

В. Ю. Тобілко, член-кореспондент НАН України **Б. Ю. Корнілович**,
Т. І. Денисова, **І. А. Ковальчук**, **О. В. Кравченко**

Сорбція іонів урану та кобальту термічно модифікованими шаруватими силікатами

З використанням адсорбційного, хроматографічного методів, ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу досліджено вплив термічної обробки і модифікування шаруватих силікатів на параметри поруваної структури та сорбцію іонів U(VI) й Co(II) з водних розчинів. Показано ефективність застосування шаруватих силікатів, модифікованих сполуками заліза, для вилучення U(VI) з розчинів.

Розвиток уранодобувної та уранопереробної галузі потребує розв'язання цілої низки першочергових екологічних завдань, серед яких одним з найважливіших є розробка ефективних методів очищення U-вмісних стічних вод [1, 2]. Беручи до уваги величезні об'єми стоків, що утворюються при видобутку та переробці радіоактивних руд, особливого значення набуває пошук найбільш дешевих реагентів та матеріалів, які застосовуються у відповідних природоохоронних технологіях [3]. З цієї точки зору, перспективним є застосування сорбентів на основі природних шаруватих силікатів, що характеризуються достатньо високими сорбційними характеристиками разом з невисокою вартістю [4]. Однак широке використання більшості шаруватих силікатів у водоочисних технологіях є істотно обмеженим у зв'язку з їх високою дисперсністю в природному стані і, таким чином, неможливістю створення безперервних виробничих процесів.

Останнім часом значну увагу було приділено створенню мікро- та мезопоруватих матеріалів на основі природних силікатів шляхом їх термічної обробки та модифікування поверхні, що дало змогу при переході високодисперсних силікатів у зв'язанодисперсний стан досягти достатньо високих структурно-сорбційних характеристик для подальшого використання в сорбційній практиці [5–7], у газовій хроматографії [8] та при мембранному розділенні рідких сумішей [9]. Беручи до уваги підвищену селективність до іонів U(VI) Fe-вмісних сорбційних центрів $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ на бічних гранях дисперсних частинок природних шаруватих силікатів [10], доцільним при вилученні урану є застосування для модифікування саме сполук заліза. Проте особливості використання модифікованих силікатів для очищення U-вмісних вод є на сьогодні невивченими. У зв'язку з цим дослідження процесів сорбції іонів U, а також такого небезпечного радіотоксиканту, як іони Co, термічно модифікованими шаруватими силікатами — каолінітом і монтморилонітом, є актуальними, що й становить предмет вивчення даного повідомлення.

Об'єктами дослідження слугували очищені зразки глинистих мінералів: каолініт Глуховецького родовища зі структурним пакетом типу 1 : 1 та монтморилоніт Черкаського родовища зі структурним пакетом 2 : 1.

Для моделювання процесів, які мають місце в реальних забруднених водах з підвищеним вмістом органічних речовин, брали беззольні препарати фульвокислот (ФК). Останні були отримані з річкових осадків (сапропелів) сорбцією на активованому вугіллі БАУ

з подальшим концентруванням на слабоосновному аніоніті (діетиламіноетилцелюлозі) та висушуванням при 30 °С.

Термічна обробка глинистих мінералів відбувалася при 400, 600 й 900 °С протягом 1 год. Поверхню зразків модифікували солями заліза при їх змішуванні з 1 моль/л розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1 : 5. Модифіковані Fe-вмісні шари з підвищеною адгезійною здатністю отримували при додаванні в реакційну суміш водорозчинного Na_2SiO_3 при співвідношенні Si/Fe 0,3–0,5, далі висушували і термічно обробляли при 120–250 °С протягом кількох годин.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-1 (CoK_α -випромінювання). Параметри поруваної структури: питома поверхня $S_{\text{пит}}$, сумарний об'єм пор V , середній радіус пор r вихідних і термооброблених при 600 °С зразків каолініту та монтморилоніту визначали методом БЕТ із ізотерм адсорбції азоту, розподіл пор за радіусами (r_1 , r_2 , r_3) — ВЖ методом десорбції та DFT методом на швидкісному газоаналізаторі Nova –2200 e. ІЧ спектроскопічні дослідження сухих концентратів розчинів ФК та ФК–U(VI) у співвідношенні 100 мг/дм³ : 100 мкмоль/дм³ проводили на фур'є-спектрометрі Spectrum 2000 (Perkin Elmer) в області 400–4000 см⁻¹ при двадцятиразовому скануванні.

Вихідні розчини U(VI) та Co(II) готували з солей $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Іонну силу (0,01 моль/л) розчинів було встановлено за допомогою NaCl. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперевному струшуванні (об'єм водної фази 50 см³, маса сорбенту 0,1000 г) та тривалості контакту твердої і рідкої фази 1 год для U(VI) та 2 год для Co(II), при яких в досліджуваних системах досягається рівноважний стан. Після встановлення адсорбційної рівноваги тверду і рідку фази відокремлювали центрифугуванням (5000 об/хв) та визначали у водній фазі рівноважну концентрацію ($C_{\text{рівн}}$) U(VI) з Арсеназо III та Co(II) — з нітрито-*R* сіллю спектрофотометричним методом на спектрофотометрі UNICO-UV 2100.

Як свідчать дані рентгенофазового аналізу, досліджуваними зразками є мономінеральні каолініт і монтморилоніт. Після термічної обробки при 600 °С октаедрична алюмоокиснева сітка в структурних пакетах цих мінералів руйнується і дифрактограми вказують на їх перехід у практично рентгеноаморфний стан.

Проведений порівняльний аналіз ізотерм сорбції азоту вихідних і термооброблених при 600 °С шаруватих силікатів показав наявність для них різного типу ізотерм сорбції, які не змінюються при термообробці, і за класифікацією БЕТ належать до II типу для каолініту та до IV типу з петлею гістерезису для монтморилоніту, що свідчить про мезопорувату структуру. Крім того, модифікування термообробкою при 600 °С глинистих мінералів з відмінним структурним пакетом по-різному збільшує об'єм адсорбованого азоту: для каолініту в 3,1 раза, для монтморилоніту в 1,4 раза, що вказує на різні процеси формування вторинної поруватості для термооброблених зразків. Це підтверджується збільшенням при термообробці глинистих мінералів таких параметрів поруваної структури, як V та r (табл. 1), які є меншими у монтморилоніті у порівнянні з каолінітом; збільшенням кількості мезопор для каолініту та широким розподілом пор за радіусами в області 2,0 → 30,0 нм, а також незначним зменшенням $S_{\text{пит}}$ вихідних шаруватих силікатів.

Як видно з ізотерм сорбції Co(II), на зразках монтморилоніту (рис. 1) при підвищенні температури їх термічної обробки спостерігається істотне зменшення кількості сорбованої речовини, що пов'язано, в першу чергу, із втратою структурою цього мінералу здатності до міжшарового набухання і, таким чином, зниженням величини активної поверхні, яка бере участь в іонному обміні. Основна частина іонів Co зв'язується на термічно обробле-

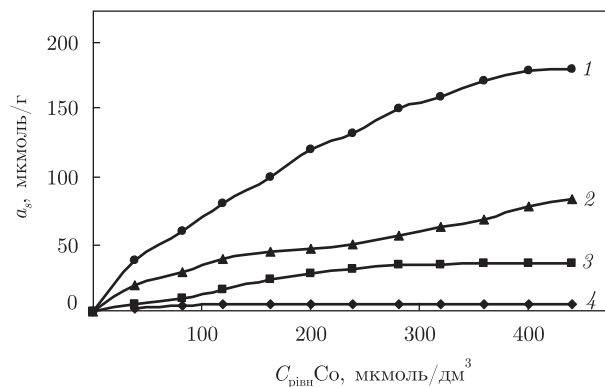


Рис. 1. Ізотерми сорбції Co(II) на природному (1) і термічно оброблених при 400 °С (2), 600 °С (3), 900 °С (4) зразках монтморилоніту при рН 5

ному монтморилоніті на бічних гранях частинок мінералу з утворенням міцних поверхневих комплексів.

Значно складніший перебіг мають сорбційні процеси для сполук урану. Для U(VI) характерна можливість існування в поверхневих водах не тільки як ураніл-іонів (UO_2^{2+}), але також у вигляді як позитивно заряджених, так і нейтральних, або навіть негативно заряджених продуктів гідролізу та взаємодії з розчиненим CO_2 : $[UO_2OH]^+$, $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$, $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $[(UO_2)_2CO_3(OH)_3]^-$ тощо [4]. Залежність величин сорбції U(VI) на глинистих мінералах від рН має екстремальний характер при максимальних значеннях в нейтральному середовищі, для якого характерний високий ступінь дисоціації Si(Al)OH-груп на бічних гранях часток мінералу, відповідальних в основному за сорбційний процес, та при наявності позитивно заряджених UO_2^{2+} як основної форми U(VI) [11]. Для метакаолініту, який є продуктом термічної обробки каолініту і для аморфної структури якого характерна наявність у ній іонів Al переважно в тетраедричній координації по кисню, величини сорбції іонів уранілу закономірно знижуються з підвищенням температури обробки (рис. 2, а).

Після обробки метакаолініту розчином солей заліза і силікату натрію на поверхні дисперсних частинок мінералу утворюються рентгеноаморфні шари гідроксидів заліза з підвищеною сорбційною здатністю щодо U(VI). Так, величини сорбції для модифікованого метакаолініту більші не тільки за відповідні значення для термооброблених зразків, а й перевищують такі для вихідного каолініту. При цьому на поверхні модифікованого мінералу можливе утворення комплексів не тільки за участю позитивно заряджених іонів уранілу та його гідросокомплексів як для немодифікованого метакаолініту [12, 13], а й виникнення поверхневих карбонатних комплексів ($(>FeO)CO_2UO_3$) [10].

Таблиця 1. Параметри поруватої структури вихідних і термооброблених при 600 °С шаруватих силікатів

Шаруватий силікат	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V , см ³ /г	r , нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН dV (log r)		DFT dV (r)		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Каолініт*	13,3	0,03	4,3	2,0	4,9–15,4	2,0	4,5–9,0	13,7
Каолініт**	10,7	0,09	16,6	1,3–2,0	2,0 → 30,0	2,0	4,5–10,0	13,7
Монтморилоніт*	89,2	0,08	1,8	1,4	—	1,9	2,8	—
Монтморилоніт**	75,8	0,11	2,9	2,0	—	2,0	2,4	—

*Вихідний; ** термообробний.

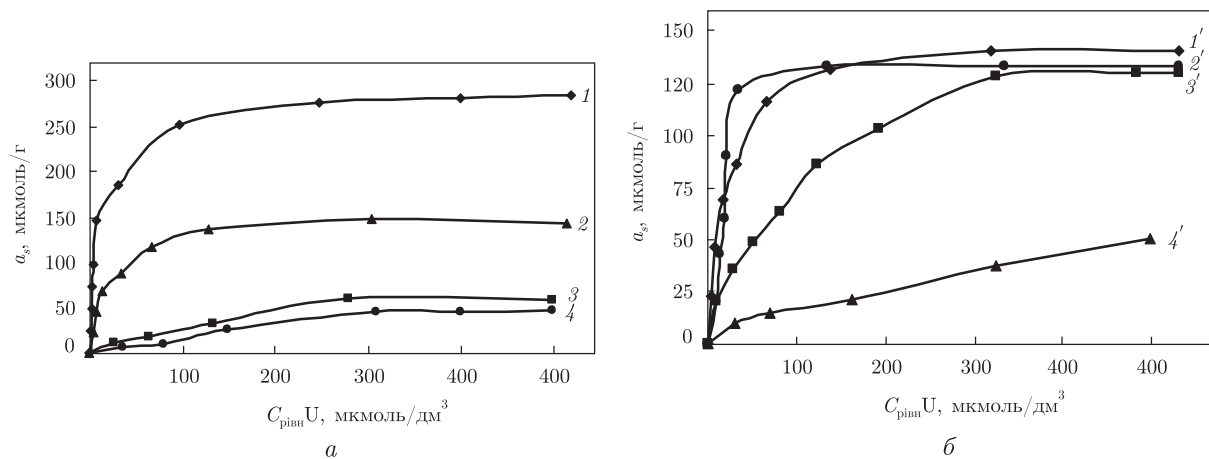


Рис. 2. Ізотерми сорбції U(VI) на природному (3, 3') і термічно модифікованих зразках каолініту (а) та монтморилоніту (б): при 600 °С (4, 4') для Fe-вмісних зразків (2, 1'), гетиту (1), Fe-вмісного зразка ФК (2') при рН 6

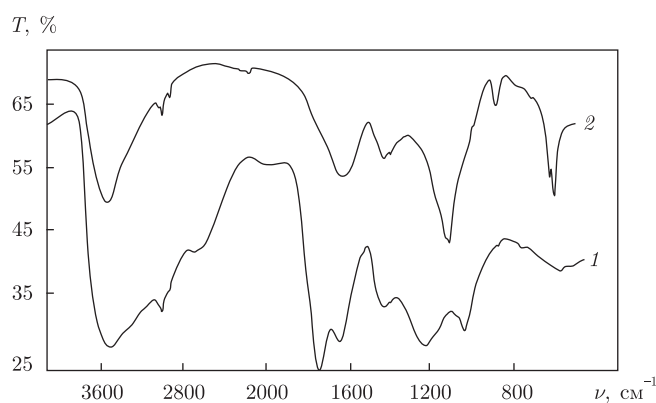


Рис. 3. ІЧ-спектри ФК (1) та ФК-U(VI) (2)

Отримані результати цікаво порівняти з такими для чистого гетиту (див. рис. 2, а). Величини сорбції на ньому значно перевищують відповідні значення для модифікованих зразків метакаолініту, що зумовлено утворенням на поверхні менш селективних відносно урану силанольних груп. Аналогічний характер мають й ізотерми сорбції іонів урану для термічно модифікованого монтморилоніту, для якого спостерігається зменшення величин сорбції після термічної обробки, порівняно з природними зразками, із подальшим їх зростанням після модифікування (див. рис. 2, б).

Необхідною передумовою успішного застосування сорбентів для очищення природних вод від сполук U(VI) є розгляд питання про їх ефективність за умов наявності завжди присутніх у поверхневих джерелах розчинених природних органічних речовин, в тому числі гумінових речовин, які утворюють міцні комплекси з іонами уранілу.

ІЧ-спектри вихідних зразків ФК мають характерні для фульвокислот смуги поглинання при 3410 cm^{-1} (OH^- -групи — фенольні, карбоксильні, гідроксильні); при 2913 та 2845 cm^{-1} (C–H у $-\text{CH}_3$ - та $-\text{CH}_2$ -групах); при 1718 cm^{-1} (C=O карбоксильних, кетонних груп, альдегідів); при 1624 cm^{-1} (C=C ароматичних структур) тощо (крива 1, рис. 3). У той самий час у спектрах зразків ФК, отриманих з U-вмісних розчинів, фіксується смуга поглинання

при 889 см^{-1} , що відповідає асиметричним деформаційним коливанням UO_2^{2+} (крива 2). Також інтенсивність смуг поглинання при 1718 см^{-1} порівняно зі смугою 1624 см^{-1} зменшується, що зумовлено депротонуванням частини COOH -груп при зв'язуванні U(VI) ФК. Це вказує на утворення комплексів U(VI) з ФК у досліджуваних розчинах [14].

Величини сорбції U(VI) на природному монтморилоніті при наявності ФК істотно знижуються [11]. У той самий час слід відзначити, що вплив розчинних гумінових речовин на сорбцію U(VI) для Fe -вмісних зразків значно менший (див. рис. 2, б), ніж для досліджених раніше шаруватих силікатів. Це пов'язано з можливістю утворення на поверхні не тільки комплексів $(>\text{Fe})\text{UO}_2^{2+}$, а й потрійних комплексів за участю фульвокислот $(>\text{Fe})\text{UO}_2^{2+}$ ФК [15].

Таким чином, хімічне модифікування термічно оброблених природних шаруватих силікатів дозволяє забезпечити формування міцних конденсаційно-кристалізаційних дисперсних структур, що мають достатньо високі сорбційні характеристики відносно U(VI) .

1. Мосинец В. Н., Авдеев О. К., Мельниченко В. М. Безотходная технология добычи радиоактивных руд. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 240 с.
2. Landa E. R. Uranium mine tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations // J. Environ. Radioact. – 2004. – **77**. – P. 1–27.
3. Бабак М. М., Кошик Ю. И., Авдеев О. К. и др. Добыча и переработка урановых руд в Украине. – Киев: АДЕФ Украина, 2001. – 238 с.
4. Корнилович Б. Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии // Укр. хим. журн. – 2006. – **72**, № 5. – С. 3–10.
5. Корнилович Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механохимических активированных силикатов и карбонатов. – Киев: Наук. думка, 1994. – 128 с.
6. Хелалль А. А., Ахмад М. И., Халифа С. М., Али Х. Ф. Сорбция радионуклидов из водных растворов на керамике // Радиохимия. – 2006. – **48**, № 4. – С. 352–356.
7. Dousova B., Fuitova L., Grygar T. et al. Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater // J. Hazard. Mater. – 2009. – **165**. – P. 134–140.
8. Miller K. E., Bruno T. J. Thermally treated clay as a stationary phase in liquid chromatography // J. Chromatogr. A. – 2004. – **1042**. – P. 49–54.
9. Belouatec A., Benderdouche N., Addou A. et al. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – **85**. – P. 163–168.
10. Catalano J. G., Brown G. E. Uranyl adsorption onto montmorillonite evaluation of binding sites and carbonate complexation // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2005. – **69**, No 12. – P. 2995–3005.
11. Корнилович Б. И., Пшинко Г. Н., Ковальчук И. А. Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв // Радиохимия. – 2001. – **43**, № 5. – С. 464–467.
12. Krepelova A., Reich T., Sachs S. et al. Structural characterisation of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy // J. Colloid Interface Sci. – 2008. – **319**. – P. 40–47.
13. Memon J. R., Hallam K. R., Bhangar M. I. et al. Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies // Anal. Chim. Acta. – 2009. – **631**. – P. 69–73.
14. Shmeide K., Sachs S., Bubner M. et al. Interaction of uranium (VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR-spectroscopy // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – **351**. – P. 133–140.
15. Guo Z., Li Y., Wu W. Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid // Appl. Radiat. Isotop. – 2009. – **67**. – P. 996–1000.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”
Інститут сорбції та проблем ендекології
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 13.08.2009

V. Yu. Tobilko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. Yu. Kornilovych**,
T. I. Denysova, **I. A. Kovalchuk**, **O. V. Kravchenko**

Sorption of uranium and cobalt ions by thermally modified layer silicates

The effect of thermal treatment and modification of layer silicates on the parameters of a porous structure and the sorption of U(VI) and Co(II) from water solutions were investigated by adsorption and chromatography methods, IR-spectroscopy, and X-ray analysis. The efficiency of the use of layer silicates modified by iron salts for the removal of U(VI) was shown.