

# Сорбция уранил-ионов на алюмосиликатных гелях

© А. В. Савенко, С. А. Лапицкий

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет

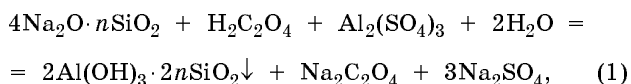
Получено 05.11.2001

УДК 556.388:550.424

Экспериментально изучена сорбция уранил-ионов на отмытых от интермицеллярной жидкости алюмосиликатных гелях из растворов 0.09 моль/л KCl. Установлено, что алюмосиликатные гели способны сорбировать значительные количества уранил-ионов, эффективность поглощения которых возрастает при снижении кислотности растворов. Присутствие растворенных карбонатов существенным образом не влияет на поглощение урана, несмотря на хорошо известную способность уранил-ионов образовывать прочные карбонатные комплексы. Высокая эффективность сорбционного поглощения уранил-ионов позволяет использовать алюмосиликатные гели при создании искусственных геохимических барьеров, предназначенных для защиты подземных вод от загрязнения ураном.

Алюмосиликатные гели, получаемые при смешении растворов силиката натрия, сульфата алюминия и щавелевой кислоты, широко применяются в мелиоративных работах как эффективное средство снижения водопроницаемости грунтов. Было установлено [1–4], что кроме противofiltrационных свойств алюмосиликатные гели обладают высокой сорбционной способностью в отношении ряда токсичных микроэлементов, в частности тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mn) и некоторых радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$ ). Это позволяет использовать технологию введения щавелево-алюмосиликатных гелеобразующих растворов не только для снижения проницаемости и закрепления природных грунтов [5], но и при создании искусственных геохимических барьеров, препятствующих проникновению антропогенных загрязнений в подземные воды. Целью настоящей работы являлось изучение сорбционной способности алюмосиликатных гелей в отношении уранил-ионов, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

Используемый в экспериментах алюмосиликатный гель был приготовлен по стандартной методике [2, 3] путем смешения раствора силиката натрия плотностью 1.19 г/см<sup>3</sup> и комплексного отвердителя, содержащего 50 г/л сульфата алюминия  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  и такое же количество щавелевой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Взаимодействие силиката натрия с комплексным отвердителем сопровождается образованием интермицеллярного раствора с высокими концентрациями оксалатов и сульфатов



которые могут давать труднорастворимые соединения со многими катионами и изменять параметры сорбционного равновесия благодаря явлениям комплексообразования. Однако в процессе

эксплуатации алюмосиликатных гелевых экранов происходит достаточно быстрый диффузионный вынос растворенных компонентов в окружающую среду, и в иммобилизации загрязняющих веществ основную роль играет твердая фаза. В связи с этим в наших экспериментах изучались сорбционные свойства чистого алюмосиликатного геля, отмытого от интермицеллярного раствора многократной декантацией дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  с бариумом. Конечное содержание воды в геле, определенное высушиванием при 110°C, составляло 90%. Массовое отношение гель : раствор в опытах было равно 1 : 22 или 1 : 220 в пересчете на сухое вещество геля.

Эксперименты проводили с растворами, содержащими 1.8–7.2 мкмоль/л уранил-ионов и 0.09 моль/л KCl в качестве фонового электролита. Опыты состояли из четырех серий, различающихся по величине pH, которую варьировали путем добавления небольших количеств боратных буферных растворов с переменным соотношением буры и борной кислоты (см. таблицу). Чтобы проанализировать возможное влияние растворенных карбонатов, с которыми уранил-ионы способны образовывать прочные комплексы, половину опытов в каждой серии проводили с растворами, содержащими 4.55 ммоль/л  $\text{NaHCO}_3$ .

К 5 мл отмытого геля добавляли по 100 мл растворов 0.1 моль/л KCl с концентрацией уранил-ионов 2–8 мкмоль/л, а также переменное количество дистиллированной воды, боратных буферных растворов и 0.1 моль/л  $\text{NaHCO}_3$  общим объемом 10 мл. В течение 8 сут пробы интенсивно перемешивали, после чего их фильтровали через плотный бумажный фильтр «синяя лента» (проведенные ранее исследования [2] показали, что сорбционное равновесие между алюмосиликатными гелями и раствором устанавливается в течение нескольких часов). В фильтрате измеряли pH потенциометрическим методом и определяли оста-

## Сорбция уранил-ионов на алюмосиликатных гелях

бура	Концентрации, ммоль/л		рН	Концентрация $\text{UO}_2^{2+}$ , мкмоль/л		Удельная сорбция $\text{UO}_2^{2+}$ , мкмоль/г
	борная кислота	$\text{NaHCO}_3$		исходная	конечная	
0	0	0	8.10	1.82	0.72	0.024
0	0	0	8.10	3.76	1.72	0.045
0	0	0	8.12	5.26	1.91	0.074
0	0	0	8.14	7.23	2.90	0.095
0	0	4.55	8.82	1.82	0.39	0.032
0	0	4.55	8.78	3.76	1.26	0.055
0	0	4.55	8.83	5.26	1.50	0.083
0	0	4.55	8.79	7.23	1.84	0.119
0.45	8.18	0	8.16	1.82	0.88	0.021
0.45	8.18	0	8.15	3.76	1.55	0.049
0.45	8.18	0	8.17	5.26	1.89	0.074
0.45	8.18	0	8.18	7.23	2.84	0.097
0.45	8.18	4.55	8.60	1.82	0.79	0.023
0.45	8.18	4.55	8.59	3.76	1.30	0.054
0.45	8.18	4.55	8.62	5.26	1.33	0.086
0.45	8.18	4.55	8.59	7.23	2.08	0.113
1.82	5.45	0	8.61	1.82	0.50	0.029
1.82	5.45	0	8.60	3.76	1.52	0.049
1.82	5.45	0	8.59	5.26	2.02	0.071
1.82	5.45	0	8.60	7.23	2.51	0.104
1.82	5.45	4.55	8.83	1.82	0.59	0.027
1.82	5.45	4.55	8.80	3.76	1.01	0.060
1.82	5.45	4.55	8.81	5.26	1.57	0.081
1.82	5.45	4.55	8.81	7.23	2.08	0.113
4.54	0	0	9.03	1.82	0.57	0.027
4.54	0	0	9.06	3.76	1.30	0.054
4.54	0	0	9.03	5.26	2.04	0.071
4.54	0	0	9.04	7.23	2.56	0.103
4.54	0	4.55	9.11	1.82	0.72	0.024
4.54	0	4.55	9.10	3.76	1.18	0.057
4.54	0	4.55	9.11	5.26	1.42	0.085
4.54	0	4.55	9.10	7.23	1.91	0.117

точную концентрацию уранил-ионов колориметрическим методом с арсеназо III. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Из рис. 1 видно, что при равновесных концентрациях уранил-ионов меньше 3 мкмоль/л изотерма сорбции имеет линейный вид

$$\Gamma = K_d[\text{UO}_2^{2+}], \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – удельная сорбция урана, мкмоль/г;  $[\text{UO}_2^{2+}]$  – концентрация уранил-ионов в равновесном растворе, мкмоль/л;  $K_d$  – коэффициент распределения урана между гелем и раствором. Для экспериментов с добавлением  $\text{NaHCO}_3$  было характерно более эффективное поглощение уранил-ионов ( $K_d = 57$  мл/г) по сравнению с бескарбонатными растворами ( $K_d = 36$  мл/г), однако присутствие растворенных карбонатов приводило к дополнительному увеличению рН в этих экспериментах,

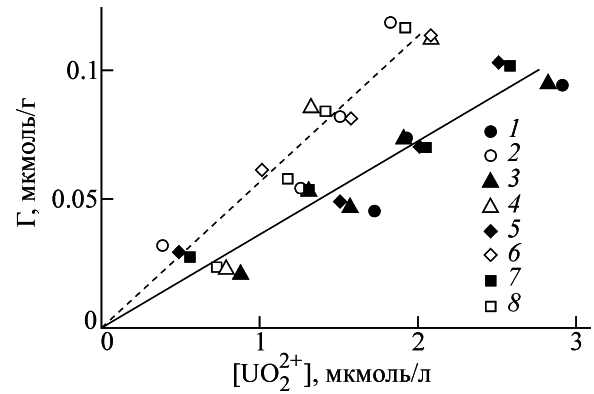


Рис. 1. Зависимость удельной сорбции урана на алюмосиликатных гелях от равновесной концентрации уранил-ионов в растворе. Здесь и на рис. 2: 1 – без буры, борной кислоты и  $\text{NaHCO}_3$  (рН  $8.12 \pm 0.02$ ); 2 – то же и 4.55 ммоль/л  $\text{NaHCO}_3$  (рН  $8.80 \pm 0.02$ ); 3 – 0.45 ммоль/л буры и 8.18 ммоль/л борной кислоты (рН  $8.16 \pm 0.02$ ); 4 – то же и 4.55 ммоль/л  $\text{NaHCO}_3$  (рН  $8.60 \pm 0.02$ ); 5 – 1.82 ммоль/л буры и 5.45 ммоль/л борной кислоты (рН  $8.60 \pm 0.01$ ); 6 – то же и 4.55 ммоль/л  $\text{NaHCO}_3$  (рН  $8.81 \pm 0.02$ ); 7 – 4.54 ммоль/л буры (рН  $9.04 \pm 0.02$ ); 8 – то же и 4.55 ммоль/л  $\text{NaHCO}_3$  (рН  $9.10 \pm 0.01$ ).

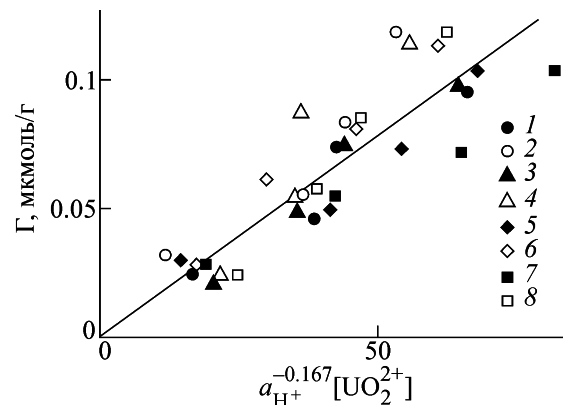


Рис. 2. Зависимость удельной сорбции урана от величины  $a_{\text{H}^+}^{-0.167}[\text{UO}_2^{2+}]$ .

с чем, собственно, и могли быть связаны наблюдаемые различия.

Для выяснения роли рН предположим, что влияние растворенных карбонатов на сорбцию уранил-ионов сводится к снижению кислотности растворов. Тогда величина коэффициента распределения  $K_d$  в уравнении (2) будет некой функцией активности ионов водорода ( $a_{\text{H}^+}$ )

$$\Gamma = kf(a_{\text{H}^+})[\text{UO}_2^{2+}], \quad (3)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, имеющий постоянное значение. Обработка экспериментальных данных показала, что присутствие растворенных карбонатов практически не влияет

на параметры сорбционного равновесия, поскольку для всех серий экспериментов наблюдается единая зависимость удельной сорбции от величины  $a_{\text{H}^+}^{-0.167}[\text{UO}_2^{2+}]$  (рис. 2), описываемая уравнением

$$\Gamma = 0.0015a_{\text{H}^+}^{-0.167}[\text{UO}_2^{2+}], \quad r = 0.87, \quad (4)$$

в котором коэффициент распределения  $K_d = 0.0015a_{\text{H}^+}^{-0.167}$  увеличивается с ростом pH растворов.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что алюмосиликатные гели способны сорбировать значительные количества уранил-ионов, эффективность поглощения которых возрастает при снижении кислотности растворов: коэффициент распределения  $K_d(a_{\text{H}^+})$  составляет 32 мл/г при pH 8, увеличиваясь до 48 мл/г при pH 9. При этом присутствие растворенных карбонатов существенным образом не влияет на поглощение урана, несмотря на хорошо известную способность уранил-ионов образовывать прочные карбонатные комплексы. Высокая эффективность сорбционного поглощения уранил-ионов позволяет использовать алюмосиликатные гели при соз-

дании искусственных геохимических барьеров, предназначенных для предотвращения загрязнения подземных вод ураном.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 01-05-64668) и Миннауки РФ по программе «Глобальные изменения природной среды и климата».

### Список литературы

- [1] Боткин С. Н., Лапицкий С. А., Малашенко З. П. и др. // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 61–82.
- [2] Лапицкий С. А., Малашенко З. П., Сергеев В. И. // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 53–61.
- [3] Лапицкий С. А., Сергеев В. И., Шимко Т. Г. Патент РФ N 2050334.
- [4] Лапицкий С. А., Сапожников Ю. А. // Сб. тез. докл. XIV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка Моск. обл., 2–4 октября 2001 г. С. 298.
- [5] Сергеев В. И. Инженерно-геологические основы оптимизации инъекционного закрепления грунтов. Дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: Геол. ф-т МГУ, 1986. 396 с.