

УДК 628.31: 546.791

Б.Ю. Корнілович, А.П. Яценко,  
І.А. Ковальчук, В.М. Павленко,  
О.Л. Маковецький

## СОРБЦІЙНО-ВІДНОВЛЮВАЛЬНЕ ОЧИЩЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД ВІД СПОЛУК УРАНУ

### Вступ

Розвиток хімічної і гірничопереробної промисловості, в тому числі й розширення уранового виробництва та інших галузей, супроводжувався накопиченням величезної кількості токсичних і радіоактивних відходів, що зумовлює забруднення значних територій як в Україні, так і в світі в цілому, з чим і пов'язане збільшення негативного впливу на здоров'я населення. Особливо це стосується стану навколишнього середовища при видобутку та переробці уранових руд. Основною характерною рисою видобувних і переробних підприємств ядерно-паливного циклу є радіоактивне забруднення навколишнього середовища твердими, рідкими та газоподібними відходами [1].

В Україні вже розробляються і плануються до подальшої розробки найбільші в Європі поклади уранових руд. Одними з найбільш небезпечних з точки зору техногенного забруднення є райони видобутку та переробки уранових руд поблизу м. Жовті Води [2, 3].

Для вирішення проблеми мінімізації екологічних ризиків у місцях забруднення токсичними речовинами запропоновано ряд ремедіаційних технологій, ефективне застосування яких потребує в кожному конкретному випадку проведення всебічних досліджень [4, 5]. Одним із найбільш перспективних *in situ* методів для очищення забруднених підземних і поверхневих вод є застосування так званих проникних реакційноздатних бар'єрів, які встановлюються просто в ґрунті на шляху підземних потоків [6, 7]. Головним питанням при створенні відповідних ремедіаційних технологій є розробка реакційноздатних матеріалів із підвищеною селективністю відносно тих чи інших токсикантів у конкретних гідрогеологічних умовах. Як завантаження для таких фільтрів може бути використане широке коло неорганічних матеріалів на основі природних алюмосилікатів (цеоліти, глауконіти, бентоніти, біотити тощо), вапняків, природних фосфатів (апатити і фосфорити), сполук заліза і марганцю та інших мате-

ріалів. Завдяки великій кількості наукових досліджень синтезовано багато нових неорганічних матеріалів різних типів та удосконалено властивості існуючих природних і синтетичних сорбентів.

Для урану, який є найважливішим токсикантом у стічних водах уранодобувної та переробної галузей, характерна досить складна хімія водних розчинів. Це зумовлено наявністю в урані чотирьох ступенів окиснення (III, IV, V, VI), а також його високою схильністю до утворення комплексних сполук з органічними та неорганічними лігандами [8]. В той же час, встановлено, що для урану в природних умовах характерні два ступені окиснення – IV і VI. Переважаючий ступінь окиснення урану в аеробних умовах є U(VI), однак внаслідок енергетичної нестійкості такого великого зарядженого катіона в розчинах він миттєво гідролізує з утворенням найстійкішої форми двовалентного іона уранілу –  $UO_2^{2+}$ . Для форми U(IV) необхідні відновлювальні умови, які можуть реалізуватись у ґрунтах або на значній глибині, або у приповерхневому шарі в результаті окиснення органіки при затрудненому доступі повітря. Важливим при розгляді можливого методу очищення уранвмісних вод є те, що переважна більшість сполук U(VI) має досить високу розчинність у воді, в той час як сполуки U(IV) практично нерозчинні. Тому для очищення уранвмісних підземних вод одним із найбільш ефективних підходів є використання в реакційнопроникних бар'єрах сорбційно-відновлювальних процесів, що забезпечують перехід розчинних форм U(VI) в нерозчинні U(IV) з їх наступною сорбцією та осадженням [9–11]. Такі процеси можуть протікати при наявності як неорганічних реагентів (елементного заліза і його сполук тощо), так і мікробіологічно при наявності сульфат- і залізоредакуючих бактерій. Останній підхід має значні переваги завдяки дешевизні проведення процесу і тому широко застосовується в ремедіаційній практиці [12].

### Постановка задачі

Метою даної статті є вивчення закономірностей сорбційно-відновлювальних процесів очищення забруднених при переробці уранових руд стічних вод гірничозбагачувального комбінату біля Жовтих Вод з використанням реакційноздатних матеріалів на основі заліза та мікробіологічним методом.

### Матеріали і методи дослідження

Як об'єкт дослідження було вибрано забруднені підземні води, взяті із свердловин біля хвостосховища відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату, розташованого поблизу Жовтих Вод. Загальний вміст урану в забруднених водах визначався спектрофотометричним методом із використанням реагенту Арсеназо III, який утворює з U(IV) і U(VI) тривкі комплексні сполуки з переходом забарвлення від рожевого (реагент) до смарагдово-зеленого в сильнокислому середовищі (вимірювання проводилось при довжині хвилі 670 нм).

Концентрації іонів металів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{заг}}$ ,  $\text{Co}_{\text{заг}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{заг}}$  визначались за допомогою методу атомно-абсорбційної спектроскопії, а  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і твердість – титриметричними методами аналізу. Загальна мінералізація знаходилась ваговим методом. Визначення  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  проводилось потенціометричним методом,  $\text{NH}_4^+$  – фотометричним методом аналізу [13], а рН розчинів і контролювання окисно-відновного потенціалу (ОВП) – за допомогою приладу рН-150М з використанням електрода ЭСК-10601/4. Хімічний склад води за результатами аналізу наведено в таблиці.

Дослідження процесів очищення забруднених ураном вод відбувалось в динамічному режимі в циліндричних колонках із плексигласу (діаметром 100 мм і висотою 270 мм), що моделювали перебіг процесів у напівпроникних реакційноздатних бар'єрах. Експерименти проводились в анаеробних умовах без доступу кисню. Схему лабораторної установки наведено на рис. 1.

У першій серії експериментів як відновлювач використовувалось 200 г порошку заліза  $\text{Fe}^0$  (масовий вміст основного компонента – 99,6 %, гранулометричний склад за залишками на ситах, %: 1,0 мм – 0,4; 0,63 мм – 21,7; 0,4 мм – 16,9; 0,31 мм – 10,5; 0,2 мм – 19,9;

0,16 мм – 13,9; 0,1 мм – 11,6; 0,063 мм – 1,8; 0,05 мм – 1,0; < 0,05 мм – 2,3). Як інертний наповнювач колонки було використано крупнозернистий (0,95  $\text{дм}^3$ ) кварцевий пісок (розмір зерен 0,6–2,0 мм, насипна щільність 2400  $\text{г/дм}^3$ ).

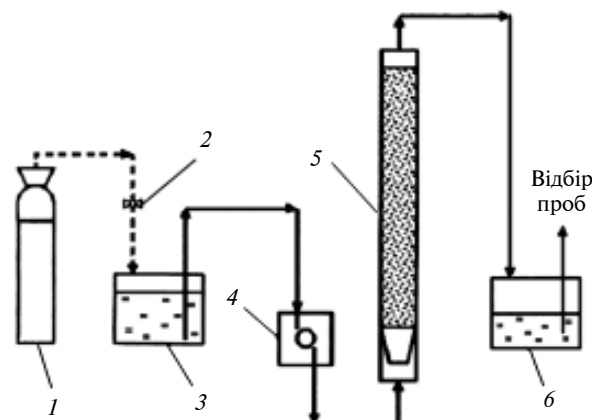


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження процесів очищення забрудненої води: 1 – балон з азотом; 2 – регулюючий пристрій; 3 – накопичувальний резервуар із природною забрудненою водою; 4 – перистальтичний насос; 5 – колонка з неорганічним носієм; 6 – накопичувальний резервуар з очищеною водою

У другій серії експериментів як відновлювач використовувався активний мул Бортницької станції аерації (м. Київ) об'ємом 0,5  $\text{дм}^3$ , а як інертний наповнювач колонки – крупнозернистий кварцевий пісок об'ємом 0,95  $\text{дм}^3$ .

У третій серії експериментів за відновлювач взято активний мул об'ємом 0,8  $\text{дм}^3$ , а за інертний наповнювач колонки – високопористий склокристалічний матеріал, виготовлений методом дублювання структури полімерної матриці з натрій-кальцій-алюмосилікатного скла третього гідролітичного класу та монтморилоніту Черкаського родовища [14].

Колонки під'єднувались силіконовими трубками через перистальтичний насос до накопичувальних резервуарів, заповнених забрудне-

Таблиця. Хімічний склад проби забрудненої води

pH	$\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Mg}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Na}^+ \text{K}^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{CO}_3^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{HCO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Cl}^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{NO}_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{NO}_2^-$ , мг/дм <sup>3</sup>
7,4	576	209	370,4	0,75	0	402	213	2189	49	0
$\text{U}_{\text{заг}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Ni}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Cu}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Co}_{\text{заг}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Mn}_{\text{заг}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Zn}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Pb}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Cd}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Fe}_{\text{заг}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Твердість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>
4,0	< 0,05	< 0,033	< 0,06	0,104	< 0,01	< 0,19	< 0,013	0,05	46	4007

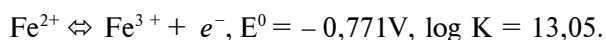
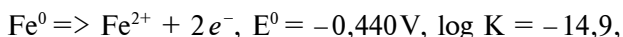
ною водою. Продуктивність насосів встановлювалась 0,05 дм<sup>3</sup>/год. Очищена вода потрапляла в накопичувальний резервуар через гідрозатвор для зняття контакту розчину на виході з колонок з повітрям і, таким чином, уникнення протікання небажаних окисно-відновних процесів.

Концентрація U(VI) у природно забрудненій воді додатково збільшувалась до концентрації 10 мг/дм<sup>3</sup> за допомогою 0,01М розчину UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. У досліджувані розчини для другої і третьої серій експериментів вводилось поживне середовище – ацетат амонію (0,5 г/ дм<sup>3</sup>) та одно- і двоаміщений фосфат калію – фосфатний буфер (0,01М) для підтримання рН 7 та живлення мікроорганізмів. Для створення анаеробних умов підготовлена вода додатково барботувалась азотом протягом чотирьох годин, а у витратному резервуарі простір над розчином заповнювався азотом із спеціального балона. Відбір очищеної води для аналізу на залишковий вміст урану проводився кожну добу. Експеримент тривав 112 діб, після чого колонки було розвантажено і проведено пошаровий аналіз вмісту урану по висоті колонок.

Дослідження процесів очищення води від урану проводилось у статичному режимі. Наважка порошку Fe<sup>0</sup> (0,1 г) струшувалась з водним розчином заданого складу (рН 7, іонна сила розчину 0,01 М NaCl, UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O з концентрацією в межах 50–650 мкмоль/дм<sup>3</sup>) до досягнення сорбційної рівноваги (48 год). Співвідношення об'єму розчину (*V*) до маси сорбенту (*m*) становило 500 (*V/m*).

### Результати і обговорення

Як видно з рис. 2, при контакті порошку заліза Fe<sup>0</sup> з водами, в яких міститься уран, спостерігається зменшення концентрації його в розчині внаслідок протікання сорбційно-відновлювальних процесів. При цьому має місце цілий ряд послідовних і паралельних хімічних реакцій, що включає на перших стадіях окиснення заліза:



Створення в результаті даних процесів відновлювального середовища забезпечує подальше сорбційно-відновлювальне осадження урану з розчинів:

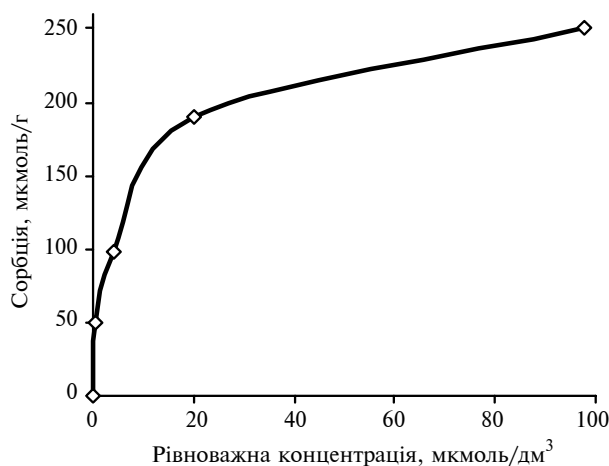
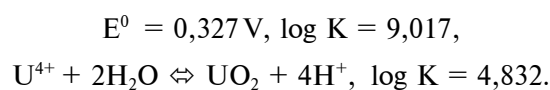
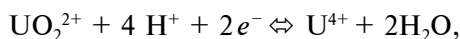


Рис. 2. Ізотерма вилучення U на порошок заліза Fe<sup>0</sup>

Кількість видаленого урану закономірно збільшується з підвищенням його концентрації у вихідному розчині. Механізм видалення його вміщує в себе первинну сорбцію різних його розчинних форм на продуктах корозії залізного порошку – активних гідроксидах заліза з високою питомою поверхнею. Відновлювальне середовище, що створюється при окисненні Fe<sup>0</sup>, зумовлює одночасно перехід U(VI) => U(IV) з виникненням нерозчинних сполук урану типу уранітиту та інших сполук, які можуть утворювати як справжні колоїди, так і псевдоколоїди.

Результати експериментів, проведених у динамічних умовах, наведено на рис. 3.

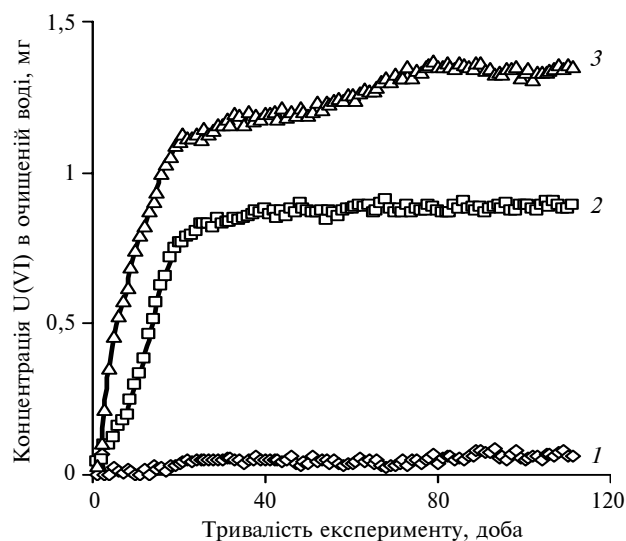


Рис. 3. Зміна концентрації урану в очищеній воді: 1 – I серія; 2 – II серія; 3 – III серія

Аналіз отриманих даних показує, що протягом всього тривалого експерименту застосування неорганічного відновлювача – залізного порошку  $Fe^0$  – давало змогу забезпечити постійне зниження концентрації урану в кінцевому розчині практично до нульового рівня (крива 1).

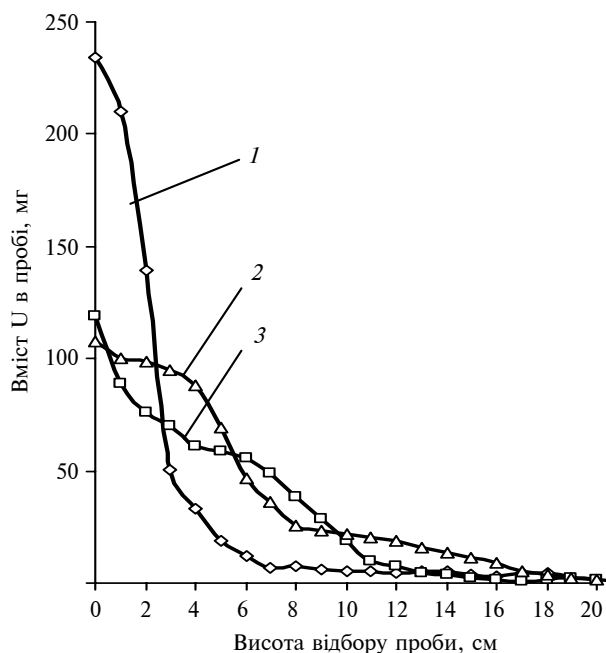


Рис. 4. Пошаровий аналіз вмісту урану в пробах, відібраних при розвантаженні колонок: 1 – I серія; 2 – II серія; 3 – III серія

Використання мікробіологічного відновлення в другій серії експериментів з активним мулом і кварцевим піском як носія сприяло зниженню концентрації урану в кінцевому розчині до рівня, трохи нижчого за  $1 \text{ мг/дм}^3$  (крива 2). Ефективність очищення вихідних розчинів, що була досягнута в третій серії експериментів з активним мулом і високопористим склокристалічним матеріалом як носія була трохи вище  $1 \text{ мг/дм}^3$  в кінцевому розчині (крива 3). Однією з можливих причин меншої ефективності мікробіологічного методу порівняно із застосуванням елементного заліза є його більша чутливість до складу вихідного розчину і, відповідно, до форми існування урану в розчині. Як свідчать дані хімічного аналізу (див. таблицю), для забруднених підземних вод біля хвостосховища уранвмісних відходів переробки

уранових руд у Жовтих Водах характерна підвищена мінералізація з високим вмістом  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ -аніонів. Це зумовлює утворення тривких комплексів з ураном, які є більш стійкими до мікробіологічного відновлення [12, 15].

Результати пошарового аналізу вмісту урану по висоті колонок наведено на рис. 4.

Як свідчать отримані дані, виходячи з того, що тільки незначна частина активного завантаження по висоті реакційних колонок містить у собі уран у значних кількостях, потенційний ресурс як неорганічного, так і мікробіологічного матеріалів є далеко не вичерпаний після більш ніж тримісячного експерименту.

### Висновки

У всіх трьох серіях експерименту спостерігається значне зниження концентрації урану порівняно з вихідною в звичайній природній воді. Це підтверджує ефективність використання сорбційно-відновлювального методу для очищення забруднених підземних вод біля хвостосховища уранвмісних відходів переробки уранових руд у Жовтих Водах. Застосування як активного агента порошку заліза дає змогу досягти практично нульових рівнів урану в очищеній воді. В той же час, застосування мікробіологічного відновлювача – активного мула – хоч і сприяє досягненню десятикратного зниження концентрації урану в кінцевому розчині, але не відповідає сучасним світовим нормативним вимогам до вмісту цього токсиканта в підземних водах. Так, наприклад, у США вміст урану в підземних водах регламентується на рівні  $30 \text{ мкг/дм}^3$ , що є значно нижчим за досягнуті в мікробіологічних дослідах рівні.

\* \* \*

Дослідження виконувались за фінансової підтримки Environmental Protection Agency of USA за проектом УНТЦ № Р-322 від 01.12.2007 “Регіональна оцінка забруднення металами, пов’язаного з гірничодобувною промисловістю, ризиків та інноваційних технологій в Україні та Грузії”.

Очищення стічних вод від різних хімічних сполук – завдання подальших досліджень українських вчених.

Б.Ю. Корнилович, А.П. Яценко, І.А. Ковальчук,  
В.М. Павленко, А.Л. Маковецкий

СОРБЦИОННО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА  
ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Изучены процессы сорбционно-восстановительной очистки загрязненных ураном вод с помощью различных активных агентов. В качестве объекта исследования взяты подземные воды, отобранные из скважин возле хвостохранилищ отходов переработки урановых руд Восточного горно-обогатительного комбината, находящегося рядом с г. Желтые Воды. В качестве активных реагентов использовали активный ил Бортнической станции аэрации и порошок железа  $Fe^0$ . Показано, что использование микробиологического восстановителя – активного ила – хотя и понижает концентрацию урана в очищаемой воде, но не отвечает современным мировым нормативным требованиям.

B.Yu. Kornilovych, A.P. Iatsenko, I.A. Kovalchuk,  
V.M. Pavlenko, O.L. Makovetskyi

SORPTION-REDUCING TREATMENT OF GRO-  
UNDWATER FROM URANIUM COMPOUNDS

The paper considers the processes of sorption-reducing treatment of water polluted with uranium compounds by various active agents. Our research subject is groundwater selected from the hole near the tailing dump of waste of uranium ore processing from the East ore-dressing and processing enterprise situated near Zhovti Vody. To that end, we utilize the activated sludge of Bortnytska aeration station and  $Fe^0$  iron powder as active agents. Specifically, we show that the use of microbiological reducer – activated sludge – decreases ten-fold the concentration of uranium in treated water, but does not satisfy the current international normative requirements for the content of toxicants in groundwater.

1. *Landa E.R.* Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations // *J. Environ. Radioactivity*. – 2004. – 77. – P. 21–27.
2. *Добыча и переработка урановых руд в Украине* / Под ред. А.П. Чернова. – К.: АДЕФ-Україна, 2001. – 238 с.
3. *Kornilovich B., Spasenova L., Makovetskyu A., Tobilko V.* Influence of sewages from the industrial zone of uranium production on the state of the water objects // *Risk Management of Water Supply and Sanitation Systems*, P. Hlavinek et al. (eds.). – Springer Science+Business Media B.V., 2009. – P. 55–64.
4. *Environmental restoration of metals contaminated soils* // Edited by I.K. Iskandar. – Lewis Publishers, Boca Raton, 2001. – 304 p.
5. *Корнилович Б.Ю.* Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии // *Укр. хим. журн.* – 2006. – 72, № 5. – С. 3–10.
6. *Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F.* An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments // *J. Hazard. Mater.* – 2001. – 85. – P. 145–163.
7. *Gusmao A.D., Campos T.M.P., Nobre M.M.M., Vargas E.A.* Laboratory tests for reactive barrier design // *Ibid.* – 2004. – 110. – P. 105–112.
8. *Химия актиноидов. Т. 1* / Пер. с англ. под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. – М., 1991. – 525 с.
9. *Hunter D.B., Bertsch P.M.* *In situ* examination of uranium contaminated soil particles by micro-X-ray absorption and micro-fluorescence spectroscopies // *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* – 1998. – 234, N 1-2. – P. 237–242.
10. *Duff M.C., Morris D.E., Hunter D.B., Bertsch P.M.* Spectroscopic characterization of uranium in evaporation basin sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 2000. – 64, N 9. – P.1535–1550.
11. *Tokunaga T.K., Wan J., Pena J., Sutton S.R., Newville M.* Hexavalent uranium diffusion into soils from concentrated acidic and alkaline solutions // *Environ. Sci. & Technol.* – 2004. – 38, N 11. – P. 3056–3062.
12. *Yi Z.J., Tan K.X., Tan A.L., Yu Z.X., Wang S.Q.* Influence of environmental factors on reductive bioprecipitation of uranium by sulfate reducing bacteria // *Internat. Biodeterioration & Biodegradation.* – 2007. – 60. – P. 258–266.
13. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
14. *Яценко А.П., Корнілович Б.Ю., Маковецкий О.Л., Завгородній В.А.* Колоїдно-хімічні властивості дисперсій на основі шаруватих силікатів для отримання вископоруватих склокерамічних матеріалів // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 6. – С. 139–143.
15. *Bernhard G., Geipel G., Reich T. et al.* Uranyl (VI) carbonate complex formation: validation of the  $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  species // *Radiochim. Acta.* – 2001. – 89. – P. 511–518.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
26 травня 2010 року