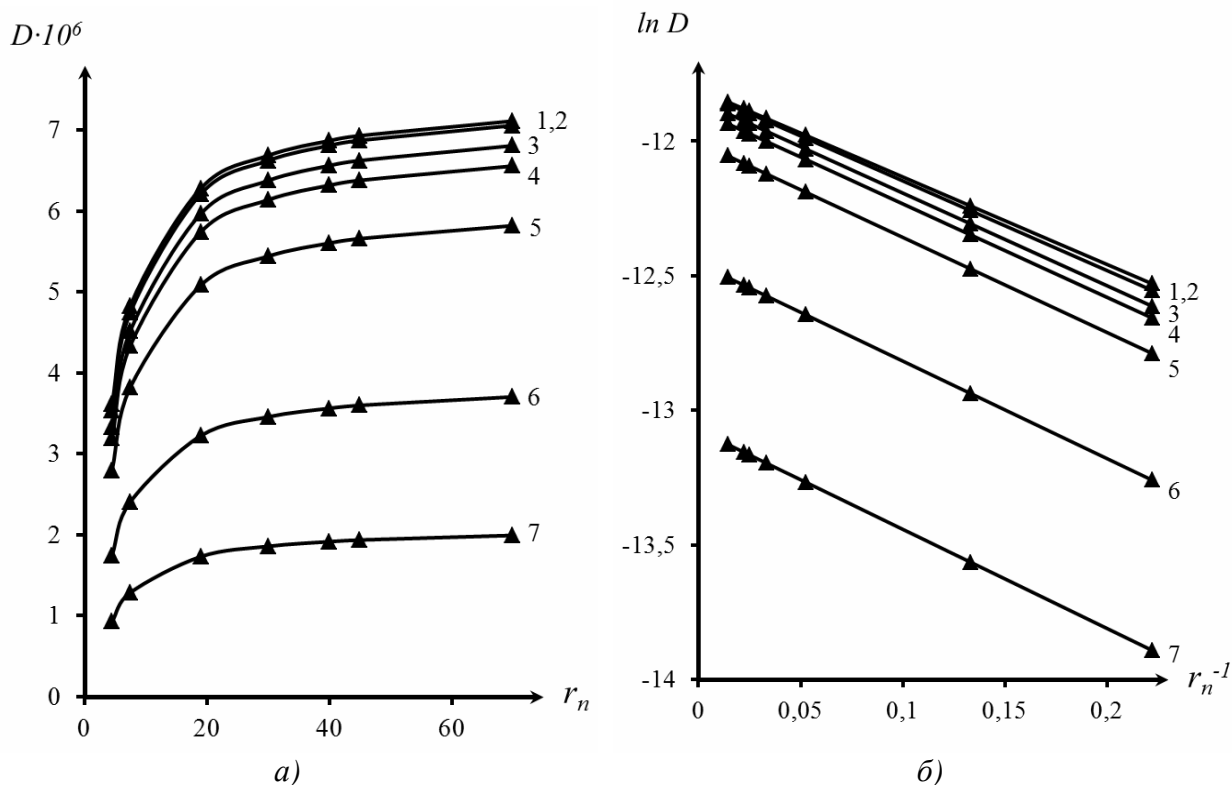


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) нитрата уранила от радиуса пор  $r_n$  (нм) ПС-мембран (а) и их линейаризация (б) в координатах уравнения (1). Растворы с  $pH$  2,5 (1); 2,8(2); 3,3(3); 3,5(4); 3,8(5); 4,2(6); 4,5(7)

Таблица 2

**Параметры уравнения (1), характеризующие диффузию  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в ПС-мембранах в зависимости от  $pH$**

$pH$	2,5	2,8	3,3	3,5	3,8	4,2	4,5
$K_n$ , нм	3,25	3,33	3,44	3,47	3,53	3,62	3,68
$D_0 \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{с}$	7,45	7,40	7,15	6,89	6,12	3,90	2,10

Выявленные особенности диффузии нитрата уранила в мембранах из пористого стекла (экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор мембран, величина  $pH$ ) и сопоставление полученных данных с имеющимися для солей щелочноземельных металлов позволяют определить перспективы и условия их разделения в ПС-мембранах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Акужаева Г. С., Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. Диффузионный транспорт водных растворов нитрата магния в мембранах из пористого стекла // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 12. С. 1972–1975.

2. Акужаева Г. С., Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. Размерные и концентрационные зависимости диффузии водных растворов нитратов щелочноземельных металлов в мембранах из пористого стекла // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 870–874.
3. Акужаева Г. С., Чайка С. В., Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. Сравнительная характеристика диффузионной подвижности водных растворов солей кальция в мембранах из пористого стекла // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 711–714.
4. Буркат Т. М., Добычин Д. П. Макрокинетика травления пористого стекла щелочью // Физ. и хим. стекла. 1992. Т. 18. № 5. С. 129–140.
5. Виноградов А. П. Аналитическая химия урана. М.: Изд. АН СССР, 1962. 432 с.
6. Кац Д., Сиборг Г., Морсс Л. Химия актиноидов. М.: Мир, 1999. Т. 3. 647 с.
7. Любавин М. В., Буркат Т. М., Пак В. Н. Получение кремнеземных мембран с заданной пористой структурой // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 248–252.
8. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. Н., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
9. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
10. Пак В. Н., Непомнящий А. Б., Стримова Е. С. Диффузионный транспорт водных растворов хлоридов щелочных металлов в мембранах из пористого стекла // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 3. С. 558–562.
11. Рабинович Е., Бедфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.
12. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых средах. М.: Химия, 1990. 272 с.
13. Юхновский И. Р., Курьяк И. И. Электролиты. Киев: Наукова Думка, 1988. 166 с.
14. Deryaguin B. V., Churaev N. V. Structure of water in thin layers // Langmuir. 1987. V. 3. № 5. P. 607–613.

## REFERENCES

1. Akuzhaeva G. S., Gavronskaja Ju. Ju., Pak V. N. Diffuzionnyj transport vodnyh rastvorov nitrata magnija v membranah iz poristogo stekla // ZhPH. 2011. Т. 84. № 12. S. 1972–1975.
2. Akuzhaeva G. S., Gavronskaja Ju. Ju., Pak V. N. Razmernye i kontsentratsionnye zavisimosti diffuzii vodnyh rastvorov nitratov shchelochnozemel'nyh metallov v membranah iz poristogo stekla // ZhPH. 2012. Т. 85. № 6. S. 870–874.
3. Akuzhaeva G. S., Chajka S. V., Gavronskaja Ju. Ju., Pak V. N. Sravnitel'naja harakteristika diffuzionnoj podvizhnosti vodnyh rastvorov solej kal'tsija v membranah iz poristogo stekla // ZhPH. 2013. Т. 86. № 5. S. 711–714.
4. Burkat T. M., Dobychin D. P. Makrokinetika travlenija poristogo stekla shcheloch'ju // Fiz. i him. stekla. 1992. Т. 18. № 5. S. 129–140.
5. Vinogradov A. P. Analiticheskaja himija urana. M.: Izd. AN SSSR, 1962. 432 s.
6. Kac D., Siborg G., Morsc L. Himija aktinoidov. T. 3. M.: Mir, 1999. 647 s.
7. Ljubavin M. V., Burkat T. M., Pak V. N. Poluchenie kremnezemnyh membran s zadannoj poristoj strukturoj // Neorganicheskie materialy. 2008. Т. 44. № 2. S. 248–252.
8. Mazurin O. V., Roskova G. P., Aver'janov V. N., Antropova T. V. Dvuhfaznye stekla: struktura, svojstva, primenenie. L.: Nauka, 1991. 276 s.
9. Nikolaev N. I. Diffuzija v membranah. M.: Himija, 1980. 232 s.
10. Pak V. N., Nepomnjashchij A. B., Stromova E. S. Diffuzionnyj transport vodnyh rastvorov hloridov shchelochnyh metallov v membranah iz poristogo stekla // ZhFH. 2007. Т. 81. № 3. S. 558–562.
11. Rabinovich E., Bedford R. Spektroskopija i fotohimija soedinenij uranila. M.: Atomizdat, 1968. 343 s.
12. Churaev N. V. Fizikohimija processov massoperenosa v poristyh sredah. M/: Himija, 1990. 272 s.
13. Juhnovskij I. R., Kuryljak I. I. Elektrolity. Kiev: Naukova Dumka, 1988. 166 s.
14. Deryaguin B. V., Churaev N. V. Structure of water in thin layers // Langmuir. 1987. V. 3. № 5. P. 607–613.