

А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова

**ВЛИЯНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ПРОЦЕСС
ОЧИСТКИ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ УРАН,
УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИЕЙ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
kryvoruchko@ukr.net

Исследовано влияние монтмориллонита (природного и модифицированного) на очистку вод, содержащих уран, ультра- и нанофильтрацией. Показано, что максимально возможный коэффициент задерживания урана нанофильтрационной мембраной получен при использовании модификатора с молекулярной массой 2 кДа. Тогда как для ультрафильтрационной мембраны высокий показатель очистки достигается при использовании модификатора с молекулярной массой 10 кДа.

Ключевые слова: монтмориллонит (природный и модифицированный), нанофильтрация, сорбция, ультрафильтрация, уран.

Введение. Уровень радиоактивного загрязнения водного бассейна Украины ураном формируется под влиянием предприятий ядерно-топливного цикла. В результате в окружающую среду попадают радиоизотопы ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . Однако определяющую роль играют радиоизотопы ^{238}U . В поверхностных водах и верхних слоях грунтов для растворимого урана наиболее характерно шестивалентное состояние, в то время как в подземных водах степень окисления урана в основном составляет +4 [1]. Химическое поведение урана в окружающей среде усложняется возможностью одновременного протекания процессов гидролиза, полимеризации и комплексообразования. Для урана практически единственной комплексообразующей формой в кислых растворах является уранил-ион UO_2^{2+} , в то время как при повышении pH в растворе образуются формы с меньшим положительным зарядом, нейтральные, а то и отрицательно заряженные продукты гидролиза [2, 3]. Миграция радионуклидов в поверхностных и подземных водах

© А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова, 2016

определяется множеством факторов, которые включают и химические свойства соответствующих элементов, и характеристики конкретной природной среды [4, 5]. Эффективными способами очистки радиоактивно загрязненных вод являются: осадительный, сорбционный и осадительно-сорбционный [6 – 8]. Сравнительно новым и достаточно перспективным направлением в разделении растворов, содержащих радионуклиды, является использование мембранных методов, в которых совмещается высокая эффективность с невысокой энергоемкостью [9, 10]. В связи с тем, что при очистке некоторых вод необходимо сохранить основной ионный состав исходной воды, удалив при этом радионуклиды, интересным было бы использовать сорбенты в баромембранных процессах очистки. Известно применение глинистых минералов в качестве сорбентов совместно с ультра- или нанофильтрацией для очистки воды от U(VI). Однако использование в баромембранных процессах модифицированных сорбентов исследовано недостаточно [11, 12]. В то время как модифицирование сорбентов дает возможность изменить свойства используемых сорбентов [13] и улучшить характеристики применяемых баромембранных процессов.

Поэтому целью предложенной работы было выяснение влияния природного или модифицированного монтмориллонита на процессы ультра (УФ)-и нанофильтрационной (НФ) очистки вод, содержащих уран.

Методика эксперимента. В работе применяли глинистый минерал слоистой структуры монтмориллонит Черкасского месторождения (Украина) – природный и модифицированный. Размер частиц использованного сорбента $\leq 0,25$ мм. Сорбционная емкость природного монтмориллонита по U(VI), определенная при pH 7,5, составляла 8 мг U(VI)/г сорбента. Монтмориллонит предварительно готовили к работе согласно общепринятой методике [14].

В качестве модифицирующей добавки использовали полиэтиленимин (ПЭИ) с разветвленным пространственным строением молекул и молекулярными массами 2000 и 10000 ("Sigma-Aldrich", США). В элементарном структурном звене этого полимера одна боковая ветвь приходится на $3 \div 3,5$ мономерных остатка в основной полимерной цепи [15].

С ПЭИ U(VI) образует стойкие комплексы [16 – 19]. В то же время он может сорбироваться и на глинистом минерале монтмориллоните, изменяя его свойства, в том числе – сорбционную емкость.

Модифицирование монтмориллонита ПЭИ проводили по методике, описанной в [15]. При pH 7,5 была определена сорбционная

емкость по U(VI) сорбента, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀ и ПЭИ₁₀₀₀₀. В обоих случаях она составила ~200 мг U(VI)/г сорбента.

Для очистки вод, загрязненных U(VI), в УФ- и НФ-процессах применяли природный и модифицированный полиэтиленгликолем монтмориллониты. В работе также исследована возможность концентрирования U(VI) в небольшом объеме концентрата в процессах баромембранной очистки вод, содержащих уран.

Исследования проводили с применением УФ-мембраны УПМ-20 и НФ-мембраны ОПМН-П со средним размером пор соответственно 20 и 10 нм ("Владипор", Россия).

Воду очищали в непроточной ячейке УФМ объемом 1 дм³, площадь мембраны в которой составляла 95 см², при постоянном перемешивании раствора над мембраной (скорость ≈ 300 об/мин). Эксперименты проводили при давлении 0,2 МПа в прерывном режиме при pH 7–8.

Рабочие растворы урана готовили из соли UO₂SO₄·3H₂O. Исследуемый раствор с исходной концентрацией урана в нем 10 мг/дм³ продавливали, постоянно доливая его в ячейку после достижения степени отбора пермеата 0,95. Причем сорбент в количестве 1 г добавляли только в первый литр исследуемой системы, и он находился в ячейке в течение всего эксперимента. Отбирали пробы пермеата объемом по 150 – 200 см³. Содержание U(VI) в пробах определяли фотометрически с использованием арсената III при длине волны $\lambda = 650$ нм [20].

Исходя из экспериментальных данных, были рассчитаны коэффициент задерживания U(VI) (R) [21], трансмембранный поток (J_v) [21], степень отбора пермеата (ϕ) [22], степень концентрирования U(VI) (VR) [22].

На основании полученных сведений можно судить о влиянии сорбента на УФ- и НФ-процессы очистки раствора, содержащего U(VI).

Результаты и их обсуждение. Прежде всего, были проведены исследования по задерживанию U(VI) мембранами УПМ-20 и ОПМН-П без применения сорбента. Коэффициент задерживания U(VI) мембраной УПМ-20 в вышеприведенных условиях без применения сорбента равен 0,81, ОПМН-П–0,92.

Также определено влияние природного монтмориллонита на УФ- и НФ- очистку вод, содержащих уран. Ультрафильтрационная очистка длилась 21 ч, и за это время было пропущено 15 дм³ раствора, содержащего уран (рис. 1, кривая 3). При этом коэффициент задерживания U(VI) достигал 0,92, причем в начале процесса он

был несколько ниже (первые 5 ч работы установки) (см. рис. 1, кривая 3). Это может быть связано с формированием на поверхности мембраны УПМ-20 слоя из гидроксокомплексов U(VI), образующихся в этих условиях.

Продолжительность очистки 17 дм³ раствора, содержащего уран, нанофильтрацией составляла 80 ч. Показатель коэффициента задерживания U(VI) мембраной ОПМН-П в НФ-процессе практически не изменялся в течение всего эксперимента и был равен 0,97 – 0,98 (рис. 2, кривая 2). Трансмембранный поток как в УФ-процессе (см. рис. 1, кривая 3'), так и в НФ-процессе (см. рис. 2, кривая 2') в течение всего эксперимента составлял соответственно 21 – 22 и 4,5 – 5 мкм/с.

Исследования, проведенные ранее [23], по использованию в УФ-процессе монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀, показали, что при такой очистке вод, содержащих уран, коэффициент задерживания последнего составлял 0,62 – 0,95 (рис. 1, кривая 1).

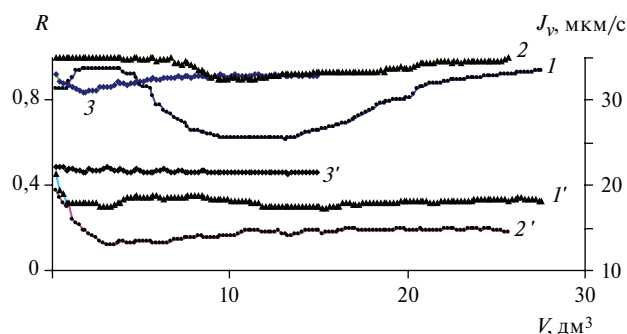


Рис. 1. Изменение коэффициента задерживания U(VI) мембраной УПМ-20 (1 – 3) и трансмембранного потока (1' – 3') при очистке вод, содержащих уран, монтмориллонит, модифицированный полиэтиленгликолем с молекулярными массами 2000 (1, 1'), 10000 (2, 2'), и природный монтмориллонит (3, 3').

При использовании в УФ-процессе монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₁₀₀₀₀, получены коэффициенты задерживания U(VI) (0,98 – 0,99), превышающие таковые при использовании в качестве модификатора ПЭИ₂₀₀₀. На кривой 2 (см. рис. 1) так же, как и при использовании ПЭИ₂₀₀₀, присутствует участок, где достигаются высокие коэффициенты задерживания U(VI) (первые 10 ч работы установки, за которые пропущено ~ 7 дм³ раствора), затем наблюдается снижение

показателей коэффициента задерживания $U(VI)$ мембраной УПМ-20 до 0,9. Однако после 35-ти ч фильтрования коэффициент задерживания увеличился и снова в квазистационарном режиме достигал 0,99. Три полученных режима работы, (см. рис. 1, кривая 2), можно объяснить, как и аналогичные описанные в [23], использованием в УФ-процессе монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀ (см. рис. 1, кривая 1). Гораздо меньшее снижение коэффициента задерживания $U(VI)$ во втором случае можно объяснить тем, что ПЭИ₁₀₀₀₀ практически не вымывается из модифицированного монтмориллонита и не переносится в пермеат через мембрану УПМ-20, как это происходило в случае применения ПЭИ₂₀₀₀. Это подтверждается тем, что в пробах пермеата ПЭИ₁₀₀₀₀ отсутствовал. Определение концентрации ПЭИ₁₀₀₀₀ в пробах пермеата проводили по методике, описанной в [23]. Кроме того, сформированный на поверхности мембраны УПМ-20 слой из частиц модифицированного монтмориллонита, ди- и трикарбонатных комплексов, а также и гидроксокомплексов $U(VI)$ способствовал более эффективному задерживанию $U(VI)$.

Трансmemбранный поток в этом случае за первые 5 ч работы скачкообразно уменьшился с 20 до 14,5 мкм/с. И до окончания эксперимента данный показатель оставался на уровне 14 – 14,5 мкм/с (см. рис. 1, кривая 2').

Влияние природного монтмориллонита (см. рис. 1, кривая 3) по конечному результату на УФ-очистку раствора, содержащего уран, немного отличается от влияния монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀ и ПЭИ₁₀₀₀₀ (рис. 1, кривые 1 и 2), поскольку после насыщения монтмориллонита ураном коэффициент задерживания $U(VI)$ в этом случае оставался постоянным после 7 ч работы и равнялся 0,92 – 0,93. В то же время трансmemбранный поток (см. рис. 1, кривая 3') был несколько выше, чем в случае использования монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀ (см. рис. 1, кривая 1') и ПЭИ₁₀₀₀₀ (кривая 2'). Его величина незначительно снизилась (с 22 до 21,5 мкм/с). Это можно объяснить тем, что сформированный слой из частичек природного монтмориллонита, ди- и трикарбонатных комплексов и гидроксокомплексов урана менее плотный, чем в случае использования в процессе УФ-очистки модифицированного монтмориллонита.

Нами также были проведены исследования по задерживанию $U(VI)$ мембраной ОПМН-П (см. рис. 2) с применением природного монтмориллонита и монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀. Коэффициент задерживания $U(VI)$ мембраной ОПМН-П при использо-

вании природного монтмориллонита практически не изменялся в течение всего эксперимента и был равен 0,97 – 0,98 (см. рис. 2, кривая 2), за исключением первых 10 ч работы установки. Коэффициент задерживания этой же мембраны, но с одновременным использованием в эксперименте монтмориллонита, модифицированного ПЭИ₂₀₀₀, равен 0,999 (см. рис. 2, кривая 1). Перед проведением НФ-очистки сорбент насыщали ураном, чтобы исчерпать его сорбционную емкость и сократить процесс исследования. Для этого сорбент помещали в раствор урана объемом 0,5 дм³ с концентрацией 400 мг/дм³. После насыщения сорбента ураном был проведен НФ-эксперимент. В процессе НФ-очистки наблюдалось постепенное увеличение коэффициентов задерживания урана. Весь процесс длился 97 ч. За это время было пропущено 18 дм³ раствора, содержащего уран. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, высокие коэффициенты задерживания урана (0,99 – 0,999) достигались через 10 ч работы установки (при квазистационарном режиме). За это время через мембрану прошло 2 дм³ раствора, содержащего уран. Скорее всего, не столь высокие коэффициенты задерживания урана в начале процесса можно объяснить вымыванием части ПЭИ из монтмориллонита и формированием слоя на поверхности мембраны ОПМН-П. Вымывание ПЭИ из модифицированного сорбента и его проникание через НФ-мембрану было подтверждено экспериментально ранее [23].

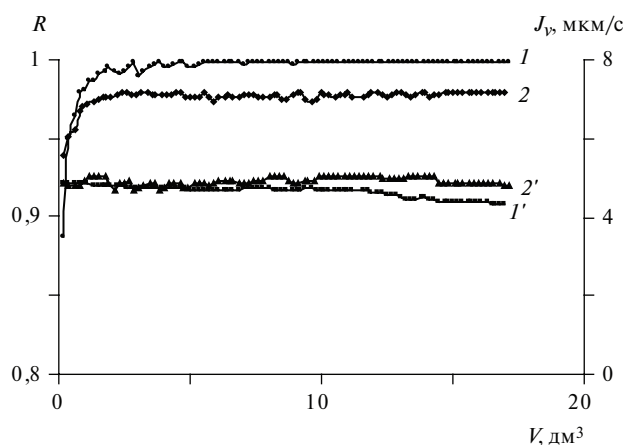


Рис. 2. Изменение коэффициента задерживания $U(VI)$ мембраной ОПМН-П (1, 2) и трансмембранного потока (1', 2') при очистке вод, содержащих уран, монтмориллонит, модифицированный полиэтиленгликолем с молекулярной массой 2000 (1, 1'), и природный монтмориллонит (2, 2').

В случае использования природного монтмориллонита при НФ-очистке раствора, содержащего уран, видно, что его роль несколько менее значительна, чем модифицированного, так как коэффициент задерживания U(VI) мембраной ОПМН-П равен 0,98 (см. рис. 2, кривая 2). Трансмембранный поток при этом (кривая 2') мало отличается от такового при использовании модифицированного монтмориллонита (кривая 1').

Для сравнения полученных результатов при разных условиях работы в таблице представлены значения коэффициентов задерживания U(VI) мембранами УПМ-20 и ОПМН-П. Эти значения приведены для квазистационарных режимов ультра- и нанофильтрационного процессов очистки растворов, содержащих уран, как с применением монтмориллонита, так и без него.

Показатели коэффициентов задерживания U(VI) мембранами УПМ-20 и ОПМН-П в баромембранных процессах очистки вод, содержащих уран, с применением природного и модифицированного монтмориллонитов и в их отсутствие после наступления квазистационарного режима работы

Коэффициент задерживания мембраны УПМ-20				Коэффициент задерживания мембраны ОПМН-П		
Без применения монтмориллонита	С применением природного монтмориллонита	С применением монтмориллонита, модифицированного ПЭИ ₂₀₀₀	С применением монтмориллонита, модифицированного ПЭИ ₁₀₀₀₀	Без применения монтмориллонита	С применением природного монтмориллонита	С применением монтмориллонита, модифицированного ПЭИ ₂₀₀₀
0,81	0,92–0,93	0,90–0,94	0,98–0,99	0,92	0,97–0,98	0,999

Кроме вышеприведенных исследований, при УФ- и НФ-очистке вод, содержащих уран, одновременно был изучен процесс концентрирования урана. Ранее отмечено, что исходный раствор урана постоянно добавляли в ячейку после достижения степени отбора пермеата 0,95. Причем концентрат, содержащий уран, оставался в ячейке в течение всего эксперимента. Перед добавлением следующей порции исходного раствора рассчитывали содержание урана в концентрате и степень его концентрирования [21, 22] (рис. 3, 4). Для УФ-очистки расчеты проведены после исчерпания емкости монтморилло-

нита (природного и модифицированного). Видно, что в течение УФ- и НФ-процессов очистки раствора, содержащего уран, происходило существенное концентрирование урана в сравнительно небольшом объеме концентрата. Особенно это касается процессов с использованием модифицированного монтмориллонита (см. рис. 3, кривая 2 и рис. 4, кривая 2). Впоследствии такой концентрат можно переработать [24, 25] и получить его составляющие.

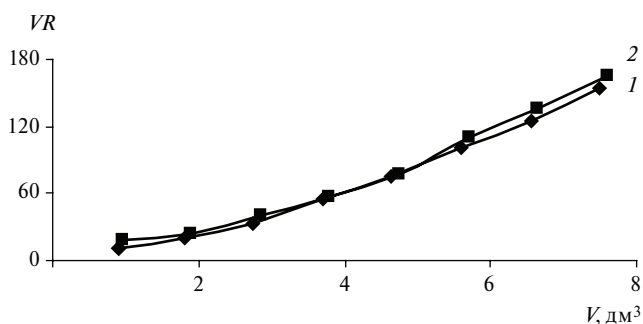


Рис. 3. Степень концентрирования (VR) урана при УФ-очистке раствора, содержащего уран, с добавлением природного (1) и модифицированного ПЭИ₁₀₀₀₀ монтмориллонитов.

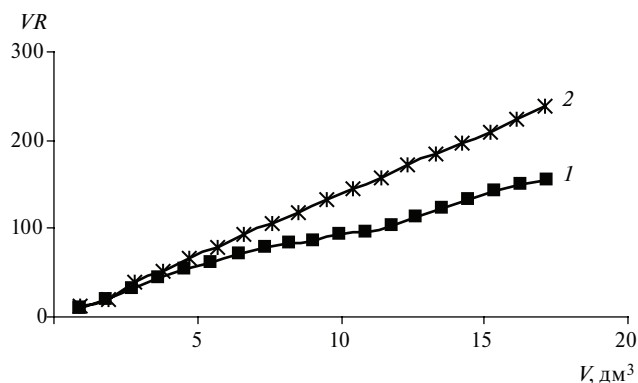


Рис. 4. Степень концентрирования (VR) урана при НФ-очистке раствора, содержащего уран, с добавлением природного (1) и модифицированного ПЭИ₂₀₀₀ монтмориллонитов.

Выводы. Таким образом, применение модифицированного монтмориллонита в УФ- и НФ-процессах очистки воды, содержащей уран, позволяет достичь высоких значений коэффициентов задерживания урана – соответственно 0,99 и 0,999. Использование модифицированного монтмориллонита в УФ-очистке является эффективным

и достаточно перспективным, поскольку этот метод позволяет при сохранении величины трансмембранного потока одновременно с очисткой загрязненной воды сконцентрировать уран в небольшом объеме концентрата с последующей возможностью получения отдельных компонентов.

Резюме. Досліджено вплив монтморилоніту (природного та модифікованого), на процес очистки вод, які містять уран, ультра- та нанофільтрацією. Показано, що максимально можливий коефіцієнт затримування урану нанофільтраційною мембраною отриманий при використанні модифікатора з молекулярною масою 2 кДа. Тоді як для ультрафільтраційної мембрани високий показник очистки досягається при використанні модифікатора з молекулярною масою 10 кДа.

A.P. Kryvoruchko, L.Yu. Yurlova

INFLUENCE OF MONTMORILLONYTE ON THE PURIFICATION PROCESSE OF URANIUM-CONTAINING WATERS BY ULTRA- AND NANOFILTRATION

Summary

In the present study investigated the effect of montmorillonite (natural and modified) on purification process of uranium-containing water by ultra- and nanofiltration. It is shown that the maximum possible retention coefficient of uranium by nanofiltration membrane obtained at using of modifier with molecular weight 2 kDa. Where as, for the ultrafiltration membrane such data is achieved at using a modifier with molecular weight 10 kDa.

Список использованной литературы

- [1] *Кац Дж., Сиборг Г., Морс Л.* Химия актиноидов: В 3-х т. – М.: Мир, 1991. – Т. 1. – 525 с.
- [2] *Morris D.E., Chisholm-Brause C.J., Barr M.E., Conradson S.D., Eller P.G.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1994. – **58**, N 17. – P. 3613–3623.
- [3] *Kobets S.A., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N6. – P. 277–283.
- [4] *Lieser K.H., Hill R., Muhlenweg U., Singh R.N., Shu-De T., Steinkopff T.* // *J. Radioanal. and Nuclear Chem.* – 1991. – **147**, N 1. – P. 117–131.

- [5] *Melo D., Burkart W.* Uranium: Environmental Pollution and Health Effects Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Environmental Health. 2011. – P. 526–533.
- [6] *Dessouki T.C.E., Hudson J.J., Neal B.R., Bogard M. J.* // *Water Res.* – 2005. – **39**, N 13. – P. 3055–3061.
- [7] *Jiang X., Yuantao C., Wenhua Z., Jiangbo X.* // *J. Molecular Liquids.* – 2013. – **188**. – P. 178–185.
- [8] *Donglin Z., Xianbiao W., Shitong Y., Zhiqiang G., Guodong S.* // *J. Environ. Radioactiv.* – 2012. – **103**, N 1. – P. 20–29.
- [9] *Zakrzewska-Trznadel G.* // *Desalination.* – 2013. – **321**. – P. 119–130.
- [10] *Rana D., Matsuura T.* // *Ibid.* – 2013. – **321**. – P. 77–92.
- [11] *Kryvoruchko A.P., Atamanenko I.D.* // *Ibid.* – 2007. – **204**. – P. 307–315.
- [12] *Villalobos-Rodríguez R., Montero-Cabrera M.E., Esparza-Ponce H.E., Herrera-Peraza E.F., Ballinas-Casarrubias M.L.* // *Appl. Radiat. and Isotop.* – 2012. – **70**, N 5. – P. 872–881.
- [13] *Пишинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Косоруков А.А., Гончарук В.В.* // *Радиохимия.* – 2010. – **52**, N 3. – С. 247–253.
- [14] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
- [15] *Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А.* Полиэтиленмин. – М.: Наука, 1971. – 203 с.
- [16] *Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Yu.* // *Desalination.* – 2004. – **162**. – P. 229–236.
- [17] *Kryvoruchko A.P., Atamanenko I.D., Yurlova L.Yu.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2011. – **33**, N2. – P. 97–106.
- [18] *Bogolepov A.A., Pshinko G.N., Kornilovich B.Yu.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2005. – **27**, N4. – P. 343–356.
- [19] *Пишинко Г.Н., Боголепов А.А., Корнилович Б.Ю.* // *Ядерні та радіаційні технології.* – 2005. – **5**, № 3/4. – С. 12–20.
- [20] *Немодрук А.А., Глухова Л.П.* // *Журн. аналит. химии.* – 1963. – **18**, № 1. – С. 93–97.
- [21] *Tsapiuk E.A.* // *J. Membr. Sci.* – 1997. – **124**. – P. 107–117.
- [22] *Брик М.Т.* *Енциклопедія мембран: У 2 т.* – К.: Вид. дім "Києво-Могилян. академія", 2005. – Т. 2. – 684 с.
- [23] *Yurlova L.Yu., Kryvoruchko A.P.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2010. – **32**, N6. – P. 358–364.
- [24] *Park. C. J., Kang K. H., Lee J. W., Seo K. S.* // *Annals of Nuclear Energy.* – 2011. – **38**, N4. – P. 742–747.
- [25] *Li J., Zhang Y.* // *Proc. Environ. Sci.* – 2012. – **13**. – P. 1609–1615.

Поступила в редакцію 29.07.2014 г.