

**І.А. Ковальчук¹, І.В. Пилипенко²,
Б.Ю. Корнілович², О.Є. Башак¹**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

² НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

E-mail: kowalchukiryyna@gmail.com

Сорбційне очищення мінералізованих підземних вод від сполук урану з використанням піларованих глин

Представлено членом-кореспондентом НАН України Б.Ю. Корніловичем

Досліджено закономірності сорбційного вилучення сполук урану(VI) з мінералізованих підземних вод. Встановлено, що синтезовані зразки пілар-глин мають значно кращі сорбційні властивості щодо вилучення урану з мінералізованих розчинів порівняно з природними глинами. Показано, що у мінералізованих водах уран(VI) знаходиться переважно в аніонній формі, а саме у вигляді карбонатних комплексів, які більш селективно вилучаються зразками пілар-бентоніту. За ефективністю вилучення аніонних форм урану з мінералізованих вод пілар-бентоніти можна розмістити в ряд $Ti > Fe > Zr > Al$.

Ключові слова: мінералізовані підземні води, уран, сорбція, пілар-глини.

Селективне видалення сполук урану з мінералізованих підземних вод становить істотні труднощі у зв'язку із знаходженням основної розчинної форми U(VI) у вигляді карбонатних комплексів, які погано сорбуються звичайними сорбентами [1]. У відновних умовах, що характерні для підземних вод уран може існувати в стані як U(VI), так і U(IV), причому сполуки останнього мають значно нижчу розчинність і звичайно утворюють тверду фазу [2]. Водночас сполуки урану (VI) мають значно більшу розчинність і превалюють у рідкій фазі, особливо на тлі високого солевмісту та високої концентрації іонів-комплексоутворювачів [3, 4]. Такі умови існують у підземних водах поблизу місць зберігання відходів збагачення та переробки уранових руд, де поруч з карбонат-іонами в значних кількостях можуть міститися і сульфат-іони, що потрапляють у води в результаті застосування в гідрометалургійних процесах кислотного вилуговування [5]. При цьому сумарний вміст сполук урану може становити до декількох міліграм на літр, а в деяких випадках сягати 10–20 мг/л [6].

Серед неорганічних сорбентів, що використовуються для очищення забруднених вод від техногенних та природних радіонуклідів широкого застосування набули сорбенти на основі природних силікатів — цеолітів та глин. Однак такі сорбенти мають переважно катіонообмінні властивості і малу аніонообмінну здатність, що робить їх неефективними для вилучення негативно заряджених комплексів з мінералізованих урановмісних вод.

Перспективним є використання з цією метою так званих піларованих (стовпчастих) глин, у міжшаровий простір яких інтеркальовано великі поліядерні та гетерополіядерні комплексні іони металів: $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Al_xZr_y(OH)_z(H_2O)_n]^{(3x+4y-z)+}$, $[Ti_xO_y(OH)_zCl_n(H_2O)_m]^{(4x-2y-z-n)+}$ та ін., які можуть бути селективними сорбційними центрами для зв'язування аніонних форм важких металів та актиноідів [7–9]. Тому вивчення особливостей процесів сорбції сполук урану з мінералізованих підземних вод з використанням піларованих глин є безперечно актуальним і складає предмет цієї роботи.

Як об'єкт дослідження була взята бентонітова глина Черкаського родовища, основним мінералом якої є шаруватий силікат монтморилоніт із загальною структурною формулою $(Ca_{0,12}Na_{0,03}K_{0,03})_{0,18}(Al_{1,39}Mg_{0,13}Fe_{0,44})_{1,96}(Si_{3,88}Al_{0,12})_{4,0}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ та катіонною обмінною ємністю 1,0 ммоль/г. Зразки глини були попередньо очищені від домішок кварцу та карбонатів седиментаційним методом і переведені в Na-форму.

Синтез Al-, Fe-, Ti- та Zr-піларованих глин здійснювали з використанням розчинів хлоридних солей алюмінію ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), титану ($TiCl_4$) та феруму ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) за описаними раніше методиками [7, 8].

Рентгенографічний аналіз вихідного та піларованих зразків проводили з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 ($2-60^\circ 2\theta$, CuK_α -випромінювання). Розмір агрегатів у зразках глин та величини ζ -потенціалу визначали за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument з використанням рівнянь Смолюховського та Онзагера–Хюккеля.

Для вивчення процесів сорбції використовували розчини, склад яких за основними аніонними компонентами відповідав складу підземних мінералізованих вод біля сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води, Україна): HCO_3^- – 450, Cl^- – 180, SO_4^{2-} – 2830, NO_3^- – 130 мг/дм³ [10]. Вихідні розчини готували на основі відповідних натрієвих солей, загальний солевміст становив – 5200 мг/дм³, рН 7,2. Розчини, що містили іони U(VI), готували із сульфату ураніду ($UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$).

Попередні експерименти з вивчення кінетики процесів сорбції урану (VI) з мінералізованих вод на зразках піларованого монтморилоніту, що проводили з вихідною концентрацією металів 100 мкмоль/дм³, показали встановлення адсорбційної рівноваги в системі протягом декількох хвилин. Тому тривалість подальших сорбційних експериментів становила 1 год за умов постійного струшування розчинів, наважка адсорбенту – 0,1 г, об'єм розчину – 0,05 дм³. Вміст урану (VI) в розчинах після сорбції визначали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі UNICO-UV 2100 з використанням реагенту Арсеназо III.

Для постановки експериментів з метою визначення сорбції з багатокомпонентних за складом вод, якими є мінералізовані урановмісні підземні води, необхідним є аналіз усіх існуючих у розчині форм урану. В природних водних системах основними твердими фазами урану (VI) є малорозчинні гідрати $UO_3 \cdot H_2O$ чи $UO_2(OH)_2$ ($\lg K_{sp} = -20,34 \div -23,5$) [11, 12] та карбонат UO_2CO_3 ($\lg K_{sp} = -13,21 \div -14,26$) [3]. Розподіл форм урану (VI) визначали за допомогою програмного забезпечення Medusa, що широко використовується в аналітичній та геохімічній практиці [13]. Концентрація U(VI) в розрахунках була прийнята 0,4 мг/дм³, що відповідає такій у реальних підземних водах поблизу хвостосховища уранових відходів [10]. Для розчинів з іонною силою 0,01 М (NaCl) основними формами урану є

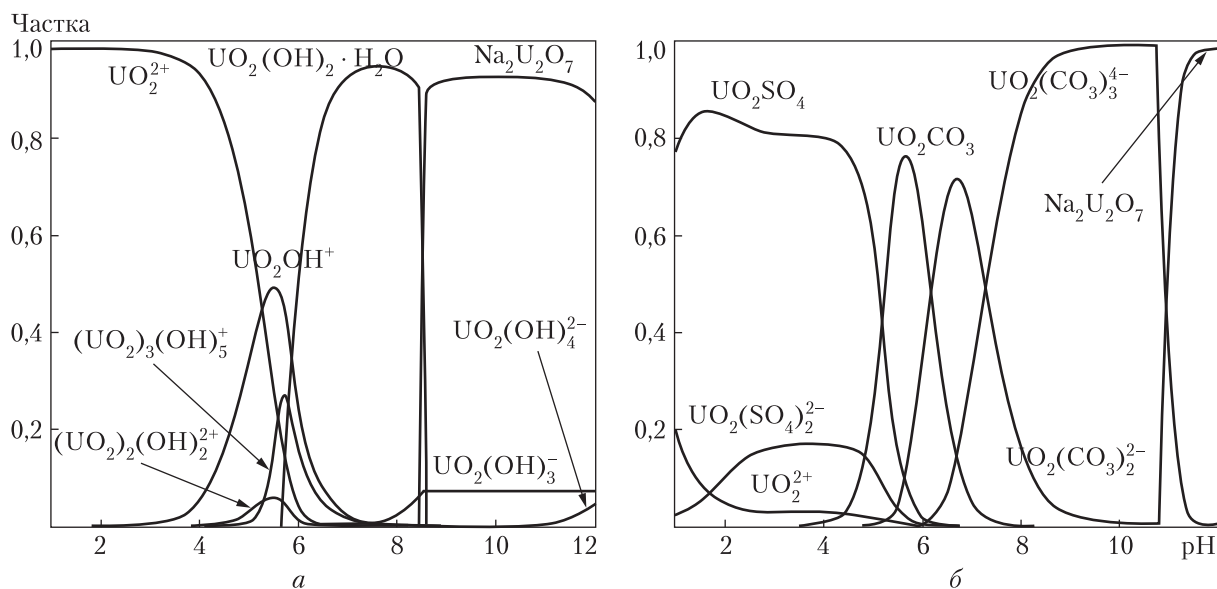


Рис. 1. Розподіл форм урану(VI) в чистих водних розчинах (а) та в мінералізованих водах (б)

іон уранілу UO_2^{2+} у кислій області та гідратні комплекси $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, а також малорозчинні $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, $Na_2U_2O_7$ в нейтральній та лужній області (рис. 1, а). Для мінералізованих вод, характерною рисою яких є підвищена концентрація сульфат-іонів, спостерігається зв'язування практично всього урану в сульфатні комплекси UO_2SO_4 та $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ у кислій області, а також в карбонатні комплекси UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ та $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ у нейтральній та лужній області (див. рис. 1, б).

За даними рентгенографічного аналізу для піларованих зразків встановлено зсув базального рефлексу в бік менших кутів від 1,26 нм для вихідного бентоніту до 1,37–1,40 нм для Ti- і Fe-зразків і до 1,80 нм для Al- і Zr-зразків, що свідчить про розсування структурних алюмосилікатних пакетів та фіксацію великих за розміром полігідроксокомплексів металів у міжшаровому просторі мінералу.

Вимірювання електрокінетичних властивостей частинок у дисперсіях піларованих глин показали значні відмінності в характері кривих залежності ζ -потенціалу від рН середовища (рис. 2). Для вихідного бентоніту величини ζ -потенціалу мають негативні значення в кислому та нейтральному середовищах, що визначаються розвиненим подвійним електричним шаром обмінних катіонів біля негативно заряджених за рахунок нестехіометричного ізоморфізму базальних поверхонь плоских частинок мінералу. Внаслідок малої частки площі поверхні бічних граней (декілька відсотків від загальної площі [14]) їх роль у формуванні ζ -потенціалу є незначною.

Для пілар-глин при рН 5,2–5,4 спостерігається зміна знаку ζ -потенціалу. Така поведінка обумовлена можливим проявом дії двох факторів. З одного боку, це надеквівалентна сорбція позитивно заряджених комплексних іонів на базальних поверхнях частинок. З іншого боку, це стискання подвійного електричного шару внаслідок більш щільного розміщення комплексних іонів біля поверхні порівняно з обмінними Na-іонами у вихідних зразках і підвищення, при формуванні загального ζ -потенціалу, ролі бічних граней. Хімічна при-

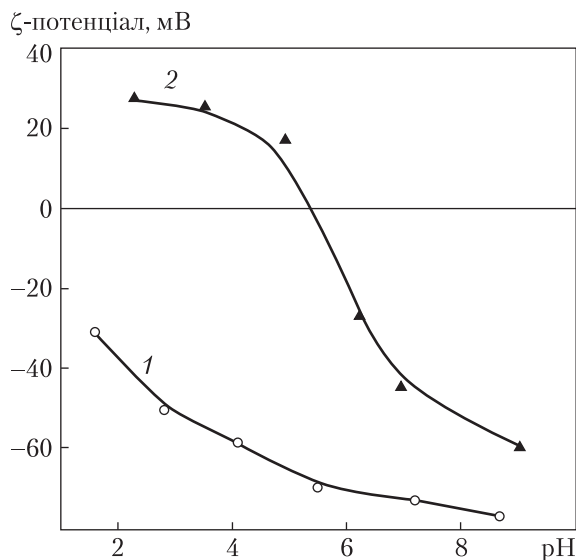


Рис. 2. Залежність ζ -потенціалу вихідного бентоніту (1) та його Al-форми (2) від рН середовища

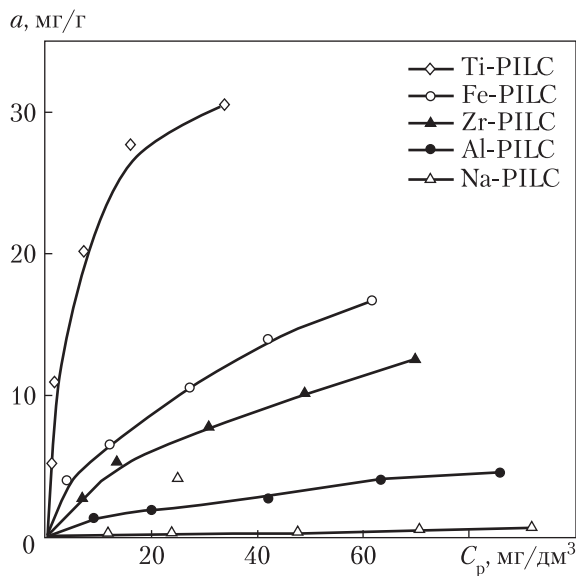


Рис. 3. Ізотерми сорбції урану(VI) з мінералізованих вод на зразках піларованого монтморилоніту Ti, Fe, Zr, Al, Na-MMT

рода останніх визначається наявністю на них активних центрів $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ і $=\text{Al}-\text{OH}$, що утворюються по так званих “розірваних” зв’язках $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ і $=\text{Al}-\text{O}-\text{Al} =$ в тетраедричних і октаедричних сітках структурних пакетів мінералу. Точка їх нульового заряду становить за визначенням різними методами від 4,0 до 5,3 [15], що близько до одержаних нами значень для пілар-глин.

Розмір агрегатів частинок у дисперсіях також значно відрізняється для різних зразків і змінюється від 570–640 нм для вихідного бентоніту та його Al-форми до 1900–2250 нм для Zr-, Fe-, Ti-зразків.

Результати сорбційних експериментів свідчать про практично відсутність сорбції на вихідному бентоніті нейтральних або негативно заряджених карбонатних комплексів урану, що превалюють в мінералізованих підземних водах (рис. 3). Водночас для всіх пілар-глин характерні достатньо високі значення величин сорбції аніонних комплексів. Результати обчислень коефіцієнтів емпіричних рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра наведені в таблиці.

За рівнем сорбційної здатності зразки утворюють ряд $\text{Ti} > \text{Fe} > \text{Zr} > \text{Al}$. Сорбція комплексів урану при цьому відбувається, перш за все, за рахунок обміну гідроксил-іонів, сорбованих у міжшаровому просторі мінералу полігідрококомплексів металів:

Коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра для ізоTERM сорбції сполук урану (VI) з мінералізованих вод

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	A_{\max} , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Ti-PILC	36,57	0,169	0,984	8,057	2,50	0,946
Fe-PILC	25,85	0,028	0,989	1,667	1,78	0,998
Zr-PILC	20,50	0,021	0,992	0,957	1,65	0,994
Al-PILC	8,23	0,014	0,979	0,300	1,63	0,989
Na-MMT	1,11	0,008	0,866	0,001	0,72	0,977



Водночас поверхневі $\equiv Si-OH$ групи на бічних гранях мають більш кислий характер і тому переважно можуть селективно сорбувати позитивно заряджені іони уранілу UO_2^{2+} . Отже, сорбенти на основі пілар-глин на відміну від вихідних зразків Na-бентоніту виявляють високу селективність по відношенню як до катіонних, так і до аніонних форм урану.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. Київ: Норма, 2011. 156 с.
2. Torrero M.E., Casas I., Pablo J., Sandino M.C.A., Grambow B. A comparison between unirradiated $UO_2(s)$ and schoepite solubilities in 1 M NaCl medium. *Radiochim. Acta.* 1994. **66/67**. P. 29–35.
3. Kramer-Schnabel U., Bischoff H., Xi R.H., Marx G. Solubility products and complex formation equilibria in the systems uranyl hydroxide and uranyl carbonate at 25 °C and $I = 0.1$ M. *Radiochim. Acta.* 1992. **56**. P. 183–188.
4. Meinrath G., Kato Y., Kimura T., Yoshida Z. Solid-aqueous phase equilibria of uranium (VI) under ambient conditions. *Radiochim. Acta.* 1996. **25**. P. 159–167.
5. Shi Y., He J., Yang X., Zhou W., Wang J., Li X. Sorption of U(VI) onto natural soil and different mineral compositions: The batch method and spectroscopy analysis. *J. Environ. Radioactivity.* 2019. **203**. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.03.011>
6. Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall: Upper Saddle River, 1997. 600 p.
7. Пилипенко I.B., Ковальчук I.A., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану та хрому Zr/Al-пілардованим монтморилонітом. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2014. № **9**. С. 97–102. <https://doi.org/10.15407/dopovid12014.09.097>
8. Пилипенко I.B., Ковальчук I.A., Корнілович Б.Ю. Синтез і сорбційні властивості монтморилоніту, інтеркальованого полігідроксокомплексами алюмінію і титану. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2015. **6**, № 3. С. 336–342. <https://doi.org/10.15407/hftp06.03.336>
9. Mnasri-Ghnimi S., Frini-Srasra N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 2019. **179**. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105151>
10. Kornilovych B., Wireman M., Ubaldini S., Guglietta D., Koshik Yu., Caruso B., Kovalchuk I. Uranium removal from groundwater by permeable reactive barrier with zero-valent iron and organic carbon mixtures: laboratory and field studies. *Metals.* 2018. **8**, Iss. 6. 408. 15 p. <https://doi.org/10.3390/met8060408>
11. Fujiwara K., Yamana H., Fujii T., Kawamoto K., Sasaki T., Moriyama H. Solubility product of hexavalent uranium hydrous oxide. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2005. **42**, № 3. P. 289–294.
12. Altmaier M., Yalçintas E., Gaona X., Neck V., Müller R., Schlieker M., Fanghänel T. Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. **114**. P. 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.039>
13. Puigdomènech I., Colas E., Glive M., Campos I., Garcia D. A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Online Proceedings Library Archive.* 2014. **1665**. P. 111–116. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.635>
14. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2006. **34**. P. 105–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>
15. Pecini E.M., Avena M.J. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. *Langmuir.* 2013. **29**. P. 14926–14934. <https://doi.org/10.1021/la403384g>

Надійшло до редакції 11.07.2019

REFERENCES

1. Kornilovych, B. Yu., Sorokin, O. G., Pavlenko, V. M. & Koshyk, Yu. I. (2011). Environmental protection technologies in uranium mining and processing industries. Kyiv: Norma (in Ukrainian).
2. Torrero, M. E., Casas, I., Pablo, J., Sandino, M. C. A. & Grambow, B. (1994). A comparison between unirradiated $UO_2(s)$ and schoepite solubilities in 1 M NaCl medium. *Radiochim. Acta*, 66/67, pp. 29-35.
3. Kramer-Schnabel, U., Bischoff, H., Xi, R. H. & Marx, G. (1992). Solubility products and complex formation equilibria in the systems uranyl hydroxide and uranyl carbonate at 25 °C and $I = 0.1$ M. *Radiochim. Acta*, 56, pp. 183-188.
4. Meinrath, G., Kato, Y., Kimura, T. & Yoshida, Z. (1996). Solid-aqueous phase equilibria of uranium (VI) under ambient conditions. *Radiochim. Acta*, 25, pp. 159-167.
5. Shi, Y., He, J., Yang, X., Zhou, W., Wang, J. & Li, X. (2019). Sorption of U(VI) onto natural soil and different mineral compositions: The batch method and spectroscopy analysis. *J. Environ. Radioactivity*, 203, pp. 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.03.011>
6. Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall: Upper Saddle River.
7. Pylypenko, I. V., Kovalchuk, I. A. & Kornilovych, B. Yu. (2014). Sorption of uranium and chromium ions on Zr/Al-pillared montmorillonite. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 9, pp. 97-102 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.09.097>
8. Pylypenko, I. V., Kovalchuk, I. A. & Kornilovych, B. Yu. (2015). Synthesis and sorption properties of Ti- and Ti/Al-pillared montmorillonite. *Khimia, fizyka ta tekhnologia poverkhni*, 6, No. 3, pp. 336-342 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp06.03.336>
9. Mnasri-Ghnimi, S. & Frini-Srasra, N. (2019). Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Appl. Clay Sci.*, 179, pp. 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105151>
10. Kornilovych, B., Wireman, M., Ubaldini, S., Guglietta, D., Koshik, Yu., Caruso, B. & Kovalchuk, I. (2018). Uranium removal from groundwater by permeable reactive barrier with zero-valent iron and organic carbon mixtures: laboratory and field studies. *Metals*, 8, Iss. 6, 408, 15 p. <https://doi.org/10.3390/met8060408>
11. Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Kawamoto, K., Sasaki, T. & Moriyama, H. (2005). Solubility product of hexavalent uranium hydrous oxide. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 42, No. 3, pp. 289-294.
12. Altmaier, M., Yalçintas, E., Gaona, X., Neck, V., Müller, R., Schlieker, M. & Fanghänel, T. (2017). Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients. *J. Chem. Thermodyn.*, 114, pp. 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.039>
13. Puigdomènech, I., Colas, E., Glive, M., Campos, I. & Garcia, D. (2014). A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1665, pp. 111-116. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.635>
14. Tombacz, E. & Szekeres, M. (2006). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 34, pp. 105-124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>
15. Pecini, E.M. & Avena, M.J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. *Langmuir*, 29, pp. 14926-14934. <https://doi.org/10.1021/la403384g>

Received 11.07.2019

И.А. Ковальчук¹, И.В. Пилипенко², Б.Ю. Корнилович², А.Е. Бащак¹

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

² НТУ «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского»

E-mail: kowalchukiryna@gmail.com

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИЛАРИРОВАННЫХ ГЛИН

Исследованы закономерности сорбционного извлечения соединений урана(VI) из минерализованных подземных вод. Установлено, что синтезированные образцы пилар-глин имеют значительно лучшие сорбционные свойства по извлечению урана из минерализованных растворов по сравнению с природными

глинами. Показано, что в минерализованных водах уран(VI) находится преимущественно в анионной форме, а именно в виде карбонатных комплексов, которые более селективно извлекаются образцами пиллар-бентонита. По эффективности извлечения анионных форм урана из минерализованных вод пиллар-бентониты можно разместить в ряд $Ti > Fe > Zr > Al$.

Ключевые слова: минерализованные подземные воды, уран, сорбция, пиллар-глины.

I.A. Kovalchuk¹, I.V. Pylypenko², B.Yu. Kornilovych², O.E. Bashchak¹

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv

² National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

E-mail: kowalchukiryna@gmail.com

SORPTION PURIFICATION OF MINERALIZED GROUNDWATERS FROM URANIUM COMPOUNDS BY PILLARED CLAYS

The removal of uranium (VI) from mineralized groundwaters by the adsorption onto pillared-bentonites is investigated. Various complexes of U(VI) in mineralized waters are examined. It has been shown that, in mineralized groundwaters, anionic carbonate complexes of U(VI) are selectively removed by samples of pillared-bentonite. Adsorption isotherms are obtained at pH 7.2 and an uranium concentration of 10–100 mg/l. The order of extracting anionic forms of uranium by pillared-bentonites is $Ti > Fe > Zr > Al$ indicating that the Ti-pillared-bentonite form is the most effective in the removal of U(VI) from mineralized groundwaters. The uranium sorption data are fitted by the Langmuir and Freundlich equilibrium models to obtain the characteristic parameters of each model. According to the evaluation using the Langmuir model, the maximum sorption capacity of uranium (VI) ions onto Ti-pillared-bentonite is 36.57 mg/g under the ratio of solid to liquid 500 in 1 h. The results suggest that pillared-bentonites are suitable materials for the preconcentration and solidification of uranium (VI) species from mineralized groundwaters.

Keywords: *mineralized groundwater, uranium, sorption, pillar-clays.*