

УДК 622.276:552.52.08

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРИКАРБОНАТНОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. А. Бессонов, А. В. Гордеев, А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Ленинский проспект, 31–4.

*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 19.02.2024, после доработки 29.03.2024, принята к публикации 04.04.2024

В работе исследованы процессы извлечения трикарбонатного комплекса уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов на глинопорошках из каолиновых глин месторождения «Кампановское» и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» и «Динозавровое», а также их смесях. Исследования проводились с глинопорошками как необработанными, так и обработанными водой, растворами 0.5 моль/л Na_2CO_3 и NaNO_3 , 2 моль/л растворами NaOH . Показано, что комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ не сорбируется на глинистых материалах из водных растворов в статических условиях. Установлено, что фильтрация водного раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ — через колонки со смесями глин позволяет извлечь до 87% урана от его количества, пропущенного через колонку.

Ключевые слова: каолиновые глины, бентонитовые глины, трикарбонатный комплекс уранила, растворы, сорбция, фильтрация

DOI: 10.31857/S0033831124030061

Важной составляющей системы инженерных барьеров безопасности (ИББ) на объектах захоронения или хранения радиоактивных отходов является глинистый буферный материал, основным назначением которого является ограничение и задержка выхода радионуклидов в окружающую среду [1–5]. При долговременной эксплуатации хранилищ радиоактивных отходов не исключается вероятность проникновения воды внутрь изоляционного контура вследствие изменения гидрологического режима, геологических, техногенных или других процессов. Для прогнозирования состояния ИББ после проникновения воды необходимы исследования свойств барьерных смесей и их поведения при различных сценариях обводнения. В работе [6] в лабораторных условиях изучено поведение глинистых барьерных смесей различного состава при контакте с водой питьевого центрального водоснабжения, включая наиболее вероятный вариант поступления воды — затопление объекта в результате поступления воды сверху. Исследование водонасыщения 4 образцов, содержащих 100, 70 и 20% каолиновой глины и 100% бентонитовой глины, без дополнительного уплотнения проводили в мерных цилиндрах без возможности свободного протекания раствора через слой глины. Плотность скелета насыпных образцов находилась в интервале от 0.83 до 0.94 г/см³. По истечении 15 сут насыщение водой на 100% произошло

в образцах, содержащих соответственно 100, 70 и 20% каолиновой глины. Отмечено, что образец из 100% каолиновой глины полностью насытился водой за первые 2 суток. В чистом бентоните наблюдалось образование «пробки», при котором участок, контактирующий с водой, набухая, препятствовал дальнейшему проникновению жидкости внутрь образца, сохраняя в первоначальном состоянии нижележащие частицы [6]. К сожалению, авторы не дали никакого объяснения причины образования заметных трещин и воздушных пробок в водонасыщенном материале. Возможно, образование воздушной пробки явилось одной из причин, препятствующих проникновению воды в нижние слои глины. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность водонасыщения глин в режиме, обеспечивающем полное водонасыщение образцов и последующую фильтрацию раствора.

Известно, что глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам, причем наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения — каолинитам [7]. Адсорбция анионов проявляется слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах глинистых частиц. Площадь сколов составляет ничтожную долю всей поверхности частиц в целом [7]. В то же время в результате как активации поверхности глин, так и включения

в структуру глин различных анионов, способных к обмену, возможно увеличить адсорбционную способность глин в отношении анионов.

Перспективным методом активации глин является щелочная активация. Данный метод более универсален по сравнению с кислотной активацией, как по получению более активных сорбентов, так и по меньшим требованиям к исходному сырью. В качестве щелочных агентов используют гидроксиды щелочных металлов (Li, Na, K) или Ca [8]. Щелочная активация природных алюмосиликатов по сравнению с кислотной имеет ряд принципиальных отличий, связанных как с механизмом растворения глинистых минералов, так и с составом продуктов, образующихся в растворе. При щелочной обработке гидроксидами натрия в раствор могут переходить не только оксиды алюминия, железа, магния и других металлов, но и диоксид кремния, что при последующем осаждении гидроксидов совместно с активированной глиной может приводить к образованию алюмосиликатного компонента, гидросиликатов кальция и алюминия, а также соединений, обладающих собственной развитой пористой структурой.

Исходя из вышесказанного представляло интерес изучить сорбцию анионных комплексных ионов состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных каолиновых и бентонитовых глинах в статическом и динамическом режимах. Одновременно провести исследование скорости водонасыщения различных образцов глин и фильтрации раствора через водонасыщенные глинистые материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, имели марку х.ч.

Водные растворы с трикарбонатным комплексом уранила готовили в соответствии с методикой, приведенной в работе [9]. В работе использовали раствор следующего состава: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.34$ моль/л. При данном соотношении компонентов при pH 8 в растворе существуют только комплексные ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

В работе использовали глинопорошки из каолиновых глин месторождения «Кампановское» (КГПО-23 и КГПО-28) и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» (ХБГП) и «Динозавровое» (ДБ), а также их смеси. Минеральный состав глин, используемых в работе, определяли с помощью рентгенографического количественного фазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ФГБУ «ВИМС» (г. Москва). Условия съёмки: монохроматизированное CuK_α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $V = 50$ кВ, $I = 40$ мА, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг $0.02^\circ 2\theta$, время набора импульсов

– 1.0 с. Пробоподготовка, съемка и обработка рентгенограмм проводились в соответствии с методическими рекомендациями НСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта» и НСОММИ №68 «Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов».

Глины имели следующий состав: КГПО-23 – 48% каолинита, 28% кварца, 5% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 8% калиевого полевого шпата, 2% плагиоклаза, 2% доломита; КГПО-28 – 81% каолинита, 9% кварца, 2% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 6% калиевого полевого шпата; ХБГП – 20% Na-монтмориллонита, 51% Са-монтмориллонита, 4% каолинита, 12% кварца, 1% иллита, 4% калиевого полевого шпата, 5% плагиоклаза, 3% кальцита; ДБ – 41% Na-монтмориллонита, 45% Са-монтмориллонита, 13% кварца, 0.5% анатаза.

Глины предварительно обрабатывали (модифицировали) следующими способами:

1) выдержка в H_2O 0.5 моль/л растворах солей (NaNO_3 , Na_2CO_3) в течение 15 сут при температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$ с последующим высушиванием в течение 10 суток при 30°C ,

2) 2-х стадийная последовательная выдержка в H_2O или 0.5 моль/л растворах солей (NaNO_3 , Na_2CO_3) на 1-й стадии и в 2.0 моль/л растворе NaOH на 2-й стадии. Все образцы в процессе синтеза после каждой выдержки в жидкой среде были высушены до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в течение 10 суток.

В табл. 1 приведены растворы для обработки и обозначения модифицированных глинистых материалов.

Физические адсорбционные характеристики исследованных глинистых материалов определяли на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США). В работе в качестве адсорбата использовался азот марки “0”. Определение физических адсорбционных характеристик проводилось при температуре жидкого азота (77.350 К). В качестве эталона использовали гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого получена удельная поверхность, равная ~ 189.2 м²/г (260 м²/г в соответствии с техническим паспортом [10]).

В экспериментах по определению удельной поверхности глинистых материалов дегазацию образцов проводили при температуре 333 К в течение 2 ч. Параллельно измеряли удельную поверхность образцов тех же самых материалов без предварительной термической дегазации. В результате установлено, что получаемые значения удельной поверхности являются величинами одного порядка, т.е. не различаются более чем на 20–40%.

Учитывая, что выбор модели расчета удельной поверхности существенным образом определяет конечное её значение, мы провели анализ форм

Таблица 1. Растворы для обработки и обозначения модифицированных глинистых материалов

Исходный глинистый материал	Растворы для обработки		Обозначения модифицированных материалов
	1-ая стадия	2-ая стадия	
КГПО–23	H ₂ O		КГПО-23-W
	H ₂ O	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-W-Alk
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃		КГПО-23-Carb
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-Carb-Alk
	0.5 моль/л NaNO ₃		КГПО-23-Az
	0.5 моль/л NaNO ₃	2.0 моль/л NaOH	КГПО-23-Az-Alk
КГПО–28	H ₂ O		КГПО-28-W
	H ₂ O	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-W-Alk
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃		КГПО-28-Carb
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-Carb-Alk
	0.5 моль/л NaNO ₃		КГПО-28-Az
	0.5 моль/л NaNO ₃	2.0 моль/л NaOH	КГПО-28-Az-Alk
ХБГП	H ₂ O		ХБГП-W
	H ₂ O	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-W-Alk
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃		ХБГП-Carb
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-Carb-Alk
	0.5 моль/л NaNO ₃		ХБГП-Az
	0.5 моль/л NaNO ₃	2.0 моль/л NaOH	ХБГП-Az-Alk
ДБ	H ₂ O		ДБ-W
	H ₂ O	2.0 моль/л NaOH	ДБ-W-Alk
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃		ДБ-Carb
	0.5 моль/л Na ₂ CO ₃	2.0 моль/л NaOH	ДБ-Carb-Alk
	0.5 моль/л NaNO ₃		ДБ-Az
	0.5 моль/л NaNO ₃	2.0 моль/л NaOH	ДБ-Az-Alk

изотерм адсорбции. Характерные формы полученных изотерм адсорбции образцов позволили сделать вывод о том, что исследованные материалы обладают мезопористым строением. При этом полученный вид изотерм исключал из рассмотрения микропористый вариант. На основании полученных результатов для расчета удельной поверхности была использована классическая многоточечная модель метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), при котором, как правило, выбирается линейный участок на изотерме сорбции в диапазоне $p/p_0 = 0.05–0.4$.

Рентгенограммы модифицированных глинистых материалов снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы «Malvern Panalytical» (Нидерланды) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å), Ni фильтр, 40 kV, 15 mA. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с⁻¹ и шаге сканирования 2θ, равном 0.011°.

В работе исследовали процессы извлечения комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов как в статических, так и в динамических условиях.

Эксперименты по сорбции $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях проводили следующим образом. К 10 мл водного раствора, содержащего 1.2×10^{-3} моль/л U(VI) в виде трикарбонатного комплекса, добавляли 100 мг воздушно-сухого исследуемого глинистого материала. Суспензию интенсивно перемешивали в течение 14 суток при комнатной температуре и затем центрифугированием отделяли твердую фазу от маточного раствора. Методом спектрометрии с использованием уравнения Бэра определяли содержание U(VI) в маточном растворе. Спектры поглощения $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ снимали на спектрофотометре «Спекорд М40» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1–5 см. Расчет концентрации $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ проводили по полосе $\lambda = 444$ нм ($\epsilon = 24.837$ л/(моль·см)).

Зная отношение V/m , а также концентрацию U(VI) в исходном и маточном растворе,

рассчитывали коэффициент распределения K_d по формуле:

$$K_d = [C_0 - C_u]/C_u(V/m), \quad (1)$$

где C_0 – содержание U(VI) в исходном растворе (мг/л), C_u – содержание U(VI) в маточном растворе (мг/л), V – объем жидкой фазы (мл), m – масса глинистого материала (г).

Эксперименты по сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в динамических условиях проводили следующим образом. Объем 12 мл 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ пропускали через колонку ($\varnothing = 15$ мм), заполненную глинистым материалом. В работе использовали смеси глин, взятых в массовом отношении 1 : 1 без предварительной обработки. В результате смешения каолиновых и бентонитовых глин были получены следующие смеси: КГПО-28/ДБ (№ 1), КГПО-23/ХБГП (№ 2), КГПО-28/ХБГП (№ 3) и КГПО-23/ДБ (№ 4). Основными компонентами данных смесей были каолинит, монтмориллонит в Na- и Ca-форме, кварц, полевые шпаты. Смесь № 1 содержала 40 мас% каолинита, 20 мас% Na-монтмориллонита, 24 мас% Ca-монтмориллонита и 14 мас% кварца и калиевого полевого шпата, смесь

№ 2 – 26 мас% каолинита, 28 мас% Ca-монтмориллонита, 10 мас% Na-монтмориллонита и 30 мас% кварца и полевых шпатов, смесь № 3 – 42 мас% каолинита, 26 мас% Ca-монтмориллонита, 10 мас% Na-монтмориллонита и 18 мас% кварца и полевых шпатов, смесь № 4 – 24 мас% каолинита, 20 мас% Na-монтмориллонита, 25 мас% Ca-монтмориллонита и 14 мас% кварца и калиевого полевого шпата. Остальными компонентами в смесях были калиевый иллит, кальцит, анатаз и доломит. Массовое отношение каолинит/монтмориллонит равнялось 0.9, 0.7, 1.2 и 0.5 для смесей № 1, 2, 3 и 4 соответственно. Таким образом, за исключение смеси № 3 количество монтмориллонита в смесях было равно или выше соответствующего количества каолинита. Высота слоя глинистого материала – 4 см, водного раствора над глинистым материалом в начальный момент – 6 см. После полного прохождения раствора через колонку с глинистым материалом объем элюата довели дистиллированной водой до 10 мл и проводили определение содержания урана спектрофотометрическим методом по вышеописанной методике. После прохождения раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ колонку с глинистым материалом промывали 12 мл дистиллированной воды и затем в промывных водах также определяли содержание урана.

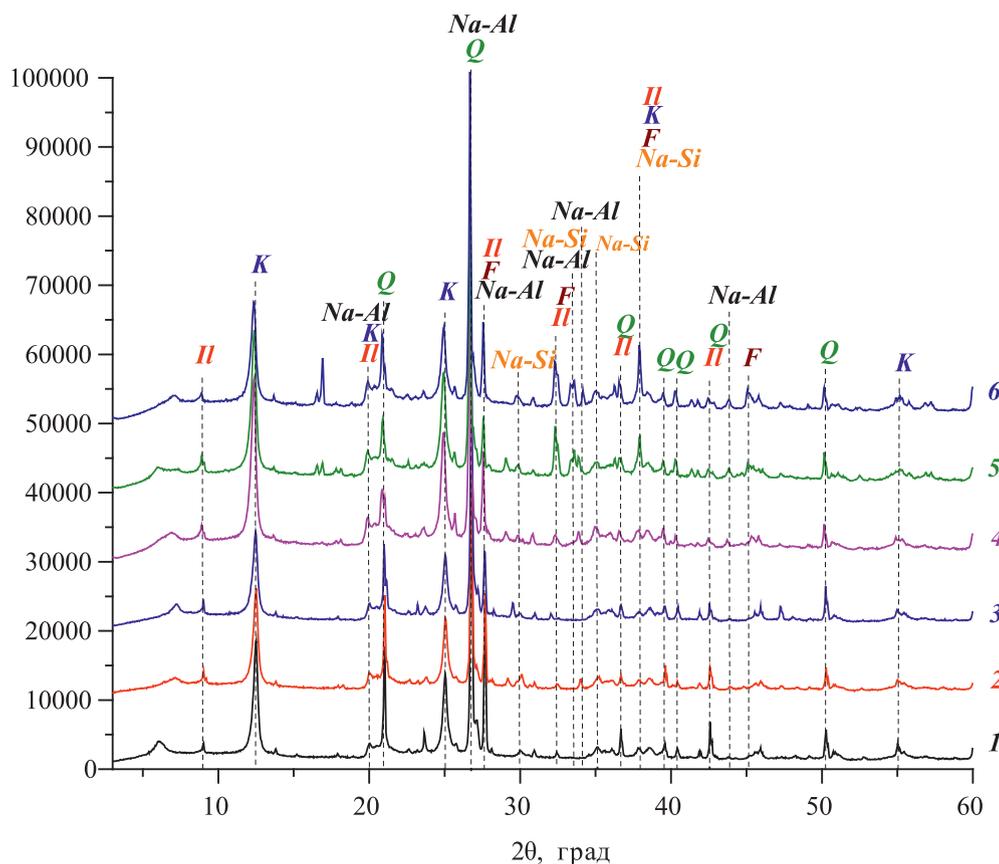


Рис. 1. Модифицированная глина КГПО-23 (1 – КГПО-23-W, 2 – КГПО-23-Carb, 3 – КГПО-23-Az, 4 – КГПО-23-W-Alk, 5 – КГПО-23-Carb-Alk, 6 – КГПО-23-Az-Alk; K – каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], II – иллит, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], Na-Al – алюминат натрия, Na_5AlO_4 [19], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]).

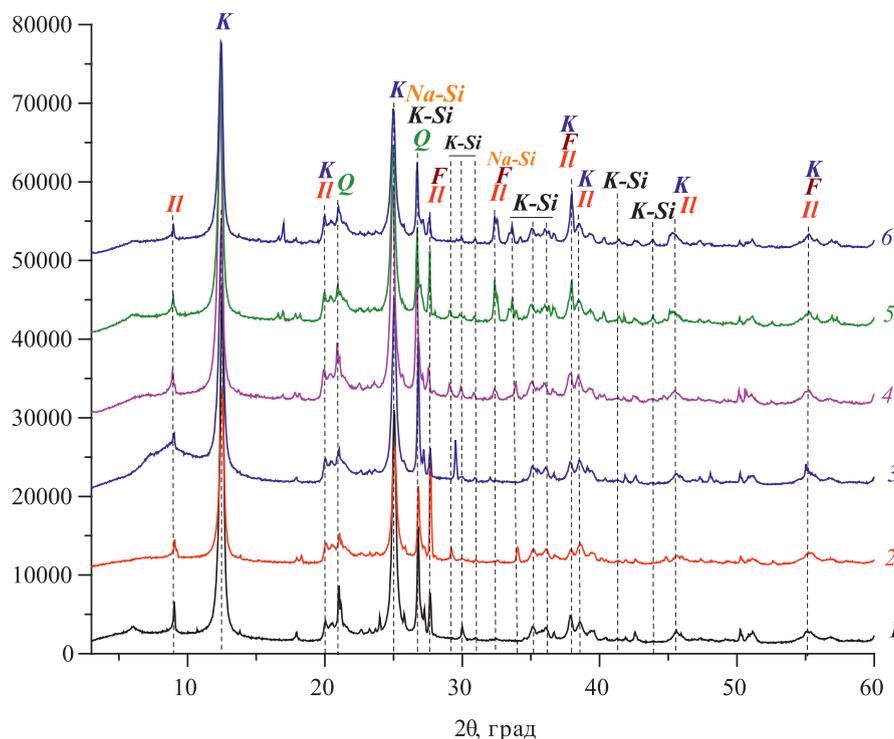


Рис. 2. Модифицированная глина КГПО-28 (1 – КГПО-28-W, 2 – КГПО-28-Carb, 3 – КГПО-28-Az, 4 – КГПО-28-W-Alk, 5 – КГПО-28-Carb-Alk, 6 – КГПО-28-Az-Alk; K – каолинит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], Il – иллит, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], K-Si – силикат калия, $\text{K}_4(\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [23]).

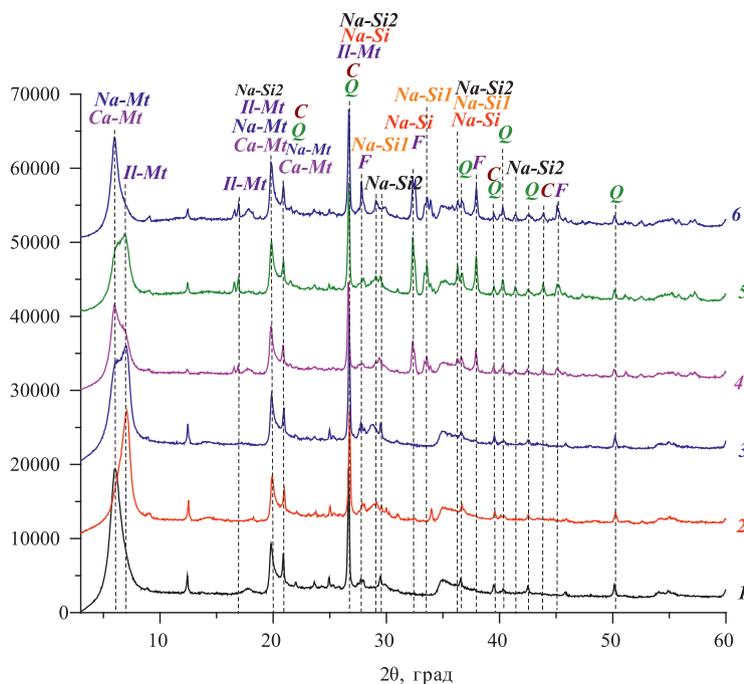


Рис. 3. Модифицированная глина ХБГП (1 – ХБГП-W, 2 – ХБГП-Carb, 3 – ХБГП-Az, 4 – ХБГП-W-Alk, 5 – ХБГП-Carb-Alk, 6 – ХБГП-Az-Alk; Q – кварц [12], F – калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 [13], Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме, $\text{NaMgAlSi}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], Il-Mt – иллит-монтмориллонит, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17], C – кальцит, CaCO_3 [18], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], Na-Si1 – гидросиликат натрия, NaHSi_2O_5 [22], Na-Si2 – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]).

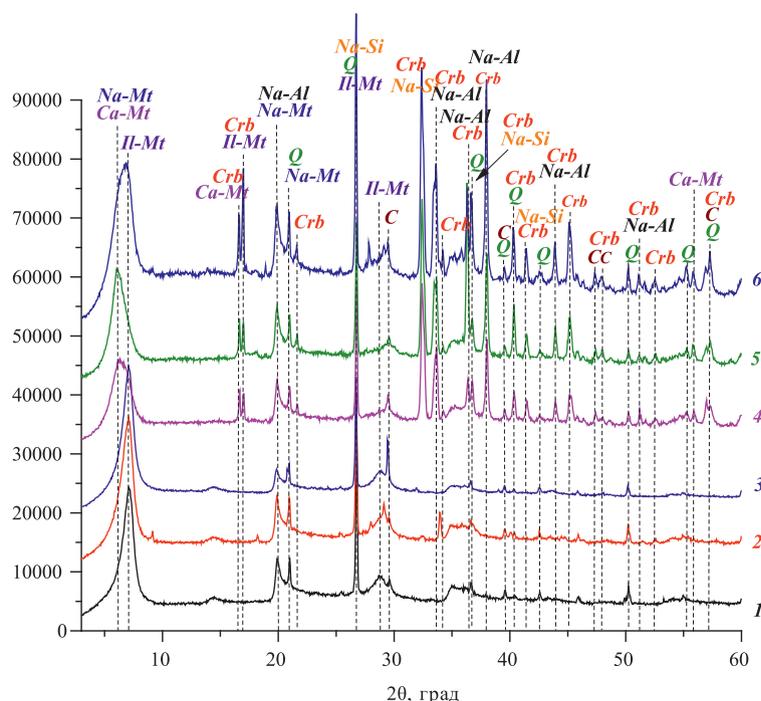


Рис. 4. Модифицированная глина ДБ (1 – ДБ-W, 2 – ДБ-Carb, 3 – ДБ-Az, 4 – ДБ-W-Alk, 5 – ДБ-Carb-Alk, 6 – ДБ-Az-Alk; Q – кварц [12], Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме, $\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], Il-Mt – иллит-монтмориллонит, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17], C – кальцит, CaCO_3 [18], Na-Al – алюминат натрия, Na_5AlO_4 [19], Na-Si – силикат натрия водный, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], Crb – карбонат натрия водный $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [22]).

Зная количество урана в исходном растворе, фильтра-тах и промывных водах, рассчитывали количество урана, задержанное в колонке с глинистым материалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 приведены порошковые рентгенограммы модифицированных глинистых материалов. Как видно из рисунков, выдержка глин в воде и 0.5 моль/л растворах Na_2CO_3 и NaNO_3 практически не сказывается на минеральном составе глинистых материалов. Порошковые рентгенограммы содержат отражения, характерные для основных компонентов глинистых материалов, а именно: каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11], кварца SiO_2 [12], калиевого полевого шпата KAlSi_3O_8 [13], иллита $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [14], монтмориллонита в Na- и Ca-формах $\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15] и $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16], иллит-монтмориллонита $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17] кальцита CaCO_3 [18].

Выдержка глинистых материалов в 2.0 моль/л NaOH могла привести к появлению новых пиков на порошковых дифрактограммах. При выдержке в 2.0 моль/л растворе NaOH не исключена возможность обмена ионов Ca^{2+} в Ca-монтмориллоните на ионы Na^+ с образованием Na-монтмориллонита. Кроме того, частичное растворение образцов в 2 моль/л NaOH может приводить к образованию в их составе

как силикатов и алюминатов Na и Ca, так и новых минералов, включая цеолиты [25–27]. Высушивание образцов на воздухе также может приводить к образованию карбонатов Na и Ca в составе высушенных модифицированных образцов.

Действительно, как видно из рис. 1–4, на дифрактограммах образцов, обработанных 2 моль/л раствором NaOH, присутствуют рефлексы, относящиеся к алюминатам натрия состава Na_5AlO_4 [19], силикатам натрия состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20], $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [21], NaHSi_2O_5 [22] и калия состава $\text{K}_4(\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [23]. Кроме того, на дифрактограммах 4–6 рис. 4 присутствуют также рефлексы, относящиеся к карбонату натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [24].

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики исходных и модифицированных глинистых материалов.

Как видно из табл. 2, условия обработки глинистых материалов практически не сказываются на их физических адсорбционных характеристиках. Удельная поверхность глинистых материалов относительно небольшая и находится в диапазоне от 1 до 15 м²/г. Причем удельная поверхность каолиновых глин как исходных, так и после обработки заметно превышает удельную поверхность бентонитовых глин. Следует отметить, что все глинистые материалы имеют крайне низкий объем пор (менее 0.02 см³/г) при их среднем радиусе ~2.0 нм.

Таблица 2. Физические адсорбционные характеристики исходных и модифицированных глинистых материалов

№№	Глинистый материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм*	№№	Глинистый материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм*
1	КГПО-23	11.3	0.02	2.00	15	ХБГП	7.3	0.01	2.01
2	КГПО-23-W	10.7	0.02	2.00	16	ХБГП-W	8.3	0.01	2.02
3	КГПО-23-W-Alk	9.5	0.02	2.02	17	ХБГП-W-Alk	3.7	0.01	2.00
4	КГПО-23-Carb	7.8	0.02	2.00	18	ХБГП-Carb	2.5	0.01	2.01
5	КГПО-23-Carb-Alk	10.9	0.02	2.01	19	ХБГП-Carb-Alk	4.8	0.01	2.44
6	КГПО-23-Az	11.3	0.02	2.00	20	ХБГП-Az	4.2	0.01	2.00
7	КГПО-23-Az-Alk	6.1	0.02	2.01	21	ХБГП-Az-Alk	1.6	0.01	2.00
8	КГПО-28	14.6	0.03	2.00	22	ДБ	3.4	0.01	2.01
9	КГПО-28-W	10.1	0.02	2.01	23	ДБ-W	4.6	0.01	2.00
10	КГПО-28-W-Alk	6.7	0.02	2.01	24	ДБ-W-Alk	3.5	0.01	2.01
11	КГПО-28-Carb	12.5	0.03	2.00	25	ДБ-Carb	4.2	0.01	2.01
12	КГПО-28-Carb-Alk	14.4	0.01	2.02	26	ДБ-Carb-Alk	1.6	0.01	2.00
13	КГПО-28-Az	9.9	0.02	2.01	27	ДБ-Az	1.1	0.01	2.00
14	КГПО-28-Az-Alk	7.4	0.01	2.00	28	ДБ-Az-Alk	3.6	0.01	2.00

* – приведено среднее значение размера пор.

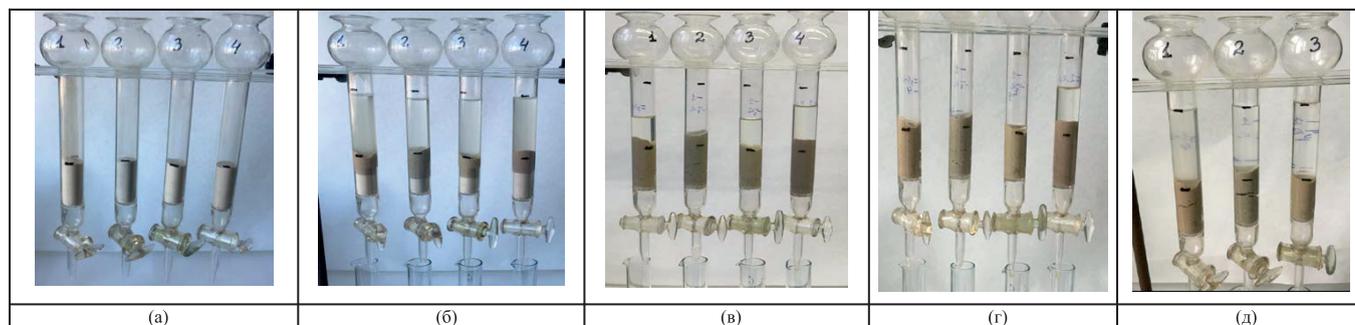


Рис. 5. Фотография колонок с глинистым материалом в процессе насыщения раствором $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и фильтрации раствора (а – колонки с неуплотненной воздушно-сухой смесью глинистых материалов; б–г – вид колонки с глинистым материалом в процессе насыщения раствором $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и фильтрации раствора через 45 мин (б), 70 ч (в), 120 ч (г); д – вид колонок в начальный момент промывки дистиллированной водой; смеси глинистых материалов (в массовом отношении 1 : 1) в колонках: 1 – КГПО-28/ДБ, 2 – КГПО-23/ХБГП, 3 – КГПО-28/ХБГП, 4 – КГПО-23/ДБ).

Полученные значения удельной поверхности глин отличаются от данных, известных из литературы [28–30], более чем на порядок. Кроме того, нетривиальным является тот факт, что удельная поверхность каолиновых глин выше аналогичной для бентонитовых глин. Известно, что удельная поверхность глинистых материалов определяется их химическим составом и строением. По этим параметрам различают несколько типов глин, для которых приводятся значения площади поверхности от 1.2 до 1000 м²/г, т.е. диапазон значений весьма широк и эти значения различаются на три порядка [31–35]. Для каолинита,

в частности, характерны довольно низкие значения удельной поверхности – не более 3–15 м²/г [28]. Кроме того, возможно, существенное уменьшение удельной поверхности бентонитовых глин связано с образованием новых фаз на поверхности их частиц во время длительного хранения на воздухе (более 7 лет после первичной промышленной подготовки глинопорошков). Одним из таких соединений может быть кальцит, образующийся в результате взаимодействия Са-монтмориллонита с CO₂ влажного воздуха. Изучение данного вопроса может составить цель отдельного исследования.

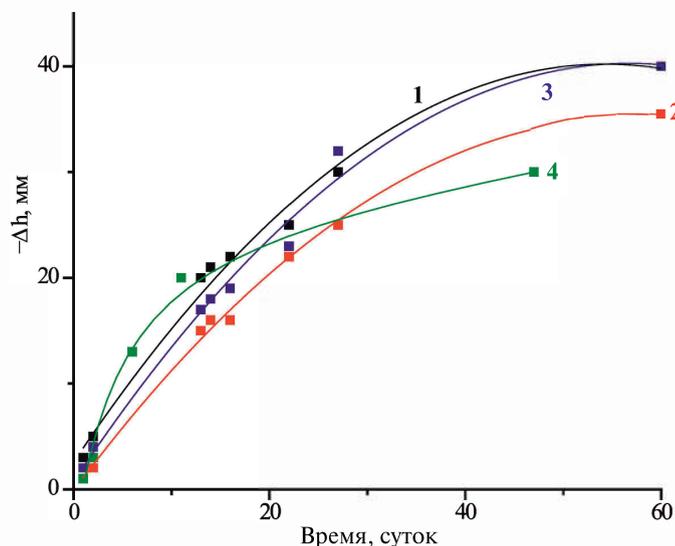


Рис. 6. Изменение высоты слоя воды над влажным глинистым материалом, через который предварительно пропустили раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. (Смеси глинистых материалов (в массовом отношении 1 : 1) в колонках: 1 – КГПО-28/ДБ, 2 – КГПО-23/ХБГП, 3 – КГПО-28/ХБГП, 4 – КГПО-23/ДБ).

Исследование сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных глинистых материалах в статических условиях показало, что данный комплексный анион не сорбируется на исследованных образцах.

Наличие больших пор (табл. 2) предполагает возможность диффузии при водонасыщении пор и конвекции при фильтрации раствора через слой глинистого материала не только катионов, но различных анионов, включая карбонат- и нитрат-ионы. Не исключена возможность диффузии также более крупных анионов, таких как трикарбонат уранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. В тоже время часть анионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ может задерживаться в порах с меньшим средним радиусом.

На рис. 5 приведена фотография установки с колонками глинистых материалов в различные периоды эксперимента. Первоначально во всех колонках объем глинистого материала и высота его слоя

в колонке были одинаковые для всех исследуемых глин (рис. 5а). Смеси глин, взятых в массовом отношении 1 : 1, загружались в колонки без дополнительного уплотнения. Как видно из рис. 5б–5г, скорость водонасыщения материалов и фильтрации раствора через слой глинистых материалов различна. Наибольшая скорость водонасыщения сухой глины раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ наблюдается для смесей КГПО-23/ХБГП (№ 2) и КГПО-28/ХБГП (№ 3), наименьшая – для смесей КГПО-28/ДБ (№ 1) и КГПО-23/ДБ (№ 4). Через ~1.3 ч глинистые материалы № 2 и № 3 полностью насыщались раствором $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, в то время как материалы № 1 и № 4 – только через ~20 ч. Время фильтрации 12 мл раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через водонасыщенные образцы для каждой смеси различно. Так, для смеси № 2 оно составляет около 70 ч, для смесей № 1 и 3 – около 120 ч, для смеси № 4 – более 200 ч. При насыщении водным раствором образцов воздушно-сухих неуплотненных глинистых материалов наблюдалось образование разрыва слоя с образованием поперечных трещин. Образовавшиеся разрывы слоя глинистого материала сохранялись в процессе фильтрации растворов и промывки колонок водой (рис. 5д).

На рис. 6 приведены данные по снижению высоты слоя воды в колонке над водонасыщенным глинистым материалом, через который предварительно пропустили раствор $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (рис. 5д).

Как видно из рис. 6, за 60 дн уровень воды над слоем влажного глинистого материала снизился на 3–4 см, т.е. практически на половину от исходной высоты слоя (6 см). При этом скорость фильтрации воды через водонасыщенный глинистый материал практически не зависела от состава смеси. Во всех экспериментах скорость фильтрации со временем уменьшалась, так как уменьшалась высота столба воды и, соответственно, величина напора.

Анализ фильтратов и промывочных вод после пропускания 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через колонки с глинистыми материалами показал, что фильтрат и промывочные воды содержат соответственно ~13–33 и ~7–27% урана от его исходного количества, использованного в экспериментах (табл. 3). При этом количества урана в

Таблица 3. Количество $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ в фильтрате и его доля от количества в исходном растворе для разных стадий эксперимента

Стадия*	Материал							
	КГПО-28/ДБ (№ 1)		КГПО-23/ХБГП (№ 2)		КГПО-28/ХБГП (№ 3)		КГПО-23/ДБ (№ 4)	
	моль	%	моль	%	моль	%	моль	%
1	0.005	33.3	0.004	26.7	0.005	33.3	0.002	13.3
2	0.004	26.7	0.001	6.7	0.003	20.0	0.003	20.0

* – 1-я стадия – фильтрация 12.5 мл 1.2×10^{-3} моль/л раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, 2-я стадия – фильтрация воды (промывка).

фильтрате по сравнению с промывкой близки для всех смесей глинистых материалов, за исключением смеси КГПО-23/ХБГП (№ 2), для которой количество урана в фильтрате приблизительно в 4 раза выше, чем в промывочных водах.

Фильтрация водного раствора $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через слой глинистого материала за счет давления водного столба в колонке позволяет первоначально извлечь ~67–87% урана. Учитывая отсутствие сорбции $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на исследованных глинистых материалах, можно предположить, что его удержание происходит в основном за счет задержки в порах материалов, выполняющих роль осмотической мембраны. Последующая промывка глинистых материалов водой приводит к дополнительному выходу ~7–27% урана из колонки. В результате количество урана, задержанного в колонке, уменьшается до ~30–67% для разных материалов от исходного количества в эксперименте. Больше всего урана (по 67%) задерживают смеси КГПО-23/ДБ (№ 4) и КГПО-23/ХБГП (№ 2). Можно предположить, что в процессе последующих промывок глинистых материалов водой количество урана в колонках будет продолжать уменьшаться.

В заключение можно сделать вывод о том, что водонасыщение неуплотненных сухих глинистых материалов может приводить к образованию пустот в слое материала, наличие которых приводит к разнице скорости насыщения материалов водным раствором, но не влияет на фильтрацию раствора через водонасыщенные материалы, что приводит к выравниванию скорости фильтрации раствора через разные типы глин. Несмотря на отсутствие сорбции комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на глинах в статических условиях, в динамических условиях возможно его физическое удержание в поровом растворе глин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ проведен на порошковом дифрактометре AERIS фирмы «Malvern Panalytical» (Netherlands) Центра коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 39–53. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-39-53>
2. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 42–57. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-42-57>
3. Чубреев Д.О., Кузнецов Г.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 83–87.
4. Sellin P., Leupin O.X. // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61. №6. P. 477–498. <https://doi.org/00010.1346/CCMN.2013.0610601>
5. Tan Y., Xu X., Ming H., Sun D. // Ann. Nucl. Energy. 2022. Vol. 165. N108660. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108660>
6. Калистратов А.А., Ильина О.А., Юданова А.О., Сёмин П.В., Муздыбаева Ш.А. // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 82–89. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2023-2-82-89>
7. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегаз. и горное дело. 2018. Т. 18. № 2. С. 118–128. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>
8. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Соколовский П.В. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 259–265. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010265>
9. Wang B., Wagnon K.B., Ainsworth C.C. et al. указать всех // Abstracts. 11th Int. Conf. on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere “Migration’07.” Munich, Germany, 2007. P. 599–605.
10. Паспорт «Активный оксид алюминия шарик». ТУ 2163-004-81279372-11. М.: SORBIS Group.
11. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-006-0221, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит).
12. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF01-087-2096, кварц.
13. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-089-8572, KAlSi_3O_8 (калиевый полевоый шпат).
14. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0056, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (иллит).
15. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0014, $\text{NaMgAlSi}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Na-форме).
16. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-013-0135, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Ca-форме).
17. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-007-0330, $\text{KAl}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (иллит-монтмориллонит).
18. JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-003-0593, CaCO_3 (кальцит).

19. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-014-0500, Na₅AlO₄.
20. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-033-1279, Na₂Si₂O₅·5H₂O.
21. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-003-0433, Na₂SiO₃·5H₂O.
22. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-027-0708, NaHSi₂O₅.
23. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-072-1011, K₄(H₄Si₄O₁₂).
24. *JCPDS* – Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-072-0578, Na₂CO₃·H₂O.
25. Ja-Young Goo, Bong-Ju Kim, Jang-Soon Kwon, Ho Young Jo // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 245. N 107141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
26. N'Guessan N.E., Joussein E., Courtin-Nomade A., Paineau E., Soubrand M., Grauby O., Robin V., Coelho Diogo C., Vantelon D., Launois P., Fondanèche P., Rossignol S., Texier-Mandoki N., Bourbon X. // *Appl. Clay Sci.* 2021. Vol. 205. N 106037. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106037>
27. Pelegrí J., Lavina M., Bernachy-Barbe F., Imbert C., Idiart A., Gaboreau S., Cochevin B., Michau N., Talandier J. // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 245. N 107157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107157>
28. Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 2021. Т. 62. № 5. С. 425–434.
29. Анюхина А.В. Закономерности изменения адсорбционных свойств глин при техногенном воздействии: Автореф. дис. ... к.г.г.–м.н. Пермь: Пермский нац. исслед. политехн. ун-т, 2022. 20 с.
30. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2020. Т. 34. № 9. С. 17–19.
31. Carter D.L., Mortland M.M., Kemper W.D. Specific surface // *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods* / Ed. A. Klute. Madison: Am. Soc. of Agronomy–Soil Sci. Soc. of Am., 1986. 2nd Ed. Ch. 16. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c16>
32. Kuila U., Prasad M. // *Geophys. Prosp.* 2013. Vol. 61. P. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
33. Uddin M.K. // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 308. P. 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
34. Macht F., Eusterhues K., Pronk G.J., Totsche K.U. // *Appl. Clay Sci.* 2011. Vol. 53. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>
35. Глинистые минералы как дисперсная фаза буровых растворов // *Курс лекций Тюменского индустриального ун-та. Электронный ресурс* <https://www.tyuiu.ru/files/file.2008-10-12.doc> (дата посещения: 29 марта 2024 г.)

Extraction of Uranyl Tricarbonate Complex by Clay Materials from Aqueous Solutions

E. P. Krasavina, K. V. Martynov, K. G. Arzumanova, A. A. Bessonov, A. V. Gordeev,
A. Yu. Bomchuk, V. O. Zharkova, and S. A. Kulyukhin*

*Frimkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Received February 19, 2024; revised March 29, 2024; accepted April 4, 2024

The processes of extraction of the tricarbonate complex of uranyl [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ from aqueous solutions on clay powders from kaolin clays of the Kampanovskoye deposit and from bentonite clays of the 10th Khutor and Dinovavrovoye deposits, as well as their mixtures, were investigated. The studies were carried out with clay powders, both untreated and treated with water, solutions of 0.5 mol/l Na₂CO₃ and NaNO₃, and 2 mol/l solutions of NaOH. It has been shown that the [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ complex is not sorbed on clay materials from aqueous solutions under static conditions. It has been established that filtration of an aqueous solution of [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ through columns with clay mixtures allows one to extract up to 87% of uranium from the amount passed through the column

Keywords: kaolin clays, bentonite clays, uranyl tricarbonate complex, solutions, sorption, filtration