

Л. Ю. Юрлова, А. П. Криворучко

## Використання модифікованого монтморилоніту в процесах баромембранного очищення води від урану (VI)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. І. Тарасевичем)

*Досліджено процеси очищення урановмісних вод методами ультра- та нанофільтрації, поєднаними з використанням монтморилоніту, модифікованого поліетиленіміном. Показано, що застосування власне модифікованого монтморилоніту забезпечує отримання високих показників очищення урановмісних вод баромембранними методами. Визначено коефіцієнти затримання  $U(VI)$  мембранами УПМ-20 й ОПМН-П. У режимі квазістабільної рівноваги цей показник знаходиться у межах 0,90–0,94 та 0,99–0,999 для мембран УПМ-20 та ОПМН-П відповідно.*

Необхідною умовою розвитку виробництва на сьогодні є створення та освоєння високоефективних ресурсо-, енергозберігаючих, а також екологічно безпечних технологій. Цим вимогам, зокрема, відповідає мембранна технологія. Мембранні методи обробки вод як електромембранні, так і баромембранні, порівняно з традиційними, мають ряд переваг [1, 2].

Ультра- та нанофільтрація (УФ та НФ відповідно) є одними з найефективніших і багатофункціональних баромембранних методів опріснення й очищення забруднених вод. Однак УФ мало застосовується для вилучення іонів металів, і нею, поєднаною з комплексно- й міцелотворенням, коагуляцією, можна успішно очищати різні води від іонних забруднень [3–5]. Можливе також застосування сорбентів у процесах ультра- або нанофільтрування [6]. У цих процесах крім природних глинистих мінеральних сорбентів можна використовувати і модифіковані [7, 8].

Метою даної роботи було виявлення впливу монтморилоніту, модифікованого поліетиленіміном (ПЕІ), на очищення урановмісної води методами УФ й НФ.

Результати досліджень стосовно очищення урановмісних вод вказаними методами при одночасному використанні глинистого мінералу шаруватої структури монтморилоніту Черкаського родовища (Україна), модифікованого ПЕІ, наведені в цьому повідомленні.

**Методика дослідження.** Мінерал попередньо готували, згідно з загальноприйнятою методикою [9]. Як модифікуючу домішку використовували ПЕІ з розгалуженою просторовою будовою і молекулярною масою (ММ) 2000 виробництва Sigma-Aldrich, США. Відомо, що з ПЕІ  $U(VI)$  утворює стійкі комплекси [10]. У той самий час ПЕІ може сорбуватися на глинистому мінералі монтморилоніті, змінюючи його властивості, зокрема об'ємну ємкість. Модифікування монтморилоніту ПЕІ проводили за методикою статті [11]. Розмір частинок використаного монтморилоніту  $\leq 0,25$  мкм. При рН 7,5 сорбційна ємкість модифікованого мінералу відносно  $U(VI)$  становить 200 мг/г, тоді як немодифікованого — 8 мг/г.

Для мембранного ультрафільтрування застосовували мембрану УПМ-20, для нанофільтрування — мембрану ОПМН-П виробництва фірми “Владипор” (Росія). Характеристики цих мембран наведено в табл. 1.

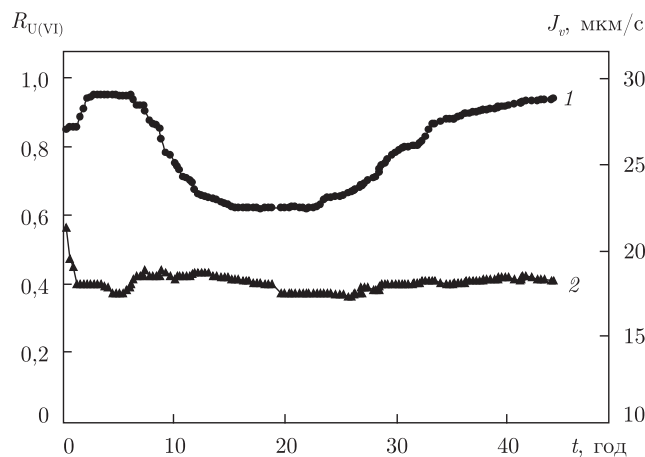


Рис. 1. Зміна коефіцієнта затримання U(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) в процесі очищення системи, яка містила уран і глинистий мінерал монтморилоніт, модифікований ПЕІ з ММ 2000

Досліди проводили в непроточній комірці, площа мембрани в якій становила  $95 \text{ см}^2$ , при постійному перемішуванні робочого розчину над мембраною ( $\sim 300 \text{ об/хв}$ ). Експерименти здійснювали при  $P = 0,2 \text{ МПа}$  у переривчастому режимі при рН 7–8.

Робочі розчини урану готували із солі  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Досліджуваний розчин з вихідною концентрацією урану  $10 \text{ мг/дм}^3$  продавлювали, постійно доливаючи його у комірку після досягнення ступеня відбору 0,95. Причому мінерал масою 1 г додавали тільки в перший літр урановмісного розчину і він знаходився у комірці протягом усього експерименту. Відбирали проби пермеату об'ємом по  $150\text{--}200 \text{ см}^3$ . Вміст U(VI) у пробах визначали фотометрично [12], ПЕІ – спектрофотометрично [10].

**Результати та їх обговорення.** Оскільки основними характеристиками баромембранного очищення забруднених вод є коефіцієнт затримання ( $R$ ) компонента [13], який вилується, та величина трансмембранного потоку ( $J_v$ ) [14], нами було визначено саме ці характеристики. За даними отриманих результатів можна судити про вплив модифікованого монтморилоніту на УФ й НФ процеси очищення урановмісного розчину.

Слід відзначити, що коефіцієнт затримання U(VI) мембраною УПМ-20 у наведених вище умовах без застосування мінералу дорівнює 0,81, мембраною ОПМН-П – 0,92.

Дослідження щодо використання в ультрафільтраційному процесі монтморилоніту, модифікованого ПЕІ, показали, що при такому очищенні урановмісних вод  $R$  урану зафіксовано в межах 0,90–0,95 (рис. 1). Процес очищення тривав 45 год. За цей час через комірку було пропущено  $30 \text{ дм}^3$  урановмісного розчину. Впродовж перших 8 год роботи установки отримано високі  $R$  U(VI) – 0,90–0,95. Це пояснюється тим, що саме тоді уран сорбується модифікованим монтморилонітом. Згодом  $R$  урану зменшуються до 0,62–0,66. Це насамперед пов'язане з тим, що за умов перебігу процесу відбувається вимивання час-

Таблиця 1

Мембрана	Матеріал	Середній розмір пор, нм	$P_{\text{макс}}$ , МПа	Робочий діапазон рН	Продуктивність по дист. воді, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
ОПМН-П	Поліамід	<10	1,6	2–11	25 ( $P = 0,5 \text{ МПа}$ )
УПМ-20	Полісульфонамід	20	0,6	2–12	60 ( $P = 0,1 \text{ МПа}$ )

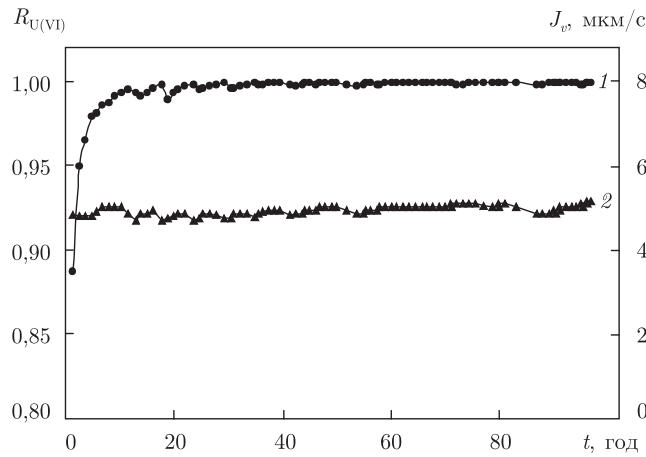


Рис. 2. Зміна коефіцієнта затримання U(VI) мембраною ОПМН-П (1) та трансмембранного потоку (2) в процесі очищення системи, яка містила уран і глинистий мінерал монтморилоніт, модифікований ПЕІ з ММ 2000

тини ПЕІ із сорбенту. При цьому вимитий ПЕІ утворює з ураном стійкі комплекси, які можуть проходити через ультрафільтраційну мембрану, розміри пор якої достатньо великі у порівнянні з розміром молекул ПЕІ<sub>2000</sub>. Через 30 год роботи установки відбувається підвищення  $R$  урану. Це можна пояснити поступовим зменшенням кількості вимитого ПЕІ з сорбенту, а також — затримуванням мембраною U(VI) у вигляді його різноманітних гідроксокомплексів [15], які фіксувались за наведених умов. Глинистий мінерал разом із комплексами урану утворює на поверхні мембрани УПМ-20 динамічну мембрану (ДМ), яка й сприяє затриманню урану. Після 35 год експерименту спостерігаються достатньо високі  $R$  U(VI) — 0,90–0,94. При цьому  $J_v$  на початку процесу зменшився від 21,3 до 17,5 мкм/с. Таку зміну можна пов'язати з утворенням на поверхні мембрани УПМ-20 ДМ з частинок модифікованого монтморилоніту. Останні здатні перекривати устя пор мембрани УПМ-20, зменшуючи таким чином  $J_v$  через неї та збільшуючи  $R$ . Згодом потік практично не змінюється.

Подальшим етапом роботи було проведення очищення води від урану за допомогою НФ, поєднаної з використанням модифікованого монтморилоніту. Перед проведенням нанофільтраційного очищення сорбент насичували ураном, щоб зменшити до мінімуму його об'ємну ємність. Після насичення сорбенту ураном був проведений нанофільтраційний експеримент. Процес очищення тривав 97 год. За цей час було пропущено 18 дм<sup>3</sup> урановмісного розчину. Як видно з рис. 2, високі  $R$  U(VI) (0,990–0,999) досягаються через 10 год роботи установки.

Отже, порівняно невисокі  $R$  U(VI) на початку роботи можна пояснити, як і в попередньому дослідженні, вимиванням ПЕІ з модифікованого монтморилоніту. Зменшення кількості вимивання ПЕІ з модифікованого сорбента та його проникання через нанофільтраційну мембрану було підтверджено експериментально. У відібраних пробах пермеату визначали концентрацію ПЕІ<sub>2000</sub>. Результати досліджень наведено в табл. 2. Згідно отриманих результатів, у досліджених пробах пермеату присутній ПЕІ, причому його концентрація поступово зменшується. Це підтверджує припущення щодо вимивання частини ПЕІ з модифікованого монтморилоніту за умов перебігу процесу. При цьому вимитий ПЕІ утворює з ураном стійкі комплекси, які можуть незначною мірою проникати через нанофільтраційну мембрану

Таблиця 2

Номер проби	Перебіг часу від початку експерименту, год	Концентрація ПЕІ <sub>2000</sub> у пробі, мг/дм <sup>3</sup>	Кількість вимитого ПЕІ, проникненого через мембрану, %
1	1	11,5	0,71
4	5	41,0	2,54
6	7	6,0	0,37
9	10	1,5	0,09

ОПНМ-П, незважаючи на те, що її пори мають значно менший розмір, ніж ультрафільтраційної мембрани. Згодом концентрація урану в пермеаті зменшується. Це, в свою чергу, можна пов'язати з формуванням на поверхні мембрани ОПНМ-П ДМ із комплексів урану і частинок модифікованого монтморилоніту, здатних перекривати устя пор. При цьому  $R_{U(VI)}$  збільшується до 0,999 і залишається таким до закінчення дослідю.  $J_v$  протягом процесу практично не змінювався і відзначався на рівні 5 мкм/с. Це свідчить про те, що ДМ із сорбенту і комплексів урану формується переважно на поверхні мембрани ОПНМ-П. Проникання будь-яких частинок у пори мембрани практично не відбувається через їх невеликий розмір. Перекривання устя пор мембрани не є визначальним, і тому вплив на  $J_v$  практично відсутній.

Таким чином, нами показано, що застосування модифікованого монтморилоніту у баромембранних процесах очищення урановмісної води дає змогу досягти високих коефіцієнтів затримання урану.

1. *Wozniak Th.* Industrielle Anwendungen der Membrantechnik // Wasserwirt. – Wassertechn. – 2004. – No 6. – P. 40–43.
2. *Андрианов А. П.* Водоснабжение промышленных объектов и населенных мест с помощью мембранных ультрафильтрационных установок // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2004. – № 8. – С. 30–34.
3. *Криворучко А. П., Юрлова Л. Ю.* Удаление U(VI) и Co(II) из загрязненных вод методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации // Химия и технол. воды. – 2006. – **28**, № 2. – С. 163–171.
4. *Geckeler K. E., Volchek K.* Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers // Environ. Sci. and Technol. – 1996. – **30**. – P. 725–734.
5. *Криворучко А. П., Юрлова Л. Ю., Атаманенко І. Д., Корнилович В. Ю.* Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water // Desalination. – 2004. – **162**. – P. 229–236.
6. *Криворучко А. П., Атаманенко І. Д.* The effect of dispersed materials on baromembrane treatment of uranium-containing waters // Ibid. – 2007. – **204**. – P. 307–315.
7. *Jung Y., Kim S., Park S.-J., Man Kim J.* Application of polymer-modified nanoporous silica to adsorbents of uranyl ions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects. – 2008. – **313/314**. – P. 162–166.
8. *Sadeghi S., Sheikhzadeh E.* Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples // J. Hazard. Mater. – 2009. – **163**, No 2./3. – P. 861–868.
9. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 352 с.
10. *Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А.* Полиэтиленмин. – Москва: Наука, 1971. – 203 с.
11. *Пилинко Г. Н., Пузырная Л. Н., Косоруков А. А., Гончарук В. В.* Монтмориллонит, модифицированный полиэтиленминами – сорбент для извлечения U(VI) из сточных вод // Радиохимия. – 2010. – **52**, № 3. – С. 247–253.
12. *Немодрук А. А., Глухова Л. П.* Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильнокислых растворах // Журн. аналит. химии. – 1963. – **18**, № 1. – С. 93–97.
13. *Tsapiuk E. A.* Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one and two solutes // J. Membr. Sci. – 1997. – **124**. – P. 107–117.

14. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафільтрація. – Київ: Наук. думка, 1989. – 288 с.
15. Langmuir C. N., Hanson G. N. Modelling of major elements in mantel-melt systems using trace element approaches // Geochim. et cosmochim. acta. – 1978. – 42. – P. 725–741.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 18.03.2010*

**L. Yu. Yurlova, A. P. Kryvoruchko**

### **The application of modified montmorillonite in the processes of baromembrane purification of water from U(VI)**

*The processes of uranium-containing water purification by ultra- and nanofiltration methods combined with the use of montmorillonite modified by polyethyleneimine are studied. It is shown that the application of montmorillonite allows one to obtain the high indices of the uranium-containing water purification by baromembrane methods. The U(VI) retention coefficients by membranes UPM-20 and OPMN-P are determined. At the quasistationary mode, their values are 0.90–0.94 and 0.99–0.999 for membranes UPM-20 and OPMN-P, accordingly.*