

УДК 628.31+546.791

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.205146

## ОЧИЩЕННЯ МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД ВІД СПЛУК U(VI) З ВИКОРИСТАННЯМ БЕНТОНІТ/ФЕРУМОКСИДНИХ КОМПЗИТІВ

Ковальчук І. А., Тобілко В. Ю., Холодько Ю. М., Загороднюк Н. А., Корнілович Б. Ю.

Об'єктом дослідження є бентонітові глини, основним породоутворюючим мінералом яких є монтморилоніт. Даний природний силікат проявляє сорбційну здатність до іонів важких металів завдяки високій катіонообмінній ємності та питомій поверхні. Одним з найбільш проблемних місць використання монтморилоніту в сорбційних процесах є здатність до набухання у водних середовищах. Це значно ускладнює відділення відпрацьованого сорбенту від очищеної води. Для усунення даного недоліку найчастіше використовують гранулювання з подальшою термічною обробкою. При цьому в якості структуроутворюючого агенту застосовують різні полімерні сполуки. Такий прийом призводить до значного зменшення питомої поверхні бентонітових глин, а значить, і погіршення їх сорбційних властивостей. В ході дослідження використовували метод модифікування поверхні монтморилоніту оксигідрооксидами феруму (феригідритом). Отримані матеріали відрізняються технологічністю та підвищеною сорбційною здатністю по відношенню до сполук урану. Це пов'язано з тим, що при обробці поверхні бентонітових глин феригідритом можна отримати ефективні сорбенти, які втрачають здатність до набухання без термічної обробки. Нанесення шару ферумоксидних сполук на поверхню монтморилоніту привело до зміни параметрів поруватої структури отриманого композиту. Так, питома поверхня модифікованого зразку становить  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , що значно перевищує таку для вихідного мінералу ( $89 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При цьому у 2,8 рази збільшився середній розмір пор. Показано, що внаслідок обробки поверхні монтморилоніту феригідритом відбувається зростання сорбційної здатності матеріалів щодо сполук урану зі збільшенням вмісту заліза на поверхні: від  $0,42 \text{ мг/г}$  для вихідного монтморилоніту до  $10,13 \text{ мг/г}$  для модифікованого зразку. Встановлено, що присутність конкурентних металів (As, Mn, Co, Cd, Cr) в мінералізованих водах в еквімолярних кількостях не призводить до суттєвої зміни величин адсорбції урану на бентоніт/ферумоксидних композитах.

**Ключові слова:** очищення води, сорбція урану(VI), бентоніт, монтморилоніт, оксигідрооксида заліза, мінералізовані води, важкі метали.

### 1. Вступ

Розвиток урановидобувної та уранопереробної галузі промисловості спричиняє значне забруднення навколишнього середовища, зокрема водного басейну. Підземне чи купне вилуговування урану, наявність сховищ відходів гідрометалургійної переробки уранових руд призводять до надходження в

підземні та ґрунтові води сполук урану та інших важких металів та радіонуклідів [1, 2].

Підвищений вміст важких металів та радіонуклідів в воді представляє загрозу для здоров'я людини [2, 3]. Сполуки урану є радіоактивними та достатньо хімічно токсичними, накопичення урану в нирках призводить до незворотнього їх пошкодження та створює потенційний ризик для життя. Згідно світових стандартів та класифікації Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), уран відноситься до канцерогенних елементів. Рівень його концентрації у воді не повинен перевищувати  $30 \text{ мкг/дм}^3$  за рекомендаціями ВООЗ [4],  $30 \text{ мкг/дм}^3$  згідно стандартів Агенції охорони навколишнього середовища США [5] та  $40 \text{ мкг/дм}^3$  згідно Державних стандартів України [6].

Уран в природному водному середовищі знаходиться у розчиненому вигляді у шестивалентному стані як в позитивно заряджених формах ураніл катіону  $\text{UO}_2^{2+}$  та у вигляді гідроксильних комплексів, наприклад,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , так і в нейтральних  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  та негативно заряджених формах  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ . В чотиривалентному стані уран є значно менш розчинним [7, 8]. В результаті застосування в гідрометалургійних процесах кислотного вилуговування, крім підвищеного вмісту сполук  $U(VI)$ , підземні води в місцях видобутку та переробки уранових руд характеризуються підвищеною мінералізацією, яка становить декілька грамів на літр [9]. В таких водах  $U(VI)$  знаходиться переважно в вигляді негативно заряджених сульфатних або карбонатних комплексів [10], при цьому розчинність урану в мінералізованих водах зростає [8]. Важкі метали та радіонукліди, які також присутні в забруднених мінералізованих водах [11] взаємно впливають на розчинність урану та один одного.

Видалення важких металів та урану зі стічних вод проводять з використанням реагентних методів, мембранних методів розділення та їх поєднанням: осадження, окислення, коагуляція, ультрафільтрація, зворотній осмос та ін. При цьому тільки сорбційний метод забезпечує видалення урану та важких металів з забруднених вод до найнижчих рівнів, яких не вдається досягти за допомогою інших методів.

Для видалення урану використовуються різні матеріали, такі як активоване вугілля, синтетичні смоли, цеоліти, матеріали біологічного походження та ін. Синтетичні сорбційні матеріали мають високу ефективність видалення неорганічних токсикантів, проте їх недоліком є висока вартість та багатоетапний синтез. Використання глини як сорбентів перспективне з огляду на різноманітні можливості модифікування їх поверхні для створення функціональних матеріалів з новими покращеними властивостями. Обробка поверхні глинистих мінералів оксидами та гідроксидами заліза підвищує їх адсорбційну здатність по відношенню до неорганічних токсикантів [12, 13]. При цьому одержані сорбенти мають як аніонообмінні, так і катіонообмінні властивості.

Тому розробка композитів на основі природних глинистих мінералів шляхом їх модифікування сполуками заліза для ефективного вилучення сполук урану та інших неорганічних токсикантів з забруднених мінералізованих вод є своєчасною та актуальною задачею, та складає предмет цієї роботи.

## **2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит**

*Об'єктом дослідження* є бентонітові глини, основним мінералом яких є монтморилоніт – глинистий мінерал з шаруватою структурою. Монтморилоніт утворює структуру типу 2:1 з двома тетраедричними та октаедричним між ними шарами, його структурна формула  $Al_3Mg[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  [14]. Молекули води, які знаходяться в міжшаровому просторі монтморилоніту, призводять до розсування структурних пакетів. Активні групи  $Al(Si)OH$  знаходяться переважно на бічних гранях монтморилоніту і є основними чинниками, що сприяють сорбції катіонів важких металів і радіонуклідів.

Технологічний аудит показав, що природні глини, і зокрема, бентоніт широко застосовують як сорбенти в технологічних процесах очищення вод від неорганічних токсикантів, що знаходяться в водах в катіонних формах. Поверхня глинистих частинок заряджена переважно негативно і тому важкі метали та радіонукліди, які перебувають в аніонних формах, не сорбуються на ній. Істотно поліпшити сорбційні властивості глинистих мінералів можна шляхом модифікування їх поверхні. Тому силікати, поверхня яких модифікована різними органічними та неорганічними сполуками, є дуже перспективними для видалення слідових кількостей важких металів та радіонуклідів із забруднених водних середовищ.

## **3. Мета та задачі дослідження**

*Мета дослідження* – одержання бентоніт/ферумоксидних композитів для вилучення урану та важких металів з забруднених вод.

*Задачі дослідження:*

1. Синтезувати бентоніт/ферумоксидні композити та дослідити їх фізико-хімічні характеристики.
2. Дослідити особливості сорбційного очищення забруднених мінералізованих вод від урану та важких металів синтезованими бентоніт/ферумоксидними композитами.

## **4. Дослідження існуючих рішень проблеми**

Видалення сполук урану із забруднених вод проводять різними методами. Одними із них є методи хімічного осадження, окислення та коагуляції, які вимагають застосування хімічних реагентів [15, 16]. Широко застосовуються також методи мембранного розділення, включаючи ультрафільтрацію, нанофільтрацію та зворотній осмос [17, 18]. Проте, найефективнішими при очищенні вод від важких металів є сорбційні технології. На сьогоднішній день розроблено велику кількість сорбентів різної природи та походження, зокрема синтетичних матеріалів [19, 20]. Одержують також сорбенти на основі цеолітів та природних глинистих мінералів [21, 22]. Активно розробляють біосорбенти, вихідною сировиною для яких є водорості та мікроорганізми [23, 24]. Особлива увага в літературі приділяється вивченню новітніх сорбційних матеріалів для вилучення неорганічних токсикантів [25, 26] насамперед тому, що лише завдяки сорбційним методам можна досягти високих ступенів очищення забруднених вод.

Перспективність застосування сорбентів на основі заліза та його сполук для вилучення урану та важких металів із забруднених вод описано в значній кількості робіт. Досліджено використання мікро- та нанорозмірного заліза в процесах сорбційного вилучення урану [27, 28]. Вивчали також ефективність очищення вод від природних радіонуклідів на оксидах заліза [29, 30]. Значну сорбційну здатність по відношенню до сполук урану проявляють (окси)гідроксидів заліза (III) [31, 32]. Високі сорбційні характеристики сполук заліза вказують на можливість створення новітніх сорбційних матеріалів на їх основі. Оксиди трьохвалентного заліза (наприклад, феригідрит, гетит та гематит) ефективно видаляють сполуки урану(VI) та важкі метали із вод в нейтральному середовищі [13]. Однак недоліком такого роду сорбентів є здатність до агрегації часточок в процесі синтезу [33, 34]. Нанесення реакційного шару ферумвмісних сполук на спеціальні підложки (глинисті мінерали, активоване вугілля, іонообмінні смоли тощо) дозволяє збільшити агрегативну стійкість матеріалів [31]. Таким чином, сорбенти, одержані нанесенням на поверхню глинистих мінералів оксидів та гідроксидів заліза, мають підвищені сорбційні характеристики щодо урану та важких металів за рахунок катіонообмінної здатності глинистих мінералів та аніонообмінних властивостей нанесених сполук заліза.

Отже, розробка бентоніт/ферумоксидних композитів дозволить отримати матеріал на основі дешевої природної сировини з покращеними структурно-сорбційними характеристиками. Вивчення умов ефективного вилучення урану з забруднених вод на модифікованому сполуками заліза бентоніті проведено з врахуванням особливостей сорбції урану в мінералізованих водах, наявності в розчині сполук арсену, мангану, кобальту, кадмію, хрому.

## 5. Методи досліджень

Синтез бентоніт/ферумоксидних композитів проводили обробкою поверхні монтморилоніту (ММТ) солями заліза (III) згідно модифікованої методики [35]. Для цього в 0,2 М розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  вносили наважку силікату у різних масових співвідношеннях Fe (г):глинистий мінерал (г) – 0,01:1; 0,05:1; 0,1:1 та 1:1 для отримання зразків бентоніт/ферумоксидних композитів Fh-ММТ 0,01–1; Fh-ММТ 0,05–1; Fh-ММТ 0,1–1; Fh-ММТ 1–1. Суспензію перемішували протягом 1 год, після чого додавали 1 М розчин КОН до рН 7–8. Отриманий осад промивали дистильованою водою від надлишку солей, відстоювали та фільтрували під вакуумом. Одержані зразки висушували при 80 °С у сушильній шафі, розтирали та просіювали до одержання фракції  $\leq 0,2$  мм. Зразки зберігали у емності без доступу повітря.

Дослідження структури вихідних та модифікованих зразків проводили методом дифракції (рентгенофазовий аналіз (XRD)) з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 виробництва СРСР (2–60° 2 $\theta$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

Для визначення параметрів поруватої структури монтморилоніту та ферумоксидних композитів використовували метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size

Analyzer, США). Зразки вакуумували при кімнатній температурі продовж 30 хв. та витримували по 5 хв. після встановлення рівноваги у кожній точці ізотерми. Визначення питомої поверхні та загального об'єму пор провадили методом Брунауера, Еммета та Теллера (БЕТ), а розподіл пор за розміром – методом Барретта-Джойнера-Халенді (Barrett-Joyner-Halenda, ВЖН) [36].

Розмір агрегатів в зразках глин та величини  $\zeta$ -потенціалу визначали за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument (United Kingdom) за рівнянням Генрі, використовуючи наближення, запропоноване Ошимою [37, 38].

Очищення вод від забруднення сполуками урану(VI) з використанням бентоніт/ферумоксидних композитів вивчали в широкому діапазоні концентрацій. Для приготування водних розчинів урану(VI) використовували сіль сульфату уранілу  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  (концентрація  $10^{-2}$  М).

Вивчення процесів сорбційного очищення забруднених вод проводили з використанням розчинів, 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/дм<sup>3</sup> [9]. Вихідні розчини готували на основі відповідних натрієвих солей, загальний солеміст становив – 5200 мг/дм<sup>3</sup>, рН 7,2. Величину рН водних систем корегували 0,1 М розчином NaOH та контролювали рН-метром рН-150М (Республіка Білорусь).

Сорбційне вилучення урану(VI) бентоніт/ферумоксидними композитами проводили в статичних умовах при кімнатній температурі. При цьому об'єм водної фази становив – 50 см<sup>3</sup>, наважка сорбенту – 0,1 г. Для встановлення адсорбційної рівноваги зразки безперервно струшували впродовж 1 год. Тверду та рідку фази розділяли центрифугуванням (6000 об/хв.). Визначення вмісту урану(VI) в розчинах після сорбції проводили спектрофотометричним методом на спектрофотометрі UNICO-UV 2100 (США) з використанням реагенту Арсеназо III при довжині хвилі 665 нм.

Значення величини сорбції урану(VI)  $a$  (мг/г) розраховували за формулою:

$$a = (C_{init} - C_{eq}) \cdot V / m,$$

де  $C_{init}$ ,  $C_{eq}$  – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбенту, г.

Експериментальні ізотерми сорбції урану(VI) обробляли за допомогою математичної моделі Ленгмюра для однорідної поверхні [39]:

$$C_{eq} / a_{eq} = 1 / (K_L \cdot a_m) + (1 / a_m) \cdot C_{eq}$$

де  $a_{eq}$  – рівноважна сорбція, мг/г;

$K_L$  – константа Ленгмюра, що характеризує енергію сорбції, дм<sup>3</sup>/мг;

$C_{eq}$  – рівноважна концентрація, мг/дм<sup>3</sup>;

$a_m$  – сорбційна ємність моношару, мг/г.

А також моделі Фрейндліха для гетерогенної поверхні [40]:

$$\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{eq}$$

де  $K_F$  – константа Фрейндліха, що характеризує сорбційну ємність,  $\text{дм}^3/\text{г}$ ;

$1/n$  – константа Фрейндліха, котра характеризує інтенсивність сорбції.

Розподіл форм знаходження катіонів U(VI), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Mn(II), As(V) в розчині розраховували за допомогою програмного забезпечення Medusa [41].

Сорбційне вилучення урану(VI) ферумоксидними композитами з мінералізованих вод у присутності інших катіонів Cd(II), Co(II), Cr(VI), Mn(II), As(V) вивчали в умовах їх еквімолярного вмісту в розчині (співвідношення урану(VI)/Me 1:1) при концентрації  $10^{-4}$  М, рН 7,2, мінералізації  $5,2 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Водні розчини солей важких металів готували з використанням відповідних солей  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (концентрація  $10^{-2}$  М). Рівноважну концентрацію кожного металу в розчині визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

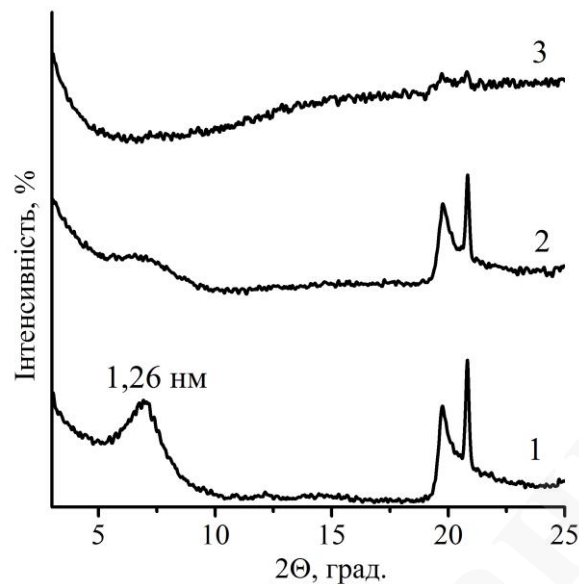
Ступінь очищення води (%) від U(VI), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Mn(II), As(V) розраховували за формулою:

$$CO = (C_{init} - C_{eq}) / C_{init} \cdot 100,$$

де  $C_{init}$ ,  $C_{eq}$  – вихідна та рівноважна концентрація металу,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

## 6. Результати досліджень

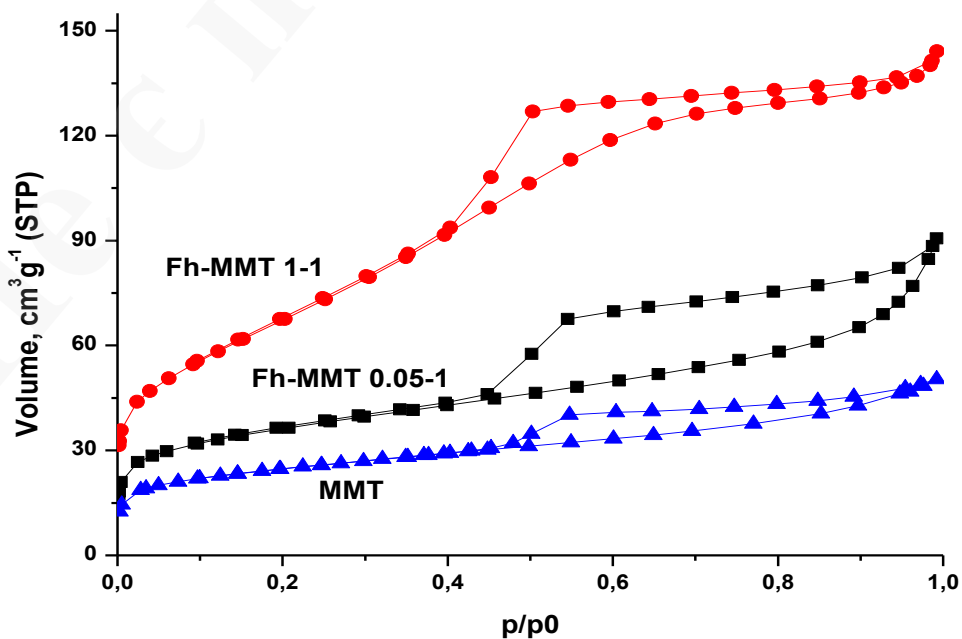
На рис. 1 наведено дифрактограми ферумоксидних композитів (Fh-MMT) з різним співвідношенням феригідриту та вихідного бентоніту (MMT). На дифрактограмі бентоніту спостерігається інтенсивний базальний рефлекс  $d_{001} = 1,26 \text{ нм}$ , що характерний для повітряно-сухих зразків основного мінералу бентонітових глин – монтморилоніту [42]. Дифрактограма Fh-MMT 0,05–1 (крива 2) дуже схожа до такої для MMT, але рефлекс  $d_{001}$  є менш інтенсивним, що дозволяє припустити знаходження деякої частини доданого Fe(III) у міжшаровому просторі монтморилоніту [43]. Практично рентгеноаморфність зразка Fh-MMT 1–1 можна пояснити знаходженням трьохвалентного заліза у міжшаровому просторі монтморилоніту. Її також можна пояснити утворенням феригідриту на поверхні монтморилоніту у вигляді тонких плівок або дуже маленьких скупчень, або частинок (коагрегати оксиду заліза/наночастинки), які за існуючими літературними даними [44] мають середній розмір 6 нм.



**Рис. 1.** Дифрактограми 1 – вихідного (ММТ) та 2, 3 – модифікованого бентоніту: 2 – (Fh-ММТ 0,05–1), 3 – (Fh-ММТ 1–1)

Як видно з рис. 2, характер ізотерми адсорбції-десорбції азоту на вихідному монтморилоніті є типовим для мікропористих сорбентів, петля гістерезису є слабо вираженою та за класифікацією Брунауера, Еммета та Теллера (БЕТ) належить до першого типу ізотерм [45].

Для модифікованих зразків монтморилоніту форми гістерезисних петель відповідно до рекомендацій IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) належать до типу H2, для якої характерними є пори щілиновидної форми з плоско-паралельними стінками.



**Рис. 2.** Ізотерми сорбції-десорбції азоту на вихідному (ММТ) та модифікованому бентоніті (Fh-ММТ 0,05–1), (Fh-ММТ 1–1)

В табл. 1 представлені параметри поруватої структури зразків (питомої поверхні  $S$ , м<sup>2</sup>/г, сумарного об'єму пор  $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г, об'єму мікропор  $V_{\mu}$ , см<sup>3</sup>/г та розподіл пор за розмірами  $r_1$ ,  $r_2$ , нм).

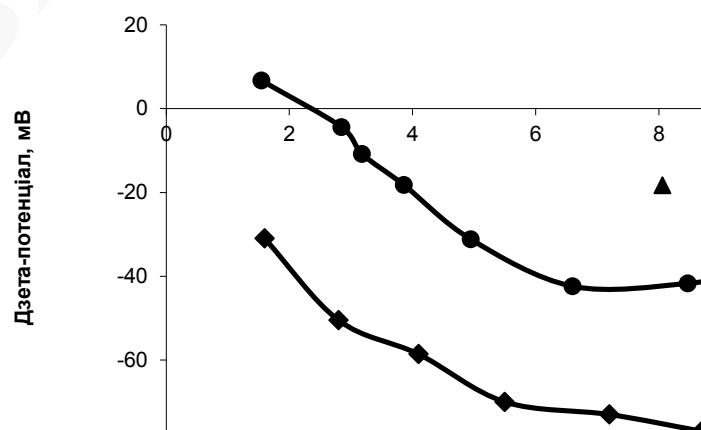
Аналіз параметрів поруватої структури за результатами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту при 77 К бентоніт/ферумоксидних композиційних матеріалів свідчить, що в процесі нанесення феригідриту на поверхню силікату сумарна питома поверхня одержаного сорбенту збільшується до 250 м<sup>2</sup>/г. Це в 2,8 разів перевищує сумарну питому поверхню для природного мінералу, при цьому об'єм пор збільшується також в 2,8 рази.

**Таблиця 1**

Характеристика пористої структури вихідних і модифікованих зразків

Зразок	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>μ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>μ</sub> %, %	Розподіл пор за розміром, нм	
					ВНН dV (r)	
					r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
ММТ	89	0,081	0,016	19,80	1,41	–
Fh-ММТ 0,05–1	128	0,141	0,048	34,04	1,54	1,92
Fh-ММТ 1–1	250	0,224	0,095	42,41	1,70	1,72

На рис. 3 показано характер залежності ζ-потенціалу від рН середовища, отриману вимірюванням електрокінетичних показників частинок в дисперсіях вихідного та модифікованого феригідритом бентоніту.



**Рис. 3.** Залежність дзета потенціалу вихідного (ММТ) та модифікованих зразків (Fh-ММТ 1–1) від рН

Значення ζ-потенціалу для вихідного зразка в усьому діапазоні рН є негативними та складають (–20)–(–70) мВ. Це обумовлено розвиненим подвійним електричним



шаром (ПЕШ) обмінних катіонів біля негативно заряджених базальних поверхонь плоских частинок мінералу [46]. Крива залежності  $\zeta$ -потенціалу від рН для зразків, модифікованих феригідритом повторює таку для вихідних зразків, але значення  $\zeta$ -потенціалу зростають на 30–40 мВ у всьому діапазоні рН і складають (+7)–(–38) мВ.

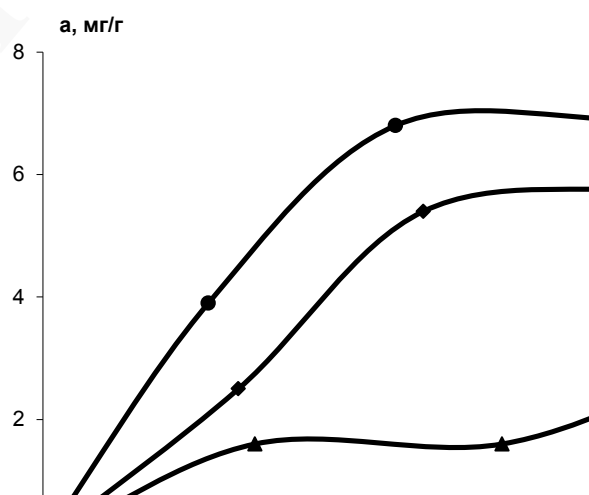
Значення гідродинамічного діаметру частинок у розчині наведено у табл. 2. Наведені дані свідчать про значну полідисперсність систем. У вихідних зразках переважають частинки з діаметром –  $\sim 570$  нм та  $\sim 4900$  нм, з домінуванням дрібніших частинок. Модифікування глин феригідритом призводить до збільшення розміру частинок до  $\sim 1600$  нм та  $\sim 5000$  нм.

**Таблиця 2**

Значення гідродинамічного діаметру частинок ( $d$ ), отримані з розподілу розміру частинок за інтенсивністю з даних динамічного розсіювання світла, та коефіцієнту полідисперсності (PdI) у розчині

Зразок	$d$ , нм	PdI
ММТ	$(57\pm 2)\cdot 10^1, (49\pm 3)\cdot 10^2$	$0,36\pm 0,02$
Fh	$(14\pm 2)\cdot 10^2, (53\pm 2)\cdot 10^2$	$0,51\pm 0,09$
Fh-ММТ	$(16\pm 2)\cdot 10^2, (50\pm 4)\cdot 10^2$	$0,41\pm 0,06$

На рис. 4 представлені ізотерми сорбції урану(VI) бентоніт/ферумоксидними композитами та вихідним зразком при рН 7,2 з мінералізованих вод. Одержані дані вказують на те, що при модифікуванні поверхні монтморилоніту оксигідрооксидами заліза сорбційна здатність одержаних зразків по відношенню до урану(VI) збільшується в ряду ММТ < Fh-ММТ 0,01–1 < Fh-ММТ 0,05–1 < Fh-ММТ 0,1–1 < Fh-ММТ 1–1 відповідно до збільшення вмісту заліза.



**Рис. 4.** Ізотерма сорбції U(VI) з мінералізованих вод на 1 – вихідному (ММТ) та 2–5 – модифікованому зразках: 2 – (Fh-ММТ 0,01-1), 3 – (Fh-ММТ 0,05-1), 4 – (Fh-ММТ 0,1-1), 5 – (Fh-ММТ 1-1)

Відомо, що для глинистих мінералів, зокрема монтморилоніту, які є катіонообмінниками, сорбційне вилучення відбувається за рахунок зв'язування іонів  $UO_2^{2+}$  переважно на активних центрах бічних граней (алюмінільних

= Al – OH, силанольних = Si – OH або місткових групах = Al – OH – Si =). Негативний заряд поверхні монтморилоніту перешкоджає адсорбції негативно заряджених аніонних форм металів на цій поверхні. Для модифікованих зразків, навіть при незначному вмісті сполук заліза на поверхні, має місце збільшення величин сорбційного вилучення урану. Такі високі значення сорбції урану для зразків Fh-ММТ 0,1–1 та Fh-ММТ 1–1 можна пояснити знаходженням трьохвалентного заліза у міжшаровому просторі монтморилоніту та утворенням феригідриту на поверхні монтморилоніту, що обумовлює виникнення здатних до аніонного обміну активних центрів =Fe–OH [43].

Ізотерми сорбції були проаналізовані з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха і результати розрахунків відповідних коефіцієнтів наведені в табл. 3.

**Таблиця 3**

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

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	$a_m$ , мг/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	$R^2$	$K_F$ , дм <sup>3</sup> /г	1/n	$R^2$
ММТ	0,42	0,039	0,976	0,06	2,52	0,941
Fh-ММТ 0,01–1	0,28	0,0393	0,963	0,024	0,5374	0,968
Fh-ММТ0,1–1	3,54	0,0389	0,971	0,362	0,4738	0,9897
Fh-ММТ 0,5–1	9,89	0,0262	0,9386	0,396	0,7033	0,9801
Fh-ММТ 1–1	10,13	0,0418	0,9642	0,392	0,7965	0,9915

Одержані ізотерми описані рівнянням мономолекулярної сорбції Ленгмюра для однорідної поверхні (коефіцієнти кореляції  $R^2=0,9386\div 0,976$ ) та емпіричним рівнянням Фрейндліха сорбції на гетерогенній поверхні, (коефіцієнти кореляції  $R^2=0,941\div 0,9915$ ). Максимальні величини сорбції  $A_{max}$  сполук урану(VI) з мінералізованих вод спостерігаються для зразків з високим ступенем покриття поверхні феригідритом (Fh-ММТ 1–1), ці значення становлять 10,13 мг/г, в той час як для вихідного монтморилоніту становлять 0,42 мг/г.

На сорбційне вилучення важких металів і, зокрема, урану з водних розчинів суттєво впливає наявність в цих розчинах іоннорозчинних форм металів. За допомогою програми Medusa було визначено, що для урану в водах з високою мінералізацією основними формами знаходження в кислій області є сульфатні комплекси  $UO_2SO_4$  та  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ , а в нейтральній та лужній області – карбонатні комплекси  $UO_2CO_3$ ,  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  та  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ .

Мінералізовані води біля сховища рідких відходів переробки уранових руд містять катіони інших металів. Тому було вивчено особливості сорбції урану з мінералізованих вод на ферумоксидних композитах в умовах еквімолярного вмісту урану(VI) та катіонів кадмію(II), кобальту(II), хрому(VI), мангану(II), арсену(V). Розподіл різних форм зазначених металів в досліджених розчинах (концентрація  $10^{-4}$  М в розчині, мінералізація 5,2 г/л та рН 7,2) наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Розподіл форм знаходження співіснуючих катіонів U(VI), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Mn(II), As(V) в мінералізованих водах

Форма знаходження	Вміст, % (по кожному Me)	Вміст, % (від загального вмісту металів)
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	2	0,3
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$	15	2,5
$(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	45	7,5
$(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	43	7,2
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	25	4,2
$\text{HAsO}_4^{2-}$	75	12,5
$\text{CdCO}_3(\text{c})$	98	16,3
$\text{CdSO}_4$	2	0,3
$\text{CoSO}_4$	78	13
$\text{Co}^{2+}$	18	3
$\text{CoCO}_3(\text{s})$	4	0,7
$\text{HCrO}_4^-$	12	2
$\text{NaCrO}_4^-$	21	3,5
$\text{CrO}_4^{2-}$	67	11,2
$\text{MnCO}_3(\text{c})$	88	14,7
$\text{MnSO}_4$	8	1,3
$\text{Mn}^{2+}$	3	0,5
$\text{MnHCO}_3^+$	1	0,2

Експерименти по сорбційному вилученню урану(VI) з мінералізованих вод при наявності співіснуючих катіонів Cd(II), Co(II), Cr(VI), Mn(II), As(V) показали, що присутність останніх в розчині (в еквімолярних кількостях по відношенню до урану) не впливає істотно на величини сорбції. Це дає змогу не враховувати їх вплив на процеси сорбції при наближеному обрахунку відповідних технологічних процесів.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

*Strengths.* Головною перевагою застосування ферумоксидних композитів на основі природних глинистих мінералів для очищення вод від забруднення сполуками урану є їх екологічність, дешевизна, доступність та технологічність. Аналогічні сорбційні матеріали одержують із застосуванням складних схем синтезу та дорогих хімічних реагентів, що значно підвищує їх собівартість.

*Weaknesses.* При використанні реагентів на основі солей заліза(III) з високим ступенем чистоти при синтезі бентоніт/ферумоксидних композитів відбувається зростання собівартості продукту синтезу.

*Opportunities.* Використання бентоніт/ферумоксидних композитів для вилучення урану(VI) зі складних водних систем, в т. ч. розчинів з високою мінералізацією та наявністю конкуруючих металів є перспективним напрямком в екологічній хімії. Розробка технології гранулювання ферумоксидних

композитів дасть змогу проводити ефективне вилучення сорбційних матеріалів та наступне надійне захоронення відходів водоочистки.

*Threats.* Наявність на світовому ринку високо ефективних, але дорогих сорбційних матеріалів на основі іонообмінних смол, активованого вугілля, синтетичних оксидів металів створює досить сильне конкурентне середовище.

## 8. Висновки

1. Шляхом обробки поверхні монтморилоніту сполуками трьохвалентного заліза одержано бентоніт/ферумоксидні композити. Нанесення шару феригідриту на поверхню монтморилоніту призвело до зміни параметрів поруватої структури отриманого матеріалу, а саме до зростання питомої поверхні з 89 м<sup>2</sup>/г до 250 м<sup>2</sup>/г та збільшення середнього розміру пор до 1,72 нм. Рентгеноаморфність отриманих бентоніт/ферумоксидних композитів, зміна їх електрокінетичних властивостей та зростання дисперсності внаслідок модифікування свідчать про наявність оксигідроксиду заліза(III) на поверхні монтморилоніту.

2. Досліджено особливості сорбційного видалення сполук урану з мінералізованих вод із використанням одержаних бентоніт/ферумоксидних композитів. Показано, що внаслідок модифікування поверхні монтморилоніту сполуками трьохвалентного заліза відбувається зростання сорбційної здатності матеріалів щодо сполук урану зі збільшенням вмісту заліза на поверхні: від 0,42 мг/г для монтморилоніту до 10,13 мг/г для модифікованого монтморилоніту. Встановлено, що присутність конкурентних металів (As, Mn, Co, Cd, Cr) в мінералізованих водах в еквімолярних кількостях не призводить до суттєвої зміни величин адсорбції урану на бентоніт/ферумоксидних композитах.

## Література

1. Kornilovych, B. Yu., Sorokin, O. H., Pavlenko, V. M., Koshyk, Yu. Y. (2011). *Pryrodokhoronni tekhnolohii v uranovydobuvnii ta pererobnii promyslovosti*. Kyiv, 156.
2. Liu, B., Peng, T., Sun, H., Yue, H. (2017). Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 171, 160–168. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.02.016>
3. Merkel, B., Schipek, M. (2011). *The New Uranium Mining Boom*. Berlin, Heidelberg: Springer, 848. doi: <http://doi.org/10.1007/978-3-642-22122-4>
4. *Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. Recommendation* (2011). World Health Organization. WHO, 564. Available at: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf;jsessionid=27986ECA8EB82D1198DAED796EC75484?sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=27986ECA8EB82D1198DAED796EC75484?sequence=1)
5. *Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems*. Available at: <https://www.epa.gov/dwreginfo>
6. *NRBU-97. Derzhavni hihienichni normatyvy. Normy radiatsiinoi bezpeky Ukrainy* (1997). Kyiv, 131.
7. Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42 (6), 547–569. doi: [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90001-7](http://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7)

8. Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. New York: Prentice Hall, 603.
9. Kornilovych, B., Wireman, M., Ubaldini, S., Guglietta, D., Koshik, Y., 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 (6), 408. doi: <http://doi.org/10.3390/met8060408>
10. Kovalchuk, I. A., Pylypenko, I. V., Kornilovych, B. Yu., Bashchak, O. Ye. (2019). Sorbtsiine ochyshchennia mineralizovanykh pidzemnykh vod vid spoluk uranu z vykorystanniam pilarovanykh hlyn. *Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy*, 10, 80–88.
11. Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92 (10), 2355–2388. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.009>
12. Nekhunguni, P. M., Tavengwa, N. T., Tutu, H. (2017). Sorption of uranium(VI) onto hydrous ferric oxide-modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions. *Journal of Environmental Management*, 204, 571–582. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.034>
13. Jung, H. B., Xu, H., Konishi, H., Roden, E. E. (2016). Role of nano-goethite in controlling U(VI) sorption-desorption in subsurface soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 169, 80–88. doi: <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.014>
14. Tarasevich, Iu.I. (1981). *Prirodnye sorbenty v processakh ochistki vody*. Kyiv: Naukova dumka, 208.
15. Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407–418. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
16. Akbal, F., Camcı, S. (2010). Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Heavy Metal Removal. *Chemical Engineering & Technology*, 33 (10), 1655–1664. doi: <http://doi.org/10.1002/ceat.201000091>
17. Gavrilescu, M., Pavel, L. V., Cretescu, I. (2009). Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 475–510. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.103>
18. Selvakumar, R., Ramadoss, G., Mridula P. Menon, Rajendran, K., Thavamani, P., Ravi Naidu, Megharaj, M. (2018). Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 192, 592–603. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.02.018>
19. Tavengwa, N. T., Cukrowska, E., Chimuka, L. (2014). Preparation, characterization and application of NaHCO<sub>3</sub> leached bulk U(VI) imprinted polymers endowed with  $\gamma$ -MPS coated magnetite in contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 221–228. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.053>
20. Li, P., Wang, J., Wang, X., He, B., Pan, D., Liang, J. et. al. (2018). Arsenazo-functionalized magnetic carbon composite for uranium(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 441–449. doi: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.073>

21. Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144 (1-3), 15–18. doi: <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
22. Misaelides, P. (2019). Clay minerals and zeolites for radioactive waste immobilization and containment. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Elsevier Inc., 243–274. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-0-12-814617-0.00004-9>
23. Zhengji, Y. (2010). Microbial removal of uranyl by sulfate reducing bacteria in the presence of Fe (III) (hydr)oxides. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101 (9), 700–705. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.04.009>
24. Tsuruta, T. (2007). Removal and Recovery of Uranium using Microorganisms Isolated from North American Uranium Deposits. *American Journal of Environmental Sciences*, 3 (2), 60–66. doi: <http://doi.org/10.3844/ajessp.2007.60.66>
25. Wu, Y., Pang, H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D. et. al. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental Pollution*, 246, 608–620. doi: <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
26. Vareda, J. P., Valente, A. J. M., Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101–118. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
27. Noubactep, C., Schoner, A., Meinrath, G. (2006). Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*, 132 (2-3), 202–212. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.047>
28. Shin, Y., Bae, S., Lee, W. (2013). Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Advances in Environmental Research*, 2 (3), 167–177. doi: <http://doi.org/10.12989/aer.2013.2.3.167>
29. Duff, M. C., Coughlin, J. U., Hunter, D. B. (2002). Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (20), 3533–3547. doi: [http://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)00953-5](http://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)00953-5)
30. Jeon, B.-H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D., Barnett, M. O., Roden, E. E. (2005). Chemical Reduction of U(VI) by Fe(II) at the Solid–Water Interface Using Natural and Synthetic Fe(III) Oxides. *Environmental Science & Technology*, 39 (15), 5642–5649. doi: <http://doi.org/10.1021/es0487527>
31. Wazne, M., Korfiatis, G. P., Meng, X. (2003). Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide. *Environmental Science & Technology*, 37 (16), 3619–3624. doi: <http://doi.org/10.1021/es034166m>
32. Mahoney, J. J., Cadle, S. A., Jakubowski, R. T. (2009). Uranyl Adsorption onto Hydrous Ferric Oxide – A Re-Evaluation for the Diffuse Layer Model Database. *Environmental Science & Technology*, 43 (24), 9260–9266. doi: <http://doi.org/10.1021/es901586w>
33. Gilbert, B., Ono, R. K., Ching, K. A., Kim, C. S. (2009). The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339 (2), 285–295. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.058>
34. Van der Zee, C., Roberts, D. R., Rancourt, D. G., Slomp, C. P. (2003). Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. *Geology*, 31 (11), 993–996. doi: <http://doi.org/10.1130/g19924.1>
35. Scwertmann, U., Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterisation*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 204.

36. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014). *Adsorption by powders and porous solids*. Elsevier Collection, 646.
37. Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., Lyklema, J. (2007). Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2), 194–224. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075>
38. Ohshima, H. (1994). A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168, 269–271. doi: <http://doi.org/10.1006/jcis.1994.1419>
39. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361–1403. doi: <http://doi.org/10.1021/ja02242a004>
40. Freundlich, H., Heller, W. (1939). The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene. *Journal of the American Chemical Society*, 61 (8), 2228–2230. doi: <http://doi.org/10.1021/ja01877a071>
41. Puigdomènech, I., Colàs, E., Grivé, M., Campos, I., García, D. (2014). A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Proceedings*, 1665, 111–116. doi: <http://doi.org/10.1557/opl.2014.635>
42. Brindley, G. W., Brown, G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. London: Mineral. Soc., 496. doi: <http://doi.org/10.1180/mono-5>
43. Borgnino, L., Avena, M. J., De Pauli, C. P. (2009). Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341 (1-3), 46–52. doi: <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.037>
44. Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J. et. al. (2008). A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (1-2), 142–149. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>
45. Karnaukhov, A. P. (1999). *Adsorbents. Tekstura dispersnykh i poristikh materialov*. Novosibirsk: Nauka. Sib. Predpr. RAN, 470.
46. Leroy, P., Revil, A. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270 (2), 371–380. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.007>