

УДК 544.723:546.791:547-304.2

А.О. Голембіовський, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович, Н.В. Жданюк

ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК U(VI) З ВОД ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНОГЛИН

This paper studies characteristics of sorption of anion and cation forms of uranium (VI), as well as uranium carbonate complexes. By modifying the natural clay mineral montmorillonite by cationic surfactant, we obtain sorbents for uranium remediation from waters. Relying on the methods of XRay diffraction, IR-spectroscopy, turbidimetry, and adsorption, we determine sorptive properties of the natural and modified samples. Furthermore, we prove the effectiveness of using these methods for uranium remediation from waters.

Вступ

Розвиток хімічної та гірничопереробної промисловості без врахування вимог охорони навколишнього середовища призводить до забруднення поверхневих і підземних вод широким спектром шкідливих для здоров'я людини токсикантів. Одним із найбільш небезпечних елементів з екологічної точки зору є уран [1–3]. Останні дослідження засвідчили, що уран має не тільки хемотоксичну дію, а й впливає на центральну нервову систему, накопичуючись безпосередньо в головному мозку [4]. Таким чином, необхідно розробити нові ефективні та дешеві методи для вилучення цього радіонукліда з води.

Серед найефективніших методів очищення радіоактивно забруднених вод чільне місце займає сорбційне видалення сполук урану. Однак застосування іонообмінних смол як класичних об'єктів у сорбційних методах потребує значних витрат. Тому великий інтерес викликає застосування неорганічних сорбентів, отриманих з дешевої природної сировини. Наразі в природоохоронних цілях для видалення радіонуклідів і важких металів широко використовуються сорбційні матеріали на основі кліноптилоліту, морденіту, гібситу, діатоміту тощо, що мають доволі високу катіонообмінну здатність [5, 6]. Проте ефективність сорбційного вилучення сполук урану (VI) природними мінералами не є повною в зв'язку з тим, що цей елемент може знаходитись у природних водах як у катіонних (UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$ тощо), так і в нейтрально заряджених (UO_2CO_3 , $UO_2(OH)_2$) або аніонних ($UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ тощо) формах [7], причому ймовірність утворення саме аніонних форм значно підвищується в

підземних водах, які мігрують через карбонатні породи.

Модифікування глинистих мінералів поверхнево-активними речовинами (ПАР) є одним із методів, що використовуються для зміни гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні природних силікатів, у т.ч. шаруватих [8]. Таким чином, внаслідок ліофілізації поверхні глинистих мінералів стає можливим вилучення з вод різноманітних за природою органічних забрудників, таких як фенол, нітрофенол, анілін, бензол, чотирихлорид вуглецю та ін. [9, 10]. При модифікуванні з використанням катіонних ПАР можна також досягти перезарядження поверхні від негативного до позитивного знака, що дає змогу забезпечити вилучення з водних середовищ не тільки катіонних, але й аніонних форм неорганічних токсикантів [11, 12]. Тому метод зміни заряду поверхні з використанням ПАР є ефективним для вилучення, зокрема, урану (VI). Однак дотепер не було детально вивчено адсорбцію різних форм урану (VI) залежно від гідрофільно-гідрофобного стану поверхні модифікованих шаруватих силікатів, що не забезпечує можливості їх широкого застосування в природоохоронній практиці.

Постановка задачі

Метою цієї роботи є дослідження особливостей процесу сорбції аніонних і катіонних форм урану (VI), а також його карбонатних комплексів на глинистому мінералі шаруватої структури – монтморилоніті – залежно від ступеня його модифікування катіонними ПАР.

Матеріали та методи дослідження

Як об'єкт дослідження було вибрано природний силікат із шаруватою структурою –

монтморилоніт з Черкаського родовища (Україна) із загальною структурною формулою $(\text{Ca}_{0,12} \text{Na}_{0,33} \text{K}_{0,03})_{0,18} (\text{Al}_{1,39} \text{Mg}_{0,13} \text{Fe}_{0,44}^{3+})_{1,96} [(\text{Si}_{3,88} \text{Al}_{0,12})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$ та катіонною обмінною ємністю (КОЄ) 0,7 ммоль/г. Рентгенографічні дослідження вихідних і модифікованих зразків монтморилоніту проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в діапазоні 5–60° (2 θ) із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Дифрактограми очищених зразків природного мінералу свідчать про їх практичну мономінеральність та наявність у них тільки незначних домішок кварцу.

ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків (метод таблетування в KBr – 3 мг зразка до 300 мг KBr) проводили на фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer) в діапазоні 4000–450 cm^{-1} при двадцятиразовому скануванні з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Для модифікування поверхні монтморилоніту була взята сіль чотиризаміщеного амонію – гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma-Aldrich). Кількість ГДТМА, необхідного для модифікування, визначали відносно КОЄ (вихідний монтморилоніт – зразок М0, модифікований при співвідношенні КОЄ/ПАР 1:1 – зразок М1, а при співвідношенні КОЄ/ПАР 1:2 – зразок М2). Для модифікування поверхні попередньо оброблену на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т впродовж 3 хв суспензію Na -монтморилоніту змішували з розчином ГДТМА та витримували при температурі 60 °С протягом 1 год при постійному перемішуванні. Після відмивання водою до негативної реакції на Br^- модифікований мінерал висушували при температурі 105 °С, розтирали та просіювали до отримання фракції $\leq 0,2$ мм.

Для визначення оптичної густини суспензію Na -монтморилоніту змішували з розчином ГДТМА та витримували при температурі 25 °С протягом п'яти діб із періодичним перемішуванням. Безпосередньо перед вимірюванням суспензію перемішували та після двогодинного відстоювання вимірювали її оптичну густину турбідиметричним методом (UNICO 2100UV) при довжині хвилі 375 нм.

У сорбційних експериментах використовували сіль тригідросульфату урану $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперервному струшуванні зразків впродовж

1 год (об'єм водної фази 50 cm^3 , наважка мінералу 0,1 г, концентрація U в сорбційних експериментах становила 10–150 mg/dm^3). Іонну силу (0,01М) розчинів встановлювали з допомогою NaCl , а вплив карбонатів на процеси сорбції вивчали з використанням NaHCO_3 . Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням (5000 хв^{-1}) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (спектрофотометр UNICO 2100UV) з використанням реагенту Арсеназо ІІІ при довжині хвилі 665 нм.

Результати й обговорення

На дифрактограмах вихідного монтморилоніту (рис. 1) спостерігається інтенсивний базальний рефлекс $d_{001} = 1,268$ нм, що відповідає наявності молекул води в міжшаровому просторі та характерне для повітряно-сухих зразків мінералу [13]. В той самий час у процесі модифікування молекули катіонного ПАР сорбуються не тільки на зовнішній поверхні части-

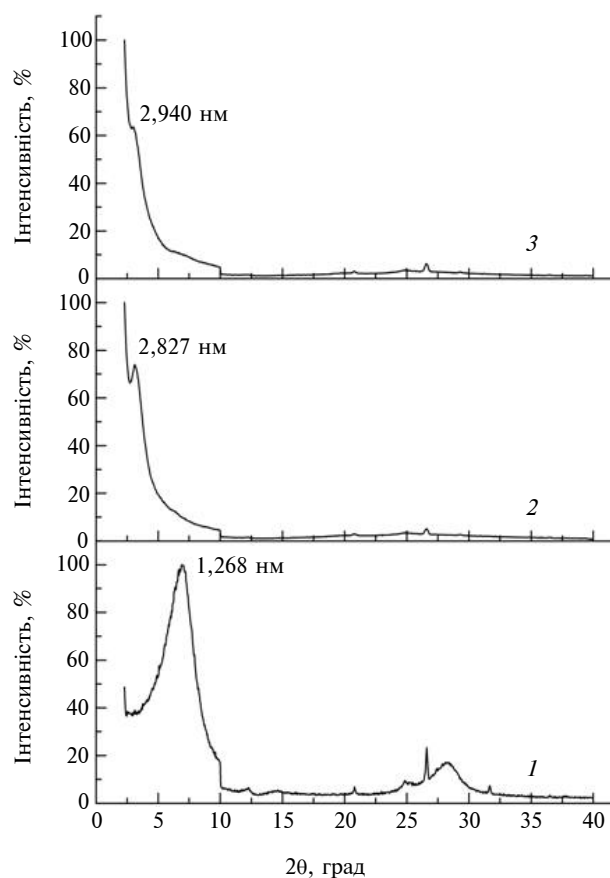


Рис. 1. Дифрактограми орієнтованих зразків М0 (1), М1 (2) та М2 (3)

нок, а й мігрують між алюмосилікатними пакетами шаруватої структури монтморилоніту, заміщуючи в іонообмінних позиціях іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} тощо. Про це свідчить зсув базальних рефлексів у бік більших міжплощинних відстаней на дифрактограмах модифікованих зразків (див. рис. 1). Величина цього зсуву d_{001} до 2,827–2,940 нм вказує на можливість утворення щільного подвійного шару з молекул ГДТМА у міжшаровому просторі мінералу.

В ІЧ-спектрах вихідних зразків (рис. 2) спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання монтморилоніту: валентні (νOH при 3625 cm^{-1}) та деформаційні (δAlAlOH при 915 cm^{-1} і δAlMgOH на 850 cm^{-1}) коливання структурних OH -груп монтморилоніту. Інтенсивна смуга при 1035 cm^{-1} пов'язана з $\text{Si}-\text{O}$ валентними коливаннями в тетраедричних сітках, а смуга при 525 cm^{-1} зумовлена відповідними деформаційними коливаннями. Поглинання при 1630 cm^{-1} належить до деформаційних коливань води в міжшаровому просторі мінералу. Після проведення модифікування ПАР в ІЧ-спектрах фіксуються чітко виражені смуги при 2930 , 2850 та 1450 cm^{-1} , які відповідають асиметричним і симетричним валентним, а також деформаційним коливанням метиленових груп $(\text{CH}_2)_n$ в аліфатичних карбонових ланцюжках молекул ГДТМА, які сорбуються на зовнішній поверхні частинок мінералу та в міжпакетному просторі мінералу [14, 15].

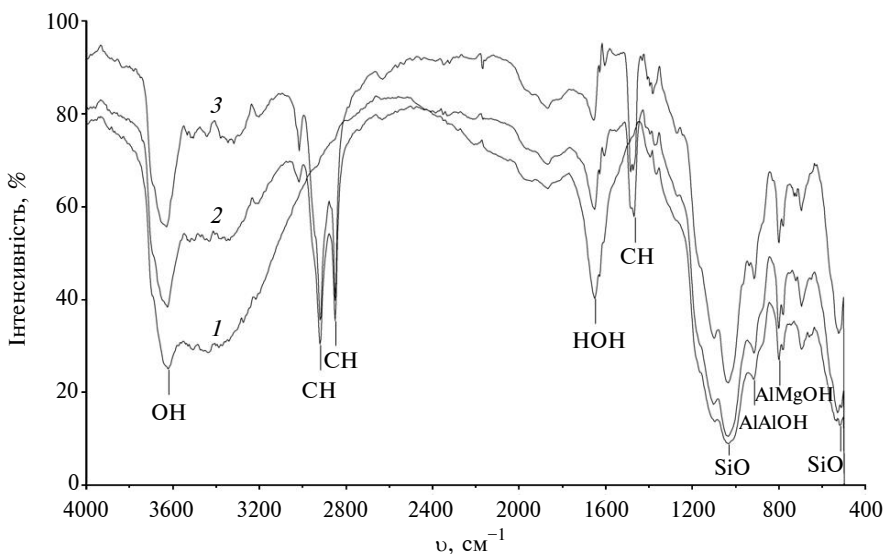


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків M0 (1), M1 (2) та M2 (3)

Перебіг процесів модифікування поверхні монтморилоніту ГДТМА можна проаналізувати за даними вимірювання оптичної густини відповідних дисперсій (рис. 3). Так, частинки не-

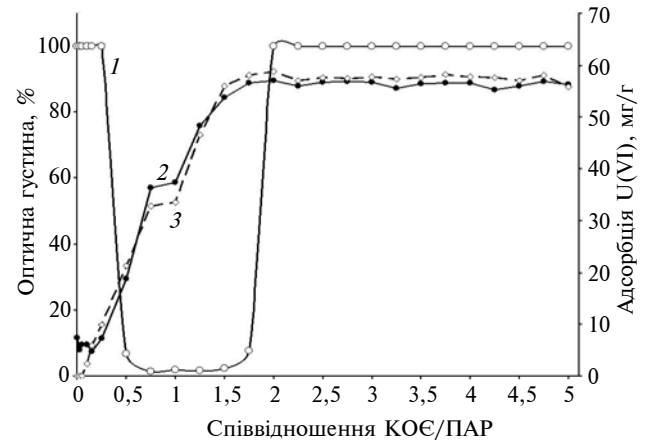


Рис. 3. Залежність оптичної густини (1) й адсорбції урану (VI) у чистому розчині (2) та в присутності карбонат-іонів (3) від співвідношення КОЕ/ПАР

модифікованого мінералу, що в природному стані мають в обмінному комплексі переважно іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , є зарядженими негативно і добре диспергуються у воді. В міру перебігу процесу модифікування при заміщенні обмінних неорганічних катіонів на молекули модифікатора й утворення органічного моношару має місце гідрофобізація алюмосилікатної поверхні і, відповідно, флокуляція дисперсії. Про це свідчить зниження оптичної густини зразків, модифікованих при співвідношенні КОЕ/ПАР в діапазоні значень 0,5–1,5. При подальшому збільшенні кількості ГДТМА в розчині модифікатора (КОЕ/ПАР 2 та вище) на поверхні силікатних частинок відбувається адсорбція другого шару органічних молекул за механізмом гідрофобної взаємодії. При цьому неполярні вуглеводневі частини молекул ПАР орієнтуються одна до одної з утворенням двовимірних асоціатів – геміміцел, що і спричиняє вторинну гідрофілізацію поверхні. Це зумовлює утворення стійкої суспензії, на що вказує різке підвищення оптичної густини зразків.

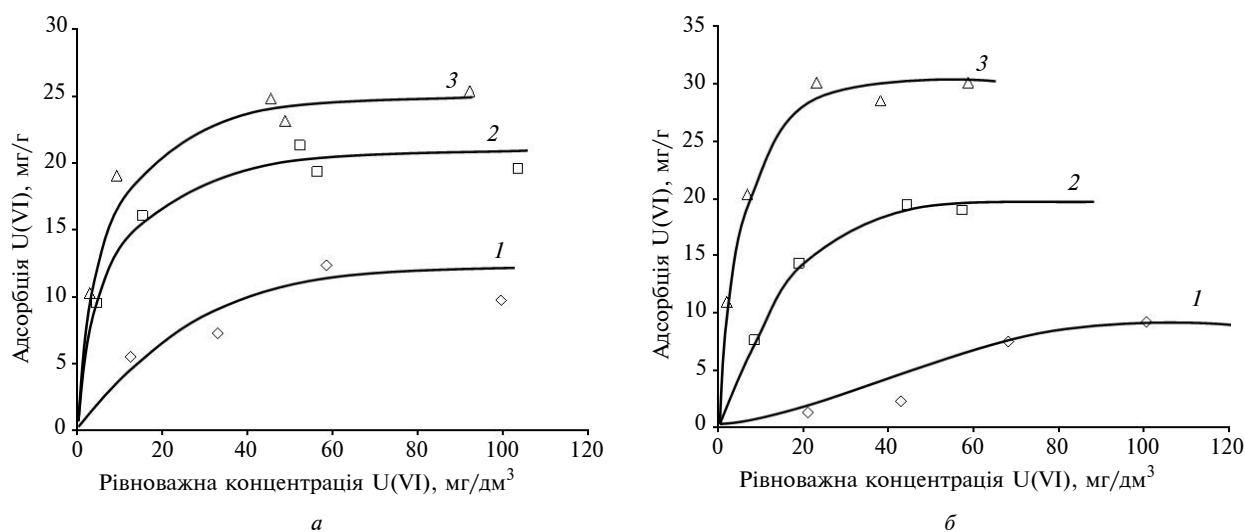


Рис. 4. Ізотерми адсорбції урану (VI) на зразках M0 (1), M1 (2) і M2 (3): а – у чистому розчині; б – в присутності 0,4 г/дм³ карбонат-іонів

Адсорбцію урану (VI) залежно від співвідношення КОЄ/ПАР вивчали при рН 7. Як видно з рис. 4, а, на якому представлені ізотерми сорбції урану (VI) з водних розчинів, величини сорбції на модифікованому монтморилоніті істотно підвищуються порівняно з вихідним зразком. Такий характер ізотерм пов'язаний з тим, що при нейтральних значеннях рН, за яких проводився експеримент, за умов вільного контакту з атмосферою одними з домінуючих форм урану в розчині, поряд з $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ та $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$, є негативно заряджені аніонні форми $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ і $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ тощо. Тому, враховуючи гетерогенність силікатної поверхні і беручи до уваги можливість утворення на ній не тільки суцільної моношарової плівки, а й острівків геміцелярної структури, можна припустити мозаїчну будову поверхневого шару модифікованих частинок мінералу. В цьому випадку існування на поверхні як негативно, так і позитивно заряджених ділянок і зумовлює сорбцію на модифікованих зразках одночасно катіонних та аніонних форм урану.

Ізотерми сорбції урану (VI) з водних розчинів з підвищеним вмістом карбонатів (рис. 4, б)

підтверджують таку інтерпретацію результатів сорбційних експериментів: величини сорбції на модифікованому монтморилоніті значно перевищують таку на вихідних зразках.

Висновки

Отже, модифікування шаруватих силікатів катіонними ПАР дає змогу регулювати гідрофільно-гідрофобний баланс силікатної поверхні в широкому діапазоні та сприяє значному підвищенню поглинальної здатності глинистих мінералів відносно таких небезпечних токсикантів, як сполуки урану, за рахунок сорбції не тільки його катіонних, а й аніонних форм. Це особливо важливо при розробленні заходів захисту від радіоактивного забруднення підземних вод, в яких уран перебуває переважно у вигляді негативно заряджених карбонатних комплексів.

Надалі планується застосувати такі модифіковані глинисті мінерали при створенні проникних реакційних бар'єрів, що встановлюються на шляху міграції забруднених ураном вод у місцях видобутку та переробки уранової сировини.

1. Корнілов А.Н., Рябчиков С.Г. Отходы уранодобывающей промышленности (радиационно-гигиенические аспекты). – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 168 с.
2. Корнілович Б., Стрелко В., Кошик Ю., Павленко В. Еколого-хімічні проблеми при видобутку та перероб-

ці уранової сировини // Вісн. НАН України. – 2010. – 10. – С. 564–573.

3. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – К., 2011. – 156 с.

4. *Bensoussan H., Grancoles L., Dhieux-Lestaevel B. et al.* Heavy Metal Uranium Affects the Brain Cholinergic System in Rat Following Sub-Chronic and Chronic Exposure // *Toxicology*. – 2009. – **261**. – P. 59–67.
5. *Корнилович Б.Ю.* Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – К.: Наук. думка, 1994. – 128 с.
6. *Sprynsky M., Kovalchuk I., Buszewski B.* The Separation of Uranium Ions by Natural and Modified Diatomite from Aqueous Solution // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – **181**. – P. 700–707.
7. *Химия актиноидов* / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса: в 3-х т. – М.: Мир, 1991. – Т. 1. – 522 с.
8. *Фізична хімія дисперсних мінералів* / За ред. акад. НАН України Ф.Д. Овчаренко. – К., 1997. – 128 с.
9. *Chun Han Ko, Chihhao Fan, Po Neng Chiang et al.* p-Nitrophenol, Phenol and Aniline Sorption by Organo-Clays // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – **149**. – P. 275–282.
10. *Fuller M., Smith J.A., Burns S.E.* Sorption of Nonionic Organic Solutes from Water to Tetraalkylammonium Bentonites: Mechanistic Considerations and Application of the Polanyi-Manes Potential Theory // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – **313**. – P. 405–413.
11. *Gladysz-Plaska A., Majdan A., Sternik M. et al.* Sorptive and Thermal Properties of Red Clay in Relation to Cr(VI) // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – **101**. – P. 775–778.
12. *Behnsen J., Riebe B.* Anion Selectivity of Organobentonites // *Appl. Geochem.* – 2008. – **23**. – P. 2746–2752.
13. *Brindley G.W., Brown G.* Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. – London: Mineral. Soc., 1980. – 496 p.
14. *Jankovic L., Madejova J., Komadel P.* Characterization of Systematically Selected Organo-Montmorillonites for Polymer Nanocomposites // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – **51**. – P. 438–444.
15. *Madejova J., Jankovic L., Pentrak M., Komadel P.* Benefits of Near-Infrared Spectroscopy for Characterization of Selected Organo-Montmorillonites // *Vibr. Spectrosc.* – 2011. – **57**. – P. 8–14.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
20 жовтня 2011 року