

СОРБЦИЯ ИОНОВ U(VI) НА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Т.И. Денисова¹, В.Ю. Тобилко², Л.Н. Спасенова², Н.Н. Цыба¹,
Б.Ю. Корнилович¹

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 13, 03164, Киев-164

² Национальный технический университет Украины «КПИ»
пр. Победы, 37, 03056, Киев-56, L_Spasenova@kpi.ua

Изучены особенности структурообразования и пористая структура исходных и гранулированных слоистых силикатов каолинита и монтмориллонита в процессе термообработки и возможность их использования для удаления соединений U(VI) из загрязненных поверхностных и подземных вод.

Введение

В связи с развитием атомной промышленности особое место среди неорганических токсикантов занимают естественные радионуклиды, которые являются основными загрязнителями водного бассейна в местах добычи и переработки радиоактивных руд. Вследствие полученных новых данных о радио- и химической токсичности урана [1], возрастающее внимание в последнее время уделяется проблеме очистки вод от его соединений. Однако, учитывая большие объемы радиоактивно загрязненных вод, необходимым условием успешного применения природоохранных технологий прежде всего является их экономическая обоснованность.

Перспективным направлением в процессах очистки природных и сточных вод от различных неорганических загрязнителей является применение природных силикатов, которые сочетают достаточно высокую эффективность с низкой стоимостью. Одним из наиболее важных видов силикатного сырья, с точки зрения его применения в процессах водоочистки, являются слоистые силикаты, которые могут использоваться как в дисперсном виде, например, в сорбционных процессах [2,3], так и в связаннодисперсном состоянии при мембранном разделении смесей [4,5]. В то же время процессы формирования пористой структуры при термической обработке дисперсий, которая является основной операцией при получении гранулированных сорбентов или неорганических мембран на основе слоистых силикатов, изучены явно недостаточно. Это не позволяет целенаправленно подойти к регулированию сорбционных или разделительных свойств таких материалов и сдерживает их широкое применение в технологии водоочистки и, в частности, в процессах очистки вод от естественных радионуклидов [6-9]. В связи с этим, изучение особенностей структурообразования и определение возможностей варьирования параметров пористой структуры слоистых силикатов в процессе термообработки, а также сорбции ионов U(VI) на термообработанных слоистых силикатах представляется актуальным и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы природные слоистые силикаты - Глуховецкий каолинит, минерал со структурным пакетом типа 1:1 и Черкасский монтмориллонит, минерал с набухающим структурным пакетом типа 2:1. Гранулированные формы каолинита и монтмориллонита (2-3 мм) получали формованием пластической массы из увлажненных дисперсных образцов минералов (влажность 23,6%). Термообработку образцов проводили в интервале температур 200^0 - 900^0 С в течение 2-х часов. Сорбционный объем пор (V_s) по бензолу и воде определяли гравиметрическим методом [10], измерение рН суспензии и рН исследуемых растворов проводили на рН-метре И-160. Параметры пористой структуры: удельную поверхность ($S_{уд.}$), суммарный объем пор (V), средний радиус пор (r) изучаемых природных и гранулированных термообработанных силикатных минералов определяли по методу БЭТ из изотерм адсорбции азота [11], распределение пор по радиусам (R_{max}) - по ВЖН методу десорбции и DFT методу на скоростном газо-анализаторе Nova 2200e. Рабочие растворы U(VI) готовили растворением $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Изучение сорбции U(VI) исходными и гранулированными слоистыми силикатами проводили в статических условиях при времени контакта твердой и жидкой фаз 1 час и соотношении Т:Ж 1:500. После установления сорбционного равновесия водную фазу отделяли от твердой центрифугированием (5000 об./мин.) и определяли равновесную концентрацию U(VI) в растворах (C_p) с Арсеназо III [12] на спектрофотометре UNICO-UV 2100.

Результаты и обсуждение

Сравнительный анализ физико-химических характеристик природных и гранулированных каолинита и монтмориллонита приведен в табл.1, из которой видно, что термообработка и гранулирование природных минералов уменьшают рН суспензии, однако по разному влияют на V_s по бензолу и воде слоистых силикатов, что важно при изучении их сорбционной способности и связано с особенностями их структуры.

Таблица 1. Физико-химические характеристики природных и гранулированных каолинита и монтмориллонита.

№ образ-ца	Сорбент	Температура обработки Т, °С	Сорбционный объем пор V_s , см ³ /г		рН суспензии
			бензол	Вода	
1	Каолинит Исходный	-	0,07	0,01	7,9
2		600	0,13	0,03	7,8
3	Каолинит Гранулированный	200	0,12	0,04	_*
4		400	0,12	0,04	_*
5		600	0,14	0,03	6,5
6		800	0,13	0,04	6,5
7		900	0,13	0,04	6,4
8	Монтмориллонит Исходный	-	0,06	0,10	6,8
16		600	0,11	0,03	6,5
17	Монтмориллонит Гранулированный	105	0,05	0,12	_**
18		400	0,06	0,11	_**
19		600	0,06	0,09	5,7
20		800	0,11	0,03	6,5
		900	0,12	0,03	6,5

* - частичное разрушение гранул , ** - полное разрушение гранул.

Так, для природного каолинита термическая обработка при 600⁰С и гранулирование увеличивают V_s по бензолу и воде, а повышение температуры обжига до 900⁰С практически не оказывает влияние на исследуемые характеристики. В случае монтмориллонита термообработка при 600⁰С и гранулирование также увеличивают V_s по бензолу, однако снижают V_s по воде. Влияние повышения температуры термической обработки монтмориллонита от 105⁰С до 900⁰С проявляется в увеличении V_s по бензолу в 2,4 раза и уменьшении V_s по воде в 4 раза. Такое поведение монтмориллонита связано со значительным изменением структуры термообработанного минерала при 600⁰С, вследствие утраты способности к набуханию алюмокремнекислородных структурных пакетов.

Определение рН суспензии, а также исследование влияния времени контакта термически обработанных гранул каолинита и монтмориллонита с водным раствором на протяжении 14 суток показало, что только термическое воздействие свыше 600⁰С приводит к получению гранулированных образцов, устойчивых в водных растворах.

Для выяснения основных закономерностей влияния термической обработки и гранулирования природных сорбентов на их пористую структуру были изучены изотермы сорбции и десорбции азота (рис. 1) на исходных и термообработанных каолините (а, b) и монтмориллоните (с,d) соответственно.

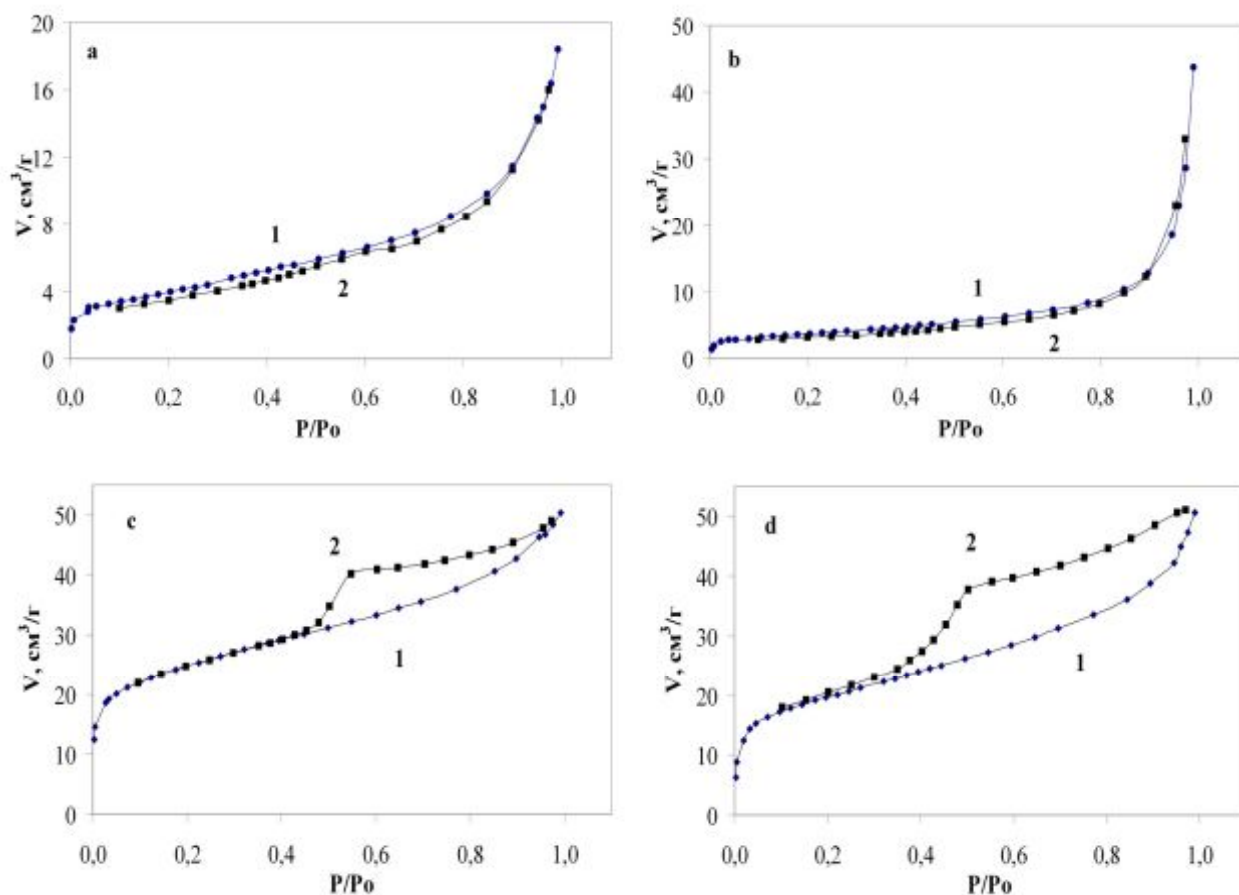


Рис. 1. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) азота на каолините исходном (а) и гранулированном термоактивированном при 600⁰С (b) и на монтмориллоните исходном (с) и гранулированном термоактивированном при 600⁰С (d).

Анализ изотерм сорбции азота на природных слоистых силикатах показал, что они относятся к различным типам изотерм по классификации БЭТ [11].

На исходном и гранулированном каолините имеет место одинаковый II тип изотерм, отличие их состоит в том, что для гранулированного термообработанного при 600⁰С образца при соотношении давления к давлению насыщенных паров (P/Po) 1,0 объем адсорбированного азота на 1 грамм образца в 2,4 раза больше, чем для исходного минерала.

Для исходного и гранулированного термически обработанного при 600⁰С монтмориллонита наблюдается IV тип изотерм с петлей гистерезиса, площадь которой увеличивается почти в 2 раза для гранулированного образца. Вид полученных изотерм сорбции азота на слоистых силикатах и их гранулированных формах, а также параметры пористой структуры и распределение пор по радиусам, приведенные в табл.2, показали, что в процессе термообработки и гранулирования слоистых силикатов они приобретают развитую вторичную пористость. Однако, процессы формирования вторичной пористой структуры различны для каолинита и монтмориллонита. Это проявляется в увеличении суммарного объема пор для гранулированного термообработанного каолинита в 2,3 раза, среднего радиуса пор в 2,5 раза, количества мезопор и наличием широкого распределения мезопор по радиусам в области 28-300 Å. В случае монтмориллонита для гранулированной термообработанной формы по сравнению с исходным образцом имеет место большее по сравнению с каолинитом уменьшение $S_{уд.}$, неизменность объема пор 0,08 см³/г, некоторое увеличение среднего радиуса пор, наличие также, как и для исходной формы, узкого распределения микропор при 12 Å и мезопор при 25 Å, которое увеличивается по абсолютной величине, и широкой области 20-300 Å распределения мезопор.

Таблица 2. Параметры пористой структуры исходных и гранулированных термообработанных каолинита и монтмориллонита.

Сорбент	Удельная Поверхность $S_{уд.}$, м ² /г	Объем пор V , см ³ /г	Радиус пор r , Å	Распределение пор по радиусам, Å					
				ВН метод $dV(\log R)$		DFT метод $dV(R)$			
				$R_{1\text{ макс.}}$	$R_{2\text{ макс.}}$	$R_{1\text{ макс.}}$	$R_{2\text{ макс.}}$	$R_{3\text{ макс.}}$	$R_{4\text{ макс.}}$
Каолинит исходный	13,3	0,03	43	20	49 –154	26	44-89	137	-
Каолинит гранулиров. 600 ⁰ С	12,7	0,07	107	18 -28	28→300	28	55-92	137	240
Монтморилло- нит исходный	89,2	0,08	18	13,8	-	19	28	-	-
Монтморилло- нит.гранулиров. 600 ⁰ С	72,1	0,08	22	12,0	20 -300	12	25	-	-

Наряду с параметрами пористой и особенностями кристаллической структуры на сорбционную способность слоистых силикатов в растворах оказывает влияние химия поверхности минералов, наличие и концентрация обменных центров, а также pH среды.

Известно, что pH в значительной мере влияет на состояние ионов U(VI) в водных средах [13]. Зависимость величины сорбции U(VI) термообработанными образцами от pH представлена

на рис. 2. Для термообработанных при 600°C также, как и для исходных слоистых силикатов, наблюдается сложный характер зависимости величин сорбции от pH. В области низких значений сорбция ионов U(VI) для каолинита и монтмориллонита незначительна, до pH 3,5 она не превышает 7 мкмоль/г при исходной концентрации U(VI) в растворе 100 мкмоль/дм^3 . При низких значениях pH диссоциация поверхностных гидроксильных групп снижается, поэтому, не смотря на то, что в этих условиях уран находится в виде положительно заряженного уранил-иона UO_2^{2+} , величина сорбции незначительна. По мере увеличения pH сорбция урана возрастает. С одной стороны, это обусловлено различными формами нахождения ионов U(VI) в водных растворах [14], а с другой стороны, особенностями химии поверхности глинистых минералов [15]. Вследствие того, что увеличивается степень диссоциации поверхностных гидроксильных групп боковых граней, они принимают участие в ионном обмене и уже при нейтральных pH наблюдается максимальная сорбция для каолинита и монтмориллонита [16]. Также, как и для исходных минералов, при дальнейшем увеличении $\text{pH} \geq 6,5$, когда в растворе преобладают нейтральные или положительно заряженные гидроксо- и карбонатные комплексы ионов U(VI) (UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, UO_2CO_3 , $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ и др. [17-19]) для исследованных образцов адсорбция резко падает. Показано, что величины адсорбции ионов U(VI) для термически обработанного каолинита ниже, чем для монтмориллонита и максимум адсорбции для последнего сдвигается в слабокислую область pH (рис. 2), что можно объяснить их различием в параметрах пористой и кристаллической структур после термообработки.

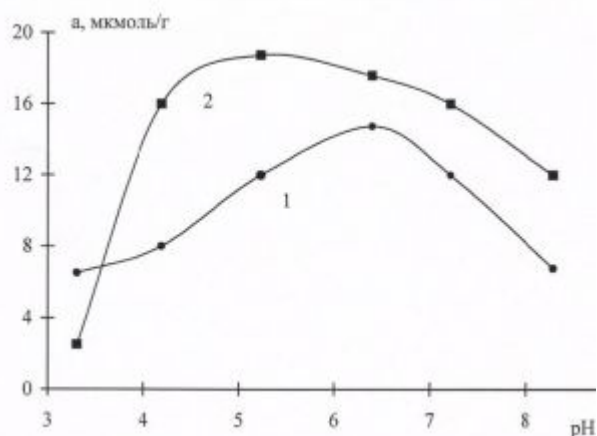
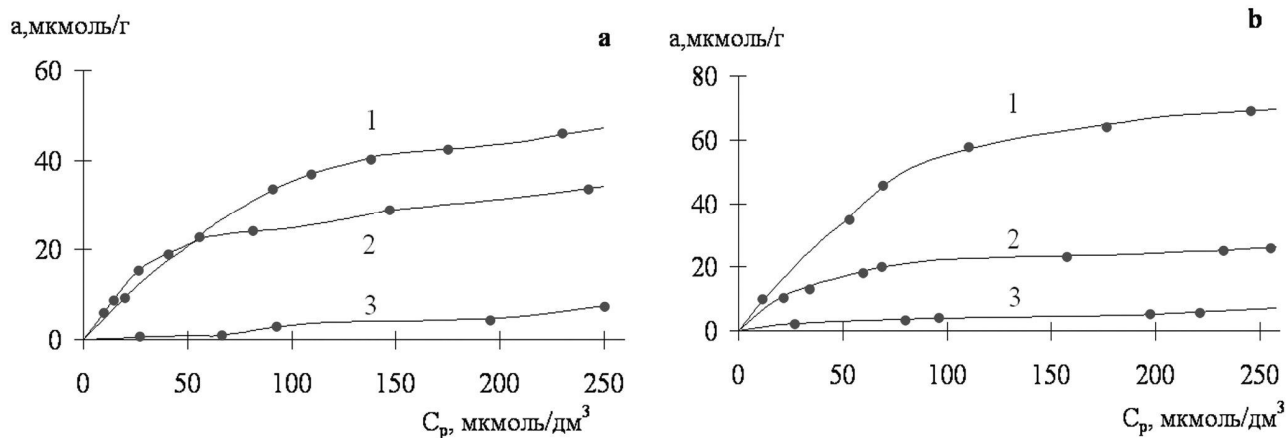


Рис. 2. Зависимость величин сорбции (а, мкмоль/г) ионов U(VI) от pH на термообработанных при 600°C каолините (1) и монтмориллоните (2).

На рис.3 приведены изотермы сорбции урана(VI) в водных растворах на исходных, термообработанных при 600°C и гранулированных (600°C) каолините (а) и монтмориллоните (б). Как видно из приведенных зависимостей, адсорбция ионов U(VI) исходными минералами выше, чем термообработанными и гранулированными образцами. В результате термической обработки при температурах выше 500°C происходит удаление активных гидроксильных групп минералов, удельная поверхность их уменьшается, соответственно падает емкость обмена.



$C_0 = 100$ мкмоль/дм³; pH 6,0-6,2.

Рис. 3. Изотермы сорбции U(VI) из водных растворов исходным (1), термообработанным при 600°C (2) и гранулированным (600°C) (3) каолинитом (а) и монтмориллонитом (б).

Как видно из полученных результатов, сорбция ионов U(VI) на термообработанных при 600°C образцах существенно ниже, чем на исходных минералах. Для каолинита она уменьшается с 47 до 34 мкмоль/г, для монтмориллонита – с 70 до 26 мкмоль/г при C_p 250 мкмоль/дм³. Для монтмориллонита сорбция на термообработанном образце уменьшилась более чем в 2,5 раза, что хорошо согласуется с данными по различным изменениям объема пор и распределением пор по радиусам для каолинита и монтмориллонита (табл. 2). Это объясняется тем, что при повышении температуры активации коагуляционные контакты минералов переходят в конденсационные, а затем и в кристаллизационные с сопровождением перестройки структуры и снижением количества доступных сорбционных центров [20-22]. После термообработки монтмориллонит теряет способность к набуханию больше, чем каолинит, кривая сорбции U(VI) термообработанным монтмориллонитом проходит ниже, по сравнению с каолинитом, термообработанным при тех же условиях. Кроме того, как было показано ранее, снижение общей удельной поверхности для гранулированного термически обработанного монтмориллонита (табл.2) и концентрации активных центров приводит к некоторому снижению величин сорбции. Однако, на гранулированных глинистых минералах величина сорбции составляет 7,8 мкмоль/г для каолинита и 7,0 мкмоль/г для монтмориллонита, что делает возможным их использование как сорбирующих материалов в инженерных фильтрационных сооружениях для защиты водного бассейна от загрязнений естественными радионуклидами.

Выводы

Проведен сравнительный анализ параметров пористой структуры дисперсий слоистых силикатов каолинита и монтмориллонита и показано, что термическая обработка и гранулирование приводят к образованию развитой вторичной пористости. Установлена взаимосвязь между изменениями параметров пористой структуры при термообработке глинистых минералов и их сорбционной способностью по отношению к ионам U(VI) в растворах. Показана перспектива возможного использования гранулированных каолинита и

монтмориллонита для удаления соединений U(VI) из загрязненных поверхностных и подземных вод.

Литература

1. Landa E.R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations // J.Environ.Radioact. - 2004.- V.77. – P. 1-27.
2. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусков А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений.- М.: Атомиздат, 1974.- 360 с.
3. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. - К.: Наук. думка, 1981.- 208с.
4. Miller K.E., Bruno T.J. Thermally-treated clay as a stationary phase in liquid chromatography // J.Chromatogr. A. - 2004.- V. 1042.- P. 49-54.
5. Belouatec A., Benderdouche N., Addou A., Ouagued A., Bettahar N. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment // Microporous & Mesoporous Mater.- 2005.- V. 85.- P. 163-168.
6. Kornilovich B., Pshinko G., Spasenova L., Kovalchuk I. Influence of humic substances on the sorption interactions between lanthanide and actinide ions and clay minerals // Ads. Sci. & Techn.- 2000.- V. 18. – P. 873-880.
7. Kryvoruchko A., Yurlova L., Atamanenko I., Kornilovich B. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water // Desalination.- 2004.- V.162.– P. 229-236.
8. Baker R.W. Membrane technology and applications.- New York: McGraw-Hill, 2000.
9. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов.- К. : Наук. думка, 1994.- 128с.
10. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. – М.: Химия, 1984. - 512с.
11. Грэг С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость /2-ое изд., перевод с англ. д.хим.наук А.П. Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – 310с.
12. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 232 с.
13. Титаева Н.А. Ядерная геохимия.- М.: Изд-во МГУ, 2000.-336с.
14. Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Little K.M., Matzner R.A., Morris D.E. Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling // J.Colloid & Interface Sci.- 2004.- V. 277.– P.366-382.
15. Sposito G., Prost R. Structure of water adsorbed on smectites // Chem. Rev.- 1982.- V. 82.- P. 553-573.
16. Yariv S. The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals // International Reviews in Physical Chemistry.– 1992.– P. 345-375.
17. Hennig C., Reich T., Dahn R., Scheidegger A.M. Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites // Radiochim. Acta.- 2002.- V. 90.- P. 653-657.
18. Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A., Morris D.E. Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry // J. Colloid & Interface Sci. – 2001.- V.233.– P.38-49.
19. Catalano J.G., Brown G.E. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation // Geochimica Cosmochimica Acta.- 2005.- V.69.– P. 2995-3005.

20. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. - 381 с.
21. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е.Д. Щукина, Н.В. Перцова, В.И. Осипова, Р.И. Злочевской. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 266 с.
22. Структурообразование в дисперсных слоистых силикатах / Под ред. С.П. Ничипоренко. – Киев.: Наук. думка, 1978. – 204 с.

**СОРБЦИЯ ИОНОВ U(VI) НА ТЕРМИЧЕСКИ
ОБРАБОТАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ**
**Т.И. Денисова¹, В.Ю. Тобилко², Л.Н. Спасенова², Н.Н. Цыба¹,
Б.Ю. Корнилович¹**

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164, Киев-164

² Национальный технический университет Украины «КПИ»
пр. Победы, 37, 03056, Киев-56, L_Spasonova@kpi.ua

Изучены особенности структурообразования и пористая структура исходных и гранулированных слоистых силикатов каолинита и монтмориллонита в процессе термообработки. Определены параметры их пористой структуры, свидетельствующие об образовании развитой вторичной пористости при гранулировании и термообработке. Показана перспектива возможного использования гранулированных каолинита и монтмориллонита для удаления соединений U(VI) из загрязненных поверхностных и подземных вод.

**СОРБЦІЯ ІОНІВ U(VI) НА ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИХ
ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ**
**Т.І. Денисова¹, В.Ю. Тобілко², Л.М. Спасьонова², М.М. Циба¹,
Б.Ю. Корнілович¹**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова 13, 03164, Київ-164

² Національний технічний університет України «КПІ»
пр. Перемоги, 37, 03056, Київ-56, L_Spasonova@kpi.ua

Вивчені особливості структуроутворення та пориста структура вихідних і гранульованих шаруватих силікатів каолініту та монтморилоніту в процесі термообробки. Визначені параметри їх поруватої структури, які свідчать про утворення розвиненої вторинної поруватості при гранулюванні та термообробці. Показана перспектива можливості використання гранульованих каолініта та монтморилоніта для видалення сполук U(VI) із забруднених поверхневих та підземних вод.

**SORPTION U(VI) IONS ONTO TERMIC TREATMENT
CLAYS MINERALS**
**T.I. Denisova¹, V.Yu. Tobilko², L.M. Spasonova², M.M. Tsyba¹,
B.Yu. Kornilovych¹**

¹ Institute for sorption and problems of endoecology NAS of Ukraine
General Naumov str., 13, 03164, Kyiv-164

² National technical university of Ukraine «KPI»
Peremogy prospect, 37, 03056, Kyiv-56, L_Spasonova@kpi.ua

The peculiarities of the structure formation and porous structure of the initial and granular laminated silicates of kaolinite and montmorillonite have been studied in the process of heat treatment. The parameters of their porous structure, testifying to formation of the developed second porosity at granulation and heat treatment are determined. The decontamination of the waste surface and underground waters from U(VI) compounds for prospect of the possible use of granular kaolinite and montmorillonite was shown.

Сведения об авторах

1. **Денисова Татьяна Ивановна**, Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник, адрес института – ул. Генерала Наумова 13, 03164, Киев-164, моб. тел. 8(067) 234.33.72.
2. **Тобилко Виктория Юрьевна**, Национальный технический университет Украины «КПИ», инженер, адрес института - пр. Победы 37, 03056, Киев-56, моб. тел. 8(096)663.76.53.
3. **Спасенова Лариса Николаевна**, Национальный технический университет Украины «КПИ», старший научный сотрудник, старший научный сотрудник, адрес института - пр. Победы 37, 03056, Киев-56, L_Spasenova@kpi.ua.
4. **Цыба Николай Николаевич**, Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, научный сотрудник, адрес института - ул. Генерала Наумова 13, 03164, Киев-164, моб. тел. 8(095)920.60.84
5. **Корнилович Борис Юрьевич**, Иститут сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, заведующий отделом, член-корреспондент НАН Украины, адрес института - ул. Генерала Наумова 13, 03164, Киев-164, тел. 241.76.14.