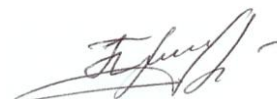


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ім. Ф. Д. ОВЧАРЕНКА

**ПЕРЛОВА НАТАЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА**



УДК 544.77:544.723:546.791.6:544.726 (043.3)

**СОРБЦІЯ СПОЛУК УРАНУ(VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ  
СИНТЕТИЧНИМИ ІОНТАМИ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ-2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова МОН України.

*Науковий керівник:* доктор хімічних наук, професор  
**Саконова Валентина Федорівна,**  
Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова МОН України,  
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

*Офіційні опоненти:* доктор хімічних наук, професор  
**Ковзун Ігор Григорович,**  
Інститут біоколоїдної хімії  
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу фізико-хімічної геомеханіки

кандидат хімічних наук,  
**Ковальчук Ірина Андріївна,**  
Інститут сорбції та проблем ендоекології  
НАН України, старший науковий співробітник  
відділу екологічної хімії

Захист дисертації відбудеться « 3 » жовтня 2017 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 409.

Автореферат розісланий « 30 » серпня 2017 р.

В.о. вченого секретаря  
Спеціалізованої вченої ради  
Д 26.209.01, д.х.н.



А. К. Трохимчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Значний попит на уран та його сполуки у зв'язку з їх широким застосуванням в атомній енергетиці зумовлює необхідність видобування та переробки урановмісних корисних копалин, які в значних кількостях містяться в родовищах України. Закон України «Про видобування і переробку уранових руд» передбачає забезпечення очистки шахтних вод відповідних підприємств від сполук урану(VI). Отже, актуальною задачею є пошук ефективних і доступних методів вилучення урану(VI) з розбавлених водних розчинів, розв'язання якої дозволить запобігти викидам у відкриті водойми токсичних сполук урану(VI), а також рекуперувати уран, що міститься в шахтних і технологічних водах. Сорбційний метод є одним з найефективніших для вирішення цієї задачі.

Аналіз досліджень, наведених у літературі, свідчить про те, що питання сорбційного вилучення урану(VI) з водних розчинів може бути вирішене шляхом цілеспрямованого вибору сорбентів на основі їх колоїдно-хімічних властивостей. Для широкого впровадження сорбції у практику очищення урановмісних розчинів необхідно експериментально підтверджене обґрунтування вибору ефективних сорбентів нового покоління, умов їх регенерації та отримання урановмісних концентратів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота є складовою частиною та логічним продовженням досліджень, які проводяться на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, та виконувалась у відповідності з координаційними планами Міністерства освіти і науки України за темою: «Розробка теоретичних основ і оптимізація колоїдно-хімічних методів концентрування токсичних і цінних компонентів розчинів» (2012-2016 р. р. № держреєстрації 0112U004414).

**Мета і завдання дослідження.** *Мета* дисертаційної роботи – встановити колоїдно-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук урану(VI) з розбавлених водних розчинів, в тому числі, багатокомпонентних, синтетичними іонами різної природи – неорганічними (цирконій-кремнеземними), органо-неорганічними та органічними (ФІБАН).

Для досягнення цієї мети слід було вирішити такі *завдання*:

- 1) встановити взаємозв'язок між ефективністю сорбції урану дослідженими іонами та їх колоїдно-хімічними характеристиками (питомою поверхнею, сумарним об'ємом та діаметром пор, дисперсністю та ін.), природою і складом;
- 2) визначити вплив основних параметрів сорбції (витрати сорбенту, часу сорбції, рН розчинів, температури) на ефективність вилучення урану(VI) дослідженими іонами з розчинів різного складу;
- 3) провести обробку експериментально одержаних кінетичних даних з використанням моделей дифузійної та хімічної кінетики;
- 4) вивчити сорбцію урану(VI) в рівноважних умовах експериментальним шляхом та шляхом моделювання сорбційними рівняннями Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича;
- 5) визначити умови десорбції урану(VI) з поверхні сорбентів з метою концентрування урановмісних розчинів та повторного використання сорбентів;
- 6) запропонувати механізм сорбції урану(VI) дослідженими іонами.

**Об'єкт дослідження:** процес сорбційного вилучення сполук урану(VI) з розбавлених водних розчинів.

**Предмет дослідження:** колоїдно-хімічні закономірності сорбційного вилучення урану(VI) з розбавлених водних розчинів синтетичними іонами різної природи – неорганічними (цирконій-кремнеземними), органо-неорганічними та органічними (ФІБАН).

**Методи дослідження.** Експериментальні: сорбційний – для дослідження сорбції урану в статичних умовах; мікроелектрофорез – для вимірювання електрокінетичного потенціалу частинок цирконій-кремнеземних (*Zr, Si*) сорбентів; оптична мікроскопія – для визначення розміру частинок сорбентів; сорбція-десорбція азоту – для визначення питомої поверхні та поруватості *Zr, Si* сорбентів; еталонна контактна порометрія – для визначення пористої структури полімерної матриці органо-неорганічних іонітів; рентгенфлуоресцентний метод – для визначення вмісту Zr і P в органо-неорганічних іонітах; ЯМР <sup>31</sup>P спектроскопія – для визначення вмісту фосфат- та дигідрофосфат-груп у складі органо-неорганічних іонітів; ТЕМ – для вивчення морфології органо-неорганічних іонітів; ІЧ спектроскопія – для вивчення органо-неорганічних сорбентів до та після сорбції урану(VI); іонометрія – для визначення і регулювання значень рН розчинів сорбатів; фотоелектроколориметрія – для визначення концентрацій U(VI) та Fe(III). Теоретичні: термодинамічний – для розрахунку термодинамічних параметрів сорбції урану(VI) дослідженими сорбентами; кінетичний – для розрахунку констант швидкості сорбції, енергії активації сорбції та моделювання процесу сорбції (з використанням моделей дифузійної та хімічної кінетики).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше на підставі встановлених колоїдно-хімічних закономірностей сорбції

- доведено доцільність застосування синтетичних іонітів – *Zr, Si*, органо-неорганічних (сульфокатіоніт, модифікований цирконій гідрофосфатом), волокнистих (ФІБАН) для вилучення урану(VI) з водних розчинів;

- визначено взаємозв'язок між колоїдно-хімічними характеристиками, складом сорбентів та ефективністю сорбції ними урану(VI), що дозволило навести рекомендації щодо вибору найбільш ефективних сорбентів урану;

- визначено раціональні умови здійснення сорбції, за яких досягалася залишкова концентрація урану, що не перевищувала ГДК для водойм господарсько-побутового призначення (0,26 мг/дм<sup>3</sup>);

- всебічно проаналізовано кінетичні закономірності сорбції урану дослідженими іонами з використанням дифузійних та кінетичних (псевдопершого та псевдодругого порядків) моделей, а також шляхом розрахунків енергії активації процесу, що дозволило зробити висновки щодо механізму сорбції урану(VI);

- здійснено комбінований експериментально-модельний аналіз ізотерм сорбції урану дослідженими сорбентами, який дозволив виявити, що сорбційні рівняння Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича краще за рівняння Генрі та Ленгмюра описують експериментальні ізотерми сорбції урану; розраховано константи сорбційних рівнянь та термодинамічні параметри сорбції, що дало змогу довести перспективність використання вивчених сорбентів для вилучення урану з розчинів;

- знайдено шляхи регенерації досліджених сорбентів, за яких можливе їх багаторазове використання (10 циклів сорбції-десорбції);
- запропоновано механізм сорбції урану з урахуванням колоїдно-хімічних властивостей та природи поверхні сорбентів, складу розчинів сорбатів з використанням термодинамічного, кінетичного, електрофоретичного, ІЧ спектроскопічного методів та результатів вивчення десорбції урану, в тому числі, селективної;
- визначено раціональні умови вилучення урану(VI) дослідженими сорбентами з багатоконпонентних модельних розчинів, що імітували шахтні та технологічні води, що дало змогу реалізувати комплексне очищення модельних розчинів від урану та супутніх іонів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані результати доповнюють відомі наукові знання щодо вилучення урану з розбавлених водних розчинів, зокрема, стічних вод та технологічних розчинів, і можуть бути рекомендовані підприємствам урановидобувної та уранопереробної промисловості для вдосконалення технологій вилучення урану. Запропоновані в роботі нові ефективні сорбенти урану(VI) розширюють можливості використання сорбційного методу в практиці концентрування розчинів урану та очистки вод, що містять уран.

Розроблено способи вилучення урану(VI) з карбонатних, нітратних і хлоридних розчинів, які захищено 2 патентами України на корисні моделі.

Результати роботи представляють практичний інтерес для реалізації сорбційного методу очистки технологічних розчинів та стічних вод. Результати роботи були використані для інтенсифікації процесу сорбційного очищення стічних вод ПАТ «Гідросила МЗТГ» (м. Мелітополь) від іонів важких металів, а також можуть бути використані при проектуванні очисних споруд ТДВ «ІНТЕРХІМ» (м. Одеса). Результати роботи використовуються на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова в наукових дослідженнях і навчальному процесі (деякі розділи роботи впроваджено в курс «Хімія навколишнього середовища (водний басейн)»).

**Особистий внесок здобувача** полягає в пошуку, обробці та систематизації літературних джерел, плануванні та виконанні експериментальних досліджень, математичній обробці та інтерпретації отриманих даних, написанні дисертаційної роботи. Вибір наукової теми, постановка завдань дослідження, узагальнення результатів та формулювання висновків проводилися спільно з науковим керівником роботи, д.х.н., проф. В. Ф. Сазоною. Постановка окремих завдань, планування експерименту та обговорення отриманих результатів здійснювалися у співавторстві з д.х.н., пров.н.с. Ю. С. Дзязько (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України) та к.х.н., доц. О. В. Перловою (ОНУ імені І. І. Мечникова), к.х.н., ст.н.с. О. П. Полікарповим (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі). Цирконій-кремнеземні сорбенти були синтезовані к.х.н., ст.н.с. Н. А. Ярошенко (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України), органо-неорганічні іоніти – к.х.н. О. В. Пальчиком (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України). Дослідження органо-неорганічних сорбентів методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  були проведені за сприяння к.х.н., ст.н.с. В. В. Трачевського (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), методом еталонної контактної порометрії – за сприяння д.х.н., ст.н.с. Ю. М. Вольфовича та к.т.н., В. Є. Сосенкіна (Інститут фізичної хімії та електрохімії ім. О. Н. Фрумкіна РАН); методом трансмісійної електрон-

ної мікроскопії – за сприяння к.б.н. М. М. Щербатюк (Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України).

Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на всіх етапах роботи.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи були представлені на Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2009» (Харків, 2009), III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2009), XIX Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (Волгоград, 2011), Всеукраїнських конференціях з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2013, 2016), II Українсько-Польській науковій конференції «Membrane and Sorption processes and technologies» (Київ, 2015), XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпропетровськ, 2015), Міжнародній конференції «Desalination for the Environment: Clean Water and Energy» (Рим, 2016), Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2016 (Львів, 2016), IX Міжнародному водно-хімічному форумі (Мінськ, 2016), Українсько-турецькому семінарі “Environmental Protection: from Sorbents to Membranes” (Київ, 2016).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладено у 8 статтях у фахових наукових журналах, 11 тезах доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях. Отримано 2 патенти України на корисну модель.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертація містить вступ, анотацію, 5 розділів, висновки, список використаних джерел (210 найменувань) і додатки. Роботу викладено на 164 сторінках тексту, з яких повністю зайнято таблицями 2 сторінки, проілюстровано 41 таблицею і 33 рисунками.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, охарактеризовано матеріали і методи дослідження, відображено наукову новизну роботи, її практичну значимість.

У **першому розділі** наведено критичний аналіз літературних відомостей щодо використання сорбентів різної природи для вилучення урану(VI) з водних розчинів, дослідження кінетики та рівноваги сорбції. Показано, що в галузі сорбційного вилучення урану залишаються не вирішеними багато важливих питань, зокрема, за якими критеріями слід обирати сорбенти для вилучення урану з розчинів конкретного складу; які моделі треба використовувати для коректного опису кінетики та ізотерм сорбції; які механізми лежать в основі сорбції урану сорбентами різних типів. На основі проведеного аналізу літературних даних сформульовані завдання дослідження, розв'язання яких спрямоване на досягнення поставленої мети роботи.

У **другому розділі** наведена характеристика матеріалів, що використовуються в роботі, методів та методик проведення експерименту. Сорбатами були сполуки урану(VI), присутні в  $(0,1-10,0) \cdot 10^{-4}$  М розчинах ураніл ацетату з додаванням  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> одного з реагентів: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або NaHCO<sub>3</sub>. При цьому утворювались розчини з рН 1,8-2,5 (кислі розчини) та 7,9-8,2 (карбонатні розчини). З літератури відомо, що з подібними розчинами доводиться стикатися в практиці очищення

технологічних розчинів, рудничних і стічних вод підприємств урановидобувної промисловості після сірчанокиислого або содового вилуговування уранових руд, після солянокислого чи азотнокиислого розкриття нетрадиційних урановмісних ресурсів (монацитів, фосфоритів, руд кольорових металів тощо), а також при очищенні уранових концентратів. В окремих дослідках сорбцію урану(VI) проводили з ферумвмісних комбінованих розчинів та з модельних розчинів, що імітували карбонатні шахтні води або технологічні розчини, які утворювалися при сірчанокислий обробці «бідних» уранових руд.

В якості сорбентів використовували: **а)** *Zr, Si* зразки, синтезовані в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України методом темплатного синтезу; **б)** органо-неорганічні іоніти, одержані в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України шляхом модифікації сульфокатіоніту *Dowex HCR-S* в *H*-формі цирконій гідрофосфатом (*ГФЦ*); зразки відрізнялися умовами синтезу (табл. 1); **в)** волокнисті іоніти *ФІБАН* з питомою поверхнею 0,3 м<sup>2</sup>/г та діаметром волокон 20-40 мкм, розроблені в Інституті фізико-органічної хімії НАН Білорусі: сульфокатіоніт *ФІБАН К-1* в *H*-формі та аніоніт *ФІБАН А-6* з сильно- і слабкоосновними функціональними групами. Більшість досліджених сорбентів містили в своєму складі сполуки цирконію, які володіють низкою переваг, наприклад, мають високу спорідненість до урану, надають сорбентам підвищену механічну міцність та хімічну стійкість, утворюють додаткові сорбційні центри.

**Таблиця 1** – Умови синтезу органо-неорганічних сорбентів

Сорбент	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>		Кратність модифікування
	ZrOCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
<i>ГФЦ</i>	1	1	–
<i>КС-0</i>	–	–	–
<i>КС-1</i>	1	1	1
<i>КС-2*</i>	1	1	1
<i>КС-3</i>	1	1	7
<i>КС-4</i>	1	0,01	1
<i>КС-5</i>	1	0,1	1
<i>КС-6**</i>	1	1	1
<i>КС-7</i>	0,01	1	1
<i>КС-8</i>	0,1	1	1
<i>КС-9</i>	0,3	1	1

\*Перед осадженням *ГФЦ* не видаляли ZrOCl<sub>2</sub>

\*\*Зразок відрізнявся обробкою полімерної матриці перед модифікуванням

лів у розчині, відповідно, до сорбції, після сорбції чи десорбції, у стані рівноваги, моль/дм<sup>3</sup>; *V* – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>; *m* – наважка сорбенту, г.

Питому поверхню *Zr, Si* сорбентів знаходили за сорбцією-десорбцією азоту (*Quantachrome Autosorb*), їх ізоелектричну точку та  $\zeta$ -потенціал після сорбції ура-

Сорбцію урану(VI) вивчали в статичних умовах протягом 1 хв-7 діб при 10-40<sup>0</sup>С і витраті сорбентів 0,1-10,0 г/дм<sup>3</sup> (співвідношення твердої і рідкої фаз від 1:10000 до 1:100). Після проведення сорбції тверду і рідку фази розділяли, після чого фотометричним методом з арсеназо III визначали вміст U(VI) в розчині, а з сульфосаліциловою кислотою – вміст Fe(III). Десорбцію урану(VI) з *U*-форми сорбентів проводили в статичному режимі протягом 15-480 хв 1М розчинами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaOH та H<sub>2</sub>O. Про ефективність сорбції судили за ступенем сорбції

$S = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$ , % і питомою сорбцією  $A = (C_0 - C_p) \cdot V / m$ , моль/г; про ефективність десорбції – за ступенем десорбції  $S_{dec} = C_{dec} \cdot 100 / (C_0 - C)$ , %, де  $C_0$ ,  $C$ ,  $C_{dec}$ ,  $C_p$  – концентрації металів

ну(VI) - мікроелектрофоретично. Радіус частинок сорбентів визначали мікроскопічно (Sigeta MB-508). Поруvalu структуру органічної складової орґано-неорґанічних іонітів досліджували методом еталонної контактної порометрії; вміст Zr і P - рентґенфлуоресцентним методом (X-Supreme8000 XRF); ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектри записували на спектрометрі Avance 400; значення хімічних зсувів визначали відносно 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; морфологію досліджували методом TEM (JEOL JEM 1230); ІЧ спектри сорбентів до і після сорбції урану(VI) отримували в таблетках з KBr (Spectrum BX FT-IR).

Для отримання достовірних результатів досліди повторювали 5-6 разів. Похибка результатів вимірювань при коефіцієнті надійності 0,95 складала 2-5%.

**Третій розділ** присвячений вивченню колоїдно-хімічних характеристик Zr, Si та орґано-неорґанічних сорбентів. Визначено (табл. 2), що зразки Zr, Si сорбентів мають високорозвинену поверхню, є мікрогетерогенними полідисперсними системами. Ізотерми сорбції-десорбції азоту зразками Zr, Si -1 та Zr, Si -9 (рис. 1) відносяться до IV типу ізотерм фізичної сорбції, характерних для мезопористих сорбентів.

**Таблиця 2** – Склад та колоїдно-хімічні характеристики Zr, Si сорбентів

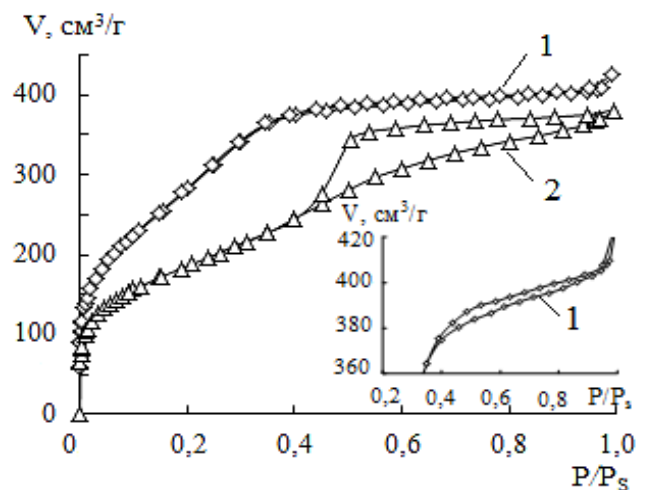
Сорбент	ПАР-темплат	Вміст $\text{ZrO}_2$ , %	$S_{\text{num}}$ , $\text{M}^2/\text{Г}$	$r$ , мкм
Zr, Si-1	$\text{C}_{14}\text{PyCl}$	24	1300	2÷76
Zr, Si-2	$\text{C}_{10}\text{PyCl}$	29	1100	2÷80
Zr, Si-3	$\text{C}_{16}\text{PyCl}$	29	1070	2÷88
Zr, Si-4	$\text{C}_8\text{PyCl}$	29	1020	1÷56
Zr, Si-5	$\text{C}_{18}\text{PyBr}$	29	1000	4÷80
Zr, Si-6	$\text{C}_{14}\text{PyCl}$	29	990	1÷40
Zr, Si-7	$\text{C}_{16}\text{PyCl}$	29	940	4÷64
Zr, Si-8	$\text{C}_{16}\text{PyCl}$ , $\text{EAC}_{10}$	37	900	1÷36
Zr, Si-9	$\text{C}_{16}\text{PyCl}$ , $\text{EAC}_{10}$	37	750	2÷52
Zr, Si-10	$\text{C}_{16}\text{PyCl}$ , $\text{EAC}_{10}$	37	700	2÷99

\* $\text{C}_n\text{PyHal}$  – алкілпіридиній галогеніди;  
 $\text{EAC}_n$  – етаноламіди карбонових кислот

Петля сорбційного гістерезису за класифікацією IUPAC на ізотермі зразка Zr, Si -1 має форму Н4 (щілиноподібні пори), а зразка Zr, Si -9 – форму Н2 (пляшкоподібні пори). Діаметр пор збільшується від 2,6 (Zr, Si -1) до 3,4 нм (Zr, Si -9), а сумарний об'єм пор, відповідно – від 0,63 до 0,90  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Ізоелектрична точка Zr, Si сорбентів лежить в інтервалі рН 3,0-3,5.

В орґано-неорґанічних сорбентах домінують мезопори радіусом до 3 нм. Фаза іоніту містить поодинокі частинки ГФЦ, їх агрегати та агломерати (рис. 2, табл. 3). Найбільшим вмістом ГФЦ характеризується сорбент КС-2, що містить великі пори ( $\log r = 3,5$  [нм]), в які полегшується доступ  $\text{HPO}_4^{2-}$ -іонів при фосфатуванні.

ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектри (рис. 2) орґано-неорґанічних іонітів містять 2 сигнали: при  $\approx -17$  ppm ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) та при  $\approx -37$  ppm ( $(-\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$ ).



**Рисунок 1** – Ізотерми сорбції-десорбції азоту зразками Zr, Si-1 (1) та Zr, Si-9 (2).



Таблиця 3 – Характеристики вихідних і органо – неорганічних сорбентів

Сорбент	Розмір частинок		Вміст ГФЦ, %	Мольне співвідношення		$d \cdot 10^3$ , м	$S_{\text{тот.}}$ , М <sup>2</sup> /Г
	Агрего- ваних, нм	Неагрего- ваних, нм		Zr : P	-ОРО <sub>3</sub> Н <sub>2</sub> : (-О) <sub>2</sub> РО <sub>2</sub> Н		
ГФЦ	—	—	100	1 : 1,44	1,05:1	0,75	—
КС-0	—	—	0	—	—	0,53	294
КС-1	200-300	≈50	10	1 : 0,30	1 : 1,50	0,63	311
КС-2	200	≈20	50	1 : 0,43	1 : 1,20	0,88	261
КС-3	300	≈80	15	1 : 0,25	1 : 0,85	0,64	280

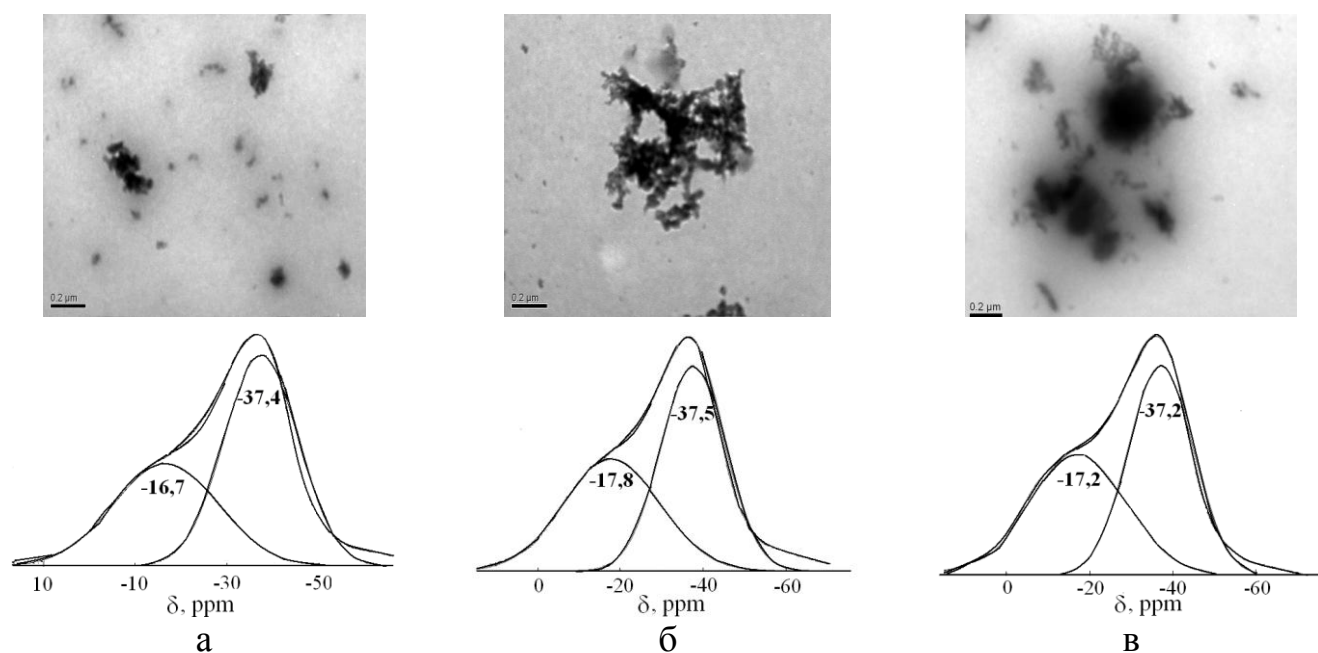


Рисунок 2 – ТЕМ зображення частинок ГФЦ, інкорпорованих у катіоніт, та ЯМР <sup>31</sup>P спектри сорбентів КС-1 (а), КС-2 (б) та КС-3 (в).

Відношення площ сигналів ЯМР <sup>31</sup>P спектрів свідчить, що зразки КС-1 і КС-2 містять переважно гідрофосфат-, а зразок КС-3 – дигідрофосфат-іони (табл. 3).

**Четвертий розділ** присвячений встановленню закономірностей сорбції урану(VI) з розчинів, що містили  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> урану(VI) з використанням Zr, Si, органо-неорганічних та волокнистих іонітів ФІБАН, знаходженню раціональних умов проведення сорбції та десорбції урану, вивченню механізму сорбції.

**Вплив складу сорбентів та основних параметрів сорбції на ефективність вилучення урану(VI).** Вплив складу Zr, Si сорбентів на їх сорбційні властивості по відношенню до урану(VI). Максимальний ступінь сорбції урану(VI) з сульфатних розчинів з рН 2 (45-48%) знайдений для сорбентів з питомою поверхнею 700-750 м<sup>2</sup>/г та найбільшим вмістом ZrO<sub>2</sub> 37%, а з карбонатних розчинів з рН 8 (56-65%) - для сорбентів з питомою поверхнею 900-1070 м<sup>2</sup>/г та вмістом ZrO<sub>2</sub> 29%.

Отже, необхідною є інтенсифікація сорбційного процесу. З цією метою було вивчено вплив витрати сорбентів, вплив рН розчинів сорбатів та інших чинників на ефективність вилучення урану(VI) для встановлення раціональних умов сорбції (табл. 4), за яких уран вилучається з розчинів практично повністю і досягається за-

лишкова концентрація урану, що не перевищує ГДК для водойм господарсько-побутового призначення (0,26 мг/дм<sup>3</sup>).

**Таблиця 4** – Раціональні умови сорбції урану(VI) дослідженими сорбентами

Сорбент	Середовище	pH	Витрата сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	T, К	Час сорбції, хв
Цирконій-кремнеземні	Сульфатне	6-8	0,4	313	240
	Початково карбонатне	4			120
Органо-неорганічні	Хлоридне	3; 8	2	290	60-80
				313	40
ФІБАН К-1	Хлоридне	2	1	290	15
	Нітратне				15
ФІБАН А-6	Сульфатне	2	8	290	15
	Карбонатне	8	2		10

Вплив концентрації аніона фонового електроліту. На прикладі вилучення сполук урану *Zr, Si* сорбентами з карбонатних розчинів з pH 8 показано, що при збільшенні концентрації карбонат-іонів від 0,01 до 0,20 моль/дм<sup>3</sup> ступінь сорбції урану зменшується від 45% до 2%, оскільки проведені розрахунки показали, що при цьому зростає вміст (від 7% до 95%) трикарбонатних комплексів уранілу, сорбція яких цирконій-кремнеземними сорбентами ускладнена.

**Кінетика процесів сорбції.** Для встановлення механізму сорбції і стадій, що лімітують її швидкість, використовували моделі зовнішньої дифузії  $\ln(1-F) = -\beta \cdot t$ , внутрішньої дифузії Бойда, Адамсона і Майєрса  $\ln(1-F) = \ln(6/\pi^2) - B \cdot t$ , а також моделі псевдопершого  $\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot t$  і псевдодругого  $t/A = 1/(k_2 \cdot A_p^2) + t/A_p$  порядків (де  $t$  – час;  $F$  – ступінь досягнення рівноваги в системі;  $A$  і  $A_p$  – кількість сорбованої речовини в момент часу  $t$  і в стані рівноваги;  $\beta$  і  $B$  – константи швидкості зовнішньої та внутрішньої дифузії;  $D$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії,  $D = B \cdot r/\pi^2$ ;  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків).

З кінетичної точки зору для вилучення урану(VI) з розчинів найбільш доцільно використовувати волокнисті іоніти ФІБАН (табл. 5), для яких спостерігається найменший час встановлення сорбційної рівноваги ( $t_p$ ) та найбільші значення констант швидкості зовнішньої і внутрішньої дифузії.

За кінетичними характеристиками органо-неорганічні катіоніти перевершують вихідні органічну (зразок *КС-0*) і неорганічну (*ГФЦ*) складові. Для максимально швидкого вилучення урану(VI) із розчинів найдоцільніше використовувати зразки органо-неорганічних катіонітів *КС-7–КС-9*, отримані шляхом одноразової модифікації органічного іоніту *ГФЦ*, осадженим в умовах надлишку  $H_3PO_4$  (табл. 1, 5).

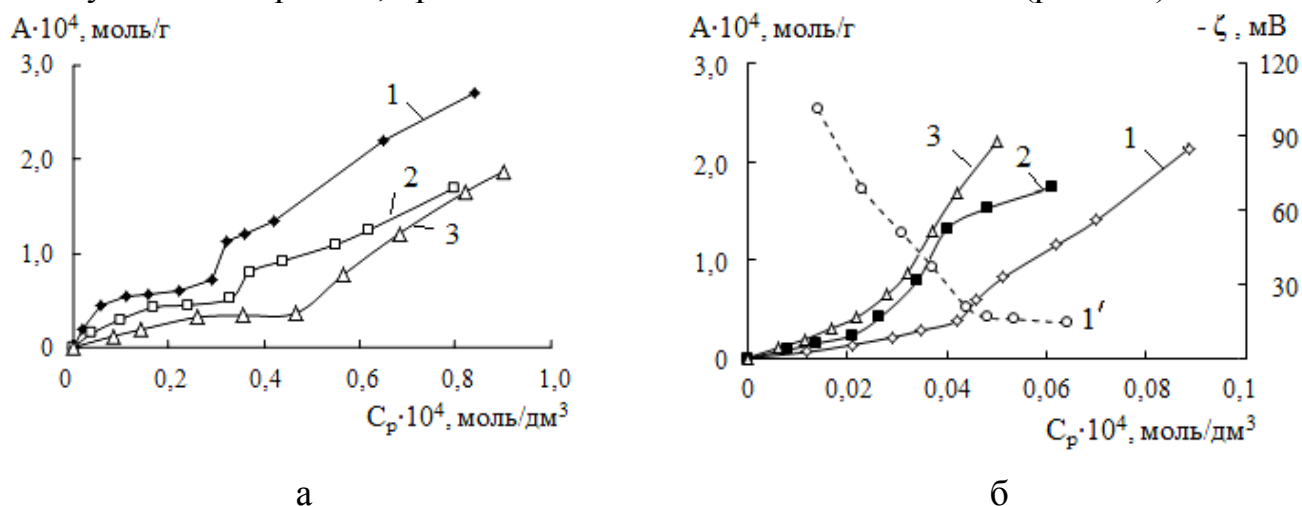
Сорбція урану протікає в змішано-дифузійному режимі (табл. 5), що підтверджено вивченням кінетики сорбції методом «кінетичної пам'яті». Отримані значення уявної енергії активації сорбції ( $E_a$ ) свідчать, що сорбція урану *Zr, Si* сорбентами протікає переважно в дифузійній області, а органо-неорганічними – в перехідній.

Таблиця 5 – Кінетичні характеристики сорбції урану (VI)

Сорбент	Середовище	pH	$t_p$ , хв	$\beta \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$B \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	$D \cdot 10^{14}$ , $m^2/c$	$E_a$ , кДж/моль
<i>Zr, Si-1</i>	Сульфатне	2	270	0,3	0,8	0,03	27,4
	Карбонатне	8	240	0,2	1,6	0,07	47,9
<i>Zr, Si-9</i>	Сульфатне	2	300	0,4	4,1	0,13	34,2
	Карбонатне	8	300	0,6	3,6	0,11	19,6
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	120	3,0	5,4	$3,96 \cdot 10^2$	52,7
<i>КС-1</i>			100	5,2	4,5	$4,53 \cdot 10^2$	62,3
<i>КС-3</i>			140	3,2	2,8	$2,94 \cdot 10^2$	68,3
<i>КС-4</i>			120	5,2	5,1	$8,24 \cdot 10^2$	-
<i>КС-9</i>			60	12,0	13,0	$1,35 \cdot 10^3$	44,9
<i>ФІБАН К-1</i>			Хлоридне	2	10	88,0	39,0
	Нітратне	10	172,0		29,0	11,90	-
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне	8	15	59,0	21,0	2,10	-
	Карбонатне		10	192,0	33,0	3,30	-

Кінетика сорбції урану(VI) вихідними катіонітами (*КС-0* та *ГФЦ*) і зразками *КС-1–КС-6* підпорядковується моделі псевдопершого порядку, а зразками *КС-7–КС-9* та волокнистими іонітами *ФІБАН* – моделі псевдодругого порядку.

**Рівновага процесів сорбції.** Ізотерми сорбції урану дослідженими сорбентами з розчинів з початковими значеннями рН відносяться до L-типу за класифікацією Джайлса (рис. 3 а, 4). Одержані ізотерми характеризуються наявністю плато, мають ступінчастий вигляд, що свідчить, ймовірно, про зміну орієнтації сорбату в поверхневому шарі. Сорбція урану *Zr, Si* сорбентами з розчинів з оптимальними рН (табл. 4) описується ізотермами, прямолінійними на початковій ділянці (рис. 3 б).



**Рисунок 3** – Ізотерми сорбції урану(VI) з початково карбонатних розчинів зразком *i-Zr, Si-5*; залежність  $\zeta$ -потенціалу частинок *U*-форми сорбенту від  $C_p$  сорбату (1'). Температура, К: 293 (1), 303 (2), 313 (3). Значення рН розчинів: 8 (а), 4 (б).

Цій ділянці ізотерм відповідає різке зниження  $\zeta$ -потенціалу частинок сорбенту після сорбції урану (*U*-форма сорбенту). Вірогідно, початкова ділянка ізотерм відповідає сорбції урану за рахунок електростатичної взаємодії сорбату з сорбентом.

При подальшому збільшенні рівноважної концентрації урану, при практично сталому значенні  $\zeta$ -потенціалу частинок  $U$ -форми сорбенту, на ізотермах спостерігається зростання питомої сорбції. Очевидно, це пов'язано зі зміною стану поверхні сорбенту та механізму сорбції. При збільшенні температури сорбція урану  $Zr, Si$  сорбентами з розчинів з початковими рН зменшується, а  $Zr, Si$  сорбентами з розчинів з оптимальними рН та органо-неорганічними іонітами – збільшується. Це вказує на різний характер сорбції урану – переважно фізичний в першому випадку і переважно хімічний – в другому.

Для опису експериментальних ізотерм сорбції урану було обрано деякі сорбційні рівняння: Генрі  $A = K_2 \cdot C_p$ , Ленгмюра  $C_p / A = 1 / (A_\infty \cdot K_L) + C_p / A_\infty$ , Фрейндліха  $lgA = lgK_F + (1/n) \cdot lgC_p$  та Дубініна-Радушкевича  $lnA = lnA_\infty - \varepsilon^2 / E^2$  (де  $K_F$  – константа Генрі;  $K_L$  – константа сорбційної рівноваги Ленгмюра;  $K_F$  та  $1/n$  – константи ізотерми Фрейндліха;  $E$  – характеристична енергія сорбції;  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$  – сорбційний потенціал).

Знайдено концентраційні межі використання сорбційних рівнянь для опису ізотерм сорбції урану, розраховано константи цих рівнянь та термодинамічні параметри сорбції (табл. 6). Ізотерми L-типу в області заповнення моношару описуються рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха. Усі одержані ізотерми описуються рівнянням Дубініна-Радушкевича (табл. 6, рис. 5) в найширшому інтервалі рівноважних концентрацій урану, хоча з дещо нижчими коефіцієнтами лінійної кореляції ( $R^2$ ).

**Таблиця 6** – Константи сорбційних рівнянь Дубініна-Радушкевича (Д-Р) і Ленгмюра; термодинамічні параметри сорбції

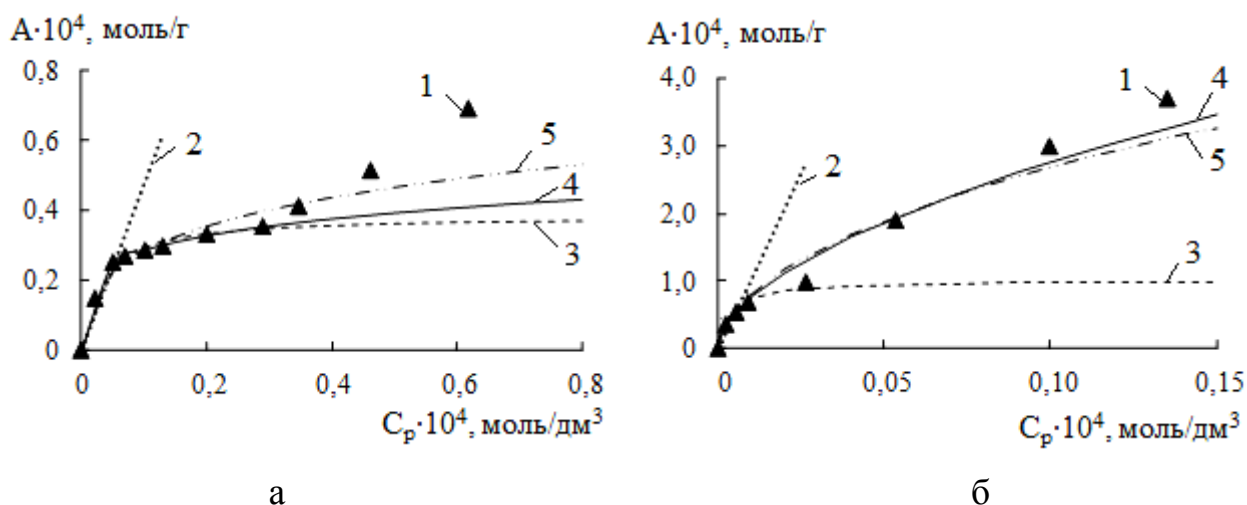
Сорбент	Середовище	рН	Рівняння Д-Р		Рівняння Ленгмюра		$-\Delta G_{сорб.}^0$	$\Delta H_{сорб.}^0$	$\Delta S_{сорб.}^0$ Дж / моль · К
			$E$ , кДж / моль	$R^2$	$K_L \cdot 10^{-6}$ , дм <sup>3</sup> / моль	$R^2$			
			кДж/моль						
<i>Zr, Si-5</i>	Сульфатне	2	9,6	0,93	1,1	0,99	33,9	-44,3	-35,5
		7	7,3	0,98	Не описується рівнянням Ленгмюра				
	Карбонатне	4	8,6	0,97	Не описується рівнянням Ленгмюра				
		8	14,0	0,91	6,5	0,98	38,2	-67,8	-101,0
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	13,1	0,97	0,9	0,99	32,9	56,8	311,5
<i>КС-1</i>			18,7	0,99	3,9	0,99	36,4	69,0	366,0
<i>КС-3</i>			13,1	0,97	1,1	0,99	33,2	53,4	300,7
<i>КС-8</i>			11,7	0,98	0,1	0,98	27,8	65,9	325,3
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	2	17,6	0,98	3,8	0,97	36,9	-	-
	Нітратне		17,0	0,98	6,8	0,98	38,3	-	-
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне	2	20,3	0,96	17,9	0,99	40,7	-	-
	Карбонатне		8	16,9	0,94	144,0	0,98	45,8	-

Значення характеристичної енергії сорбції (табл. 6) для більшості систем лежать в межах 8-16 кДж/моль, що свідчить про значний внесок іонного обміну в механізм



сорбції. Значення вільної енергії сорбції вказують на доцільність використання вивчених іонітів для вилучення урану(VI) з розчинів.

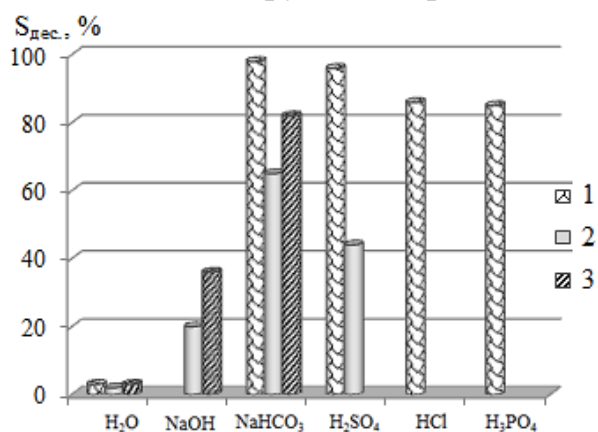
Графічно підтверджено (рис. 4), що експериментальні ізотерми сорбції описуються рівняннями Фрейндліха і Дубініна-Радускевича на більш протяжних ділянках, ніж рівняннями Генрі і Ленгмюра.



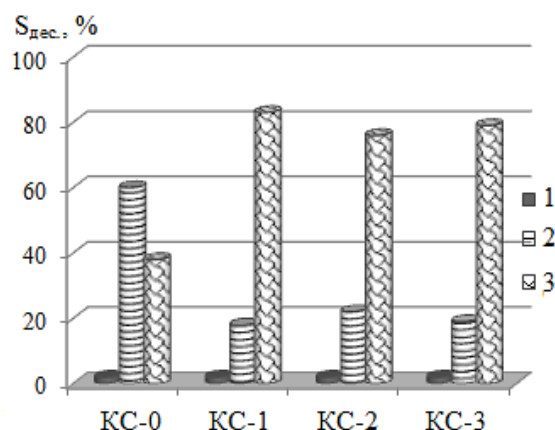
**Рисунок 4** – Співвіднесення експериментальних (1) ізотерм сорбції урану з хлоридних (а) і карбонатних (б) розчинів іонітами *ФІБАН К-1* (а) і *ФІБАН А-6* (б) з теоретичними, розрахованими за моделями Генрі (2), Ленгмюра (3), Фрейндліха (4) і Д-Р (5).

Відхилення від моделей Генрі та Ленгмюра може бути результатом енергетичної неоднорідності поверхні сорбентів.

**Регенерація і повторне використання сорбентів.** Показано (рис. 5, 6), що для десорбції урану, поглинутого дослідженими іонітами, найдоцільніше використовувати 1М розчини  $H_2SO_4$  або  $NaHCO_3$ . З поверхні більшості досліджених іонітів уран(VI) практично не десорбуються водою, що вказує на його міцне зв'язування функціональними групами сорбентів.



**Рисунок 5** – Ступінь десорбції ( $S_{desc}$ ) урану, поглинутого з нітратних (1), сульфатних (2) та карбонатних (3) розчинів іонітами *ФІБАН К-1* (1) та *ФІБАН А-6* (2, 3).



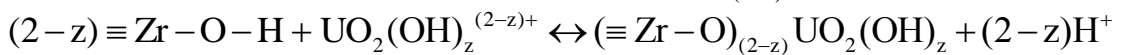
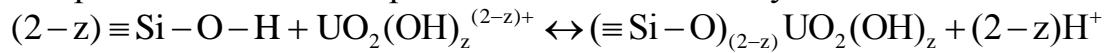
**Рисунок 6** – Ступінь десорбції ( $S_{desc}$ ) урану зі зразків *KC-0* – *KC-3* при проведенні послідовної обробки U-форми іонітів  $H_2O$  (1),  $Na_2SO_4$  (2),  $H_2SO_4$  (3).

Для з'ясування механізму сорбції урану органо-неорганічними сорбентами використовували метод селективної десорбції, заснований на послідовній обробці тве-

рдої фази  $\text{H}_2\text{O}$ , 1М розчинами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . З рис. 6 видно, що десорбція урану з поверхні зразків *КС-1–КС-3* в основному відбувається при обробці сорбенту розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що свідчить про значний внесок поверхневого комплексоутворення в сорбцію урану на органо-неорганічних сорбентах. Катіони уранілу частково взаємодіють з функціональними групами сорбентів і за механізмом іонного обміну, на це вказує десорбція ураніл-іонів розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Навпаки, переважний внесок у механізм сорбції урану немодифікованим катіонітом (зразок *КС-0*) вносить іонний обмін (рис. 6). Встановлено, що регеновані органо-неорганічні іоніти зберігають високий ступінь сорбції урану ( $S=95-97\%$ ) після 10 циклів сорбції-десорбції.

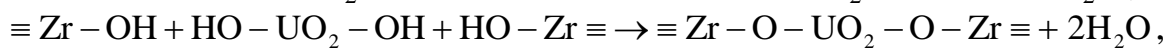
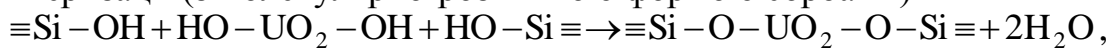
**Механізм процесів сорбції.** Комплекс проведених досліджень дозволив встановити наступний механізм сорбції урану(VI) дослідженими сорбентами.

У випадку *Zr, Si* сорбентів сорбція урану(VI) з розчинів з оптимальними значеннями рН (табл. 4) носить змішаний (переважно хімічний) характер і здійснюється в результаті протікання хімічних реакцій – іонного обміну



(де  $z = 0; 1$  – кількість гідроксильних груп)

та сополімеризації (з молекулярно-розчинною формою сорбатів)



а також за рахунок електростатичної взаємодії сорбату з поверхнею сорбенту та утворення водневих зв'язків.

Сорбція урану(VI) *Zr, Si* сорбентами з розчинів з початковими значеннями рН (2 і 8 для сульфатних і карбонатних розчинів, відповідно) носить змішаний (переважно фізичний) характер і здійснюється в результаті дії сил Ван-дер-Ваальса, утворення водневих зв'язків, іонообмінної взаємодії сорбенту і сорбату.

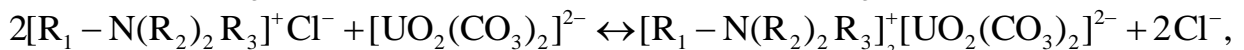
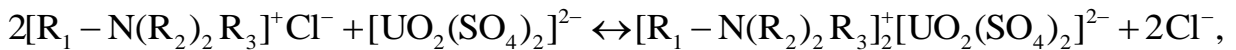
У випадку немодифікованого катіоніту (зразок *КС-0*) та органо-неорганічних іонітів (зразки *КС-1–КС-9*) відбувається іонообмінна взаємодія катіонів уранілу з функціональними групами полімерної матриці. Наявність у складі органо-неорганічних сорбентів наночастинок *ГФЦ* призводить до утворення нових сорбційних центрів, здатних взаємодіяти з катіонами уранілу як за іонообмінним механізмом, так і шляхом утворення координаційних і водневих зв'язків. ІЧ спектроскопічне дослідження зразків *ГФЦ*, *КС-0* і *КС-1* до і після сорбції урану (табл. 7) підтвердило утворення координаційних та водневих зв'язків між катіонами уранілу та функціональними групами сорбентів. В зразках, що містять сорбовані ураніл-іони, максимумами широких інтенсивних смуг поглинання, які відносяться до валентних коливань ОН-груп, що входять до складу молекул води, груп  $-\text{P}-\text{O}-\text{H}$  та  $-\text{SO}_2\text{OH}$ , зміщуються у бік менших частот на  $82 \text{ см}^{-1}$  (*ГФЦ*),  $43 \text{ см}^{-1}$  (*КС-0*) та  $41 \text{ см}^{-1}$  (*КС-1*), що, поряд зі значним збільшенням інтенсивності цих смуг свідчить про утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами та ураніл-іонами. Про зміну оточення аніона  $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$ , пов'язаного, ймовірно, з утворенням координаційних зв'язків з ураніл-іонами, свідчить зростання в 1,2 (*КС-1*) – 1,5 (*ГФЦ*) рази напівширини смуг поглинання в області  $1033-1048 \text{ см}^{-1}$ , характерних для валентних коливань групи  $\text{P}-\text{O}$ .

Інтенсивна смуга поглинання при  $1182\text{ см}^{-1}$  з плечем при  $1200\text{ см}^{-1}$ , наявна у вихідному сульфокатіоніті і відповідальна за асиметричні валентні коливання групи  $S=O$  у складі  $-SO_3H$ , після сорбції катіонів уранілу розщеплюється на дві смуги з максимумами при  $1220$  та  $1172\text{ см}^{-1}$ , що викликано порушенням симетрії сульфогрупи під впливом оточуючих катіонів і свідчить про координацію урану з сульфогрупою через атом кисню.

**Таблиця 7** – Деякі смуги поглинання в ІЧ спектрах ГФЦ, КС-0 і КС-1 до та після сорбції урану

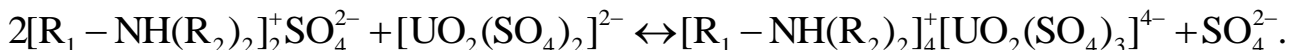
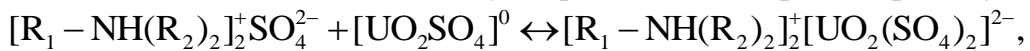
Віднесення частот	$\tilde{\nu}, \text{см}^{-1}$					
	ГФЦ		КС-0		КС-1	
	До сорбції	Після сорбції	До сорбції	Після сорбції	До сорбції	Після сорбції
$\nu(\text{OH})$ в $\text{H}_2\text{O}$ , $-\text{P}-\text{O}-\text{H}$ та $-\text{SO}_2\text{OH}$	3565 с., широка	3483 с., широка	3454 с., широка	3411 с., широка	3425 с., широка	3384 с., широка
$\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ в $-\text{SO}_3\text{H}$	–	–	1182 с., широка	1220 1172	–	–
$\nu(\text{P}-\text{O})$	1048 с., широка	1040 с., широка	–	–	1035 с., широка	1033 с., широка
$\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$ в $-\text{SO}_3\text{H}$	–	–	1039 1008	1036 1005	1007	1005

У випадку волокнистих іонітів ФІБАН сорбція урану(VI) з хлоридних, нітратних, сульфатних і карбонатних розчинів протікає за іонообмінним механізмом:



де  $\text{R}_1$  – ланцюг полімеру,  $\text{R}_2$  і  $\text{R}_3$  – алкільні радикали.

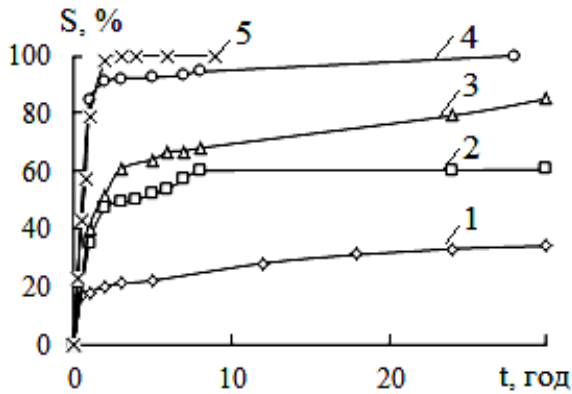
При вилученні урану(VI) з сульфатних розчинів протонівані сульфатні форми аміногруп сорбенту взаємодіють з моно- і бісульфатними комплексами уранілу за хемосорбційним механізмом (комплексоутворення на поверхні сорбенту):



Отже, сорбція урану(VI) іонітами ФІБАН з розчинів протікає по змішаному механізму – хемосорбційному (поверхневе комплексоутворення) і іонообмінному.

**В п'ятому розділі** досліджена сорбція урану з багатокомпонентних модельних розчинів. З хлоридних розчинів, що містили  $50\text{ мг/дм}^3$  урану та  $250\text{ мг/дм}^3$  феруму(III), відбувається одночасна сорбція цих сполук сорбентами КС-0 – КС-3. Ферум(III) вилучається краще і швидше, ніж уран(VI), оскільки розчин сорбату містить значний надлишок іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , гранична молярна електрична провідність і коефіцієнт дифузії яких значно вищі, а розмір іонів значно менший, ніж іонів  $\text{UO}_2^{2+}$ . При витраті сорбентів  $2\text{ г/дм}^3$  ступінь вилучення урану(VI) з ферумвмісних розчинів становить 30-50% при часі сорбції 2-3 доби (рис. 7). Підвищення ступеня сорбції урану(VI) і

збільшення швидкості процесу (рис. 7) спостерігається при зростанні витрати сорбентів до 5-10 г/дм<sup>3</sup>, зміні рН розчинів від 2 до 4, зменшенні вмісту ГФЦ у складі сорбенту від 50 до 10%. Кінетика сорбції U(VI) і Fe(III) з багатокомпонентних розчинів сорбентами КС-2 і КС-3 описується рівнянням псевдопершого порядку, а КС-0 і КС-1 – псевдодругого.



**Рисунок 7** – Кінетика сорбції урану(VI) з ферумвмісних розчинів зразком КС-1. Витрата сорбенту, г/дм<sup>3</sup>: 2 (1); 5 (2, 5); 7,5 (3); 10 (4). рН розчинів: 2 (1-4), 4 (5).

З хлоридних і нітратних ферумвмісних розчинів уран можна вилучити катіонітом ФІБАН К-1 на 90-92%. Ступінь сорбції урану(VI) з модельних розчинів, що імітували технологічні води, які утворюються при обробці «бідних» уранових руд сульфатною кислотою, досягає 80% (ФІБАН А-6) і 62% (Zr,Si-2), а з модельних розчинів, що

імітували карбонатні шахтні води – 99% (ФІБАН А-6) і 55% (Zr,Si-2). При рН 6-8 (сульфатні розчини) і рН 4 (початково карбонатні розчини) ступінь сорбції урану Zr,Si сорбентом підвищується до 97%.

В табл. 8 наведено порівняння сорбційної здатності по відношенню до урану досліджених в роботі та деяких відомих сорбентів.

**Таблиця 8** – Сорбційна ємність деяких відомих та досліджених в роботі сорбентів

Сорбент	Середовище	рН	$C_0(U)_3$ мг/дм <sup>3</sup>	$A_{\infty}$ , мг/г	$A_{\infty}/C_0$	
АМП	Сульфатне	1	1000	73,0	0,07	
Амберліт ІРА-400			1000	82,0	0,08	
ФІБАН А-6		2	50	16,7	0,33	
Zr,Si-5			50	27,7	0,55	
		7	50	70,9	1,42	
А-600 (Purolite)	Карбонатне	8	1400	60,0	0,04	
Амберліт ІРА-400			140	77,0	0,55	
Zr,Si-5			50	64,5	1,29	
ФІБАН А-6			50	88,1	1,76	
Силікагель	Нітратне	3	50	3,6	0,07	
		6,4	10	3,4	0,34	
Фосфатосилікат титану		5,3	180	428,4	2,38	
ФІБАН К-1		2	50	30,5	0,61	
Монтморилоніт	Хлоридне	2	6	25	19,1	0,76
ФІБАН К-1			50	24,8	0,50	
КС-9			50	21,4	0,43	
КС-9			250	120,7	0,48	



Але чисельні значення сорбційної ємності ( $A_{\infty}$ ) можна строго порівнювати лише за однакових умов проведення дослідів, оскільки  $A_{\infty}$  розраховується для певної вихідної концентрації урану та витрати сорбенту. Для порівняння чисельних значень  $A_{\infty}$  сорбентів, одержаних різними авторами, в табл. 8 наведена уніфікована величина  $A_{\infty}/C_0$  (сорбційна ємність сорбенту, яка припадає на одиницю маси урану в вихідному розчині). Із табл. 8 видно, що значення  $A_{\infty}/C_0$  в більшості випадків вищі для досліджених сорбентів, ніж для відомих (за винятком деяких неорганічних та природних сорбентів). Проте слід зазначити, що ефективність використання сорбентів визначається не тільки їх сорбційною ємністю, але й сукупністю інших характеристик, серед яких важливими є швидкість сорбції, витрата сорбентів, їх селективність, ефективність регенерації, а отже, можливість ефективного багаторазового використання. Так, крім високих значень  $A_{\infty}/C_0$ , іонітам ФІБАН властива виключно висока швидкість сорбції, простота та повнота регенерації, відсутність необхідності регулювання рН. Органо-неорганічні іоніти не втрачають здатності до ефективної сорбції урану після 10 циклів сорбції-десорбції, за необхідності (на відміну від природних сорбентів) можуть бути використані для вилучення урану в динамічному режимі. Цирконій-кремнеземні сорбенти характеризуються високими значеннями  $A_{\infty}/C_0$  та низькою витратою, що дає можливість їх застосування для вилучення урану(VI) з великих об'ємів розбавлених розчинів.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено теоретичне узагальнення та нове вирішення наукової задачі щодо встановлення колоїдно-хімічних закономірностей сорбційного вилучення урану(VI) з водних розчинів новими, що раніше не вивчалися, синтетичними іонітами різної природи – неорганічними (цирконій-кремнеземними), органо-неорганічними (катіонітом Dowex HCR-S, модифікованим ГФЦ) та органічними (ФІБАН).

1. Вперше на підставі встановлених колоїдно-хімічних закономірностей сорбції науково обґрунтовано та експериментально доведено доцільність та високу ефективність вилучення урану(VI) з розбавлених водних розчинів за допомогою вивчених синтетичних іонітів, які, у порівнянні з відомими сорбентами, мають підвищену сорбційну ємність (з врахуванням вихідної концентрації урану), а їх застосування дозволяє зменшити витрату сорбентів (цирконій-кремнеземні сорбенти), скоротити час сорбції (ФІБАН), багаторазово використовувати регенеровані іоніти (органонеорганічні сорбенти).

2. Виявлено взаємозв'язок між ефективністю сорбції урану дослідженими іонітами та їх колоїдно-хімічними характеристиками, природою і складом. Визначено, що сорбційна здатність досліджених сорбентів до урану(VI) визначається питомою поверхнею, діаметром пор та розміром частинок сорбентів, вмістом  $ZrO_2$  (24-37%) або ГФЦ (10-50%), розміром частинок ГФЦ, інкорпорованого у полімерну матрицю. Встановлено кореляцію між питомою поверхнею сорбентів та їх раціональною витратою при сорбції урану.

3. Визначено раціональні умови здійснення сорбції, за яких уран(VI) вилучається з розбавлених розчинів практично повністю і досягається залишкова концентрація урану, нижча за ГДК для водойм господарсько-побутового призначення. Вста-

новлено, що досліджені сорбенти можуть бути регенеровані на 99% 1 М розчинами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{NaHCO}_3$ . Доведено, що регенеровані органо-неорганічні іоніти зберігають високий ступінь сорбції (95-97%) урану(VI) після 10 циклів сорбції-десорбції.

4. Показано, що кінетичні характеристики сорбції урану визначаються колоїдно-хімічними характеристиками, природою та витратою сорбенту; складом та рН розчину сорбату, температурою. Знайдено, що найкращими кінетичними параметрами сорбції володіють волокнисті іоніти ФІБАН. Встановлено, що сорбція урану(VI) цирконій-кремнеземними сорбентами протікає в дифузійній області, а органо-неорганічними – в перехідній. Доведено змішано-дифузійний режим сорбції, підпорядкованість кінетики сорбції моделі псевдодругого порядку (ФІБАН, органо-неорганічні іоніти, синтезовані в умовах надлишку  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) або моделі псевдопершого порядку (інші вивчені сорбенти).

5. Ізотерми сорбції урану дослідженими сорбентами проаналізовано за допомогою моделей Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича. Розрахунки констант сорбційних рівнянь та термодинамічних параметрів сорбції ( $-\Delta G_{\text{сорб.}} = -27,8 \div 45,8$  кДж/моль) свідчать про доцільність використання вивчених іонітів для вилучення урану(VI) з розчинів. На підставі комплексу колоїдно-хімічних досліджень запропоновано механізм взаємодії урану з дослідженими сорбентами, згідно якому сорбція здійснюється за рахунок електростатичної та дисперсійної взаємодії сорбату з сорбентом, їх сополімеризації та катіонного обміну (цирконій-кремнеземні сорбенти); катіонного обміну, поверхневого комплексоутворення та утворення водневих зв'язків (органонеорганічні іоніти); іонного обміну та поверхневого комплексоутворення (ФІБАН).

6. Вперше доведено ефективність використання досліджених сорбентів для комплексної очистки багатокомпонентних модельних розчинів, що імітували шахтні та технологічні води, від урану(VI) та супутніх іонів, зокрема, феруму(III), за раціональних умов здійснення сорбції.

7. Запропоновано способи вилучення урану(VI) з карбонатних, нітратних і хлоридних розчинів в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану ( $5-100$  мг/дм<sup>3</sup>) з можливістю регенерації сорбентів та отримання висококонцентрованих урановмісних розчинів. Результати роботи використані для інтенсифікації процесу сорбційного очищення стічних вод ПАТ «Гідросила МЗТГ» (м. Мелітополь) від іонів важких металів, можуть бути використані при проектуванні очисних споруд ТДВ «ІНТЕРХІМ» (м. Одеса).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Yaroshenko N. A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents / N. A. Yaroshenko, O. V. Perlova, V. F. Sazonova, N. A. Perlova // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, N 6. – P. 849-855. (*Особистий внесок: виконання експерименту, обробка результатів, підготовка статті*)

2. Perlova O. V. Kinetics of Sorption of Uranium(VI) Compounds with Zirconium-Silica Nanosorbents / O. V. Perlova, V. F. Sazonova, N. A. Yaroshenko, N. A. Perlova //

Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – V. 88, N 6. – P. 1012-1016. (*Особистий внесок: виконання експерименту, обробка результатів, участь в написанні статті*)

**3.** Перлова О. В. Равновесие и механизм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Перлова // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 90-96. (*Особистий внесок: планування та виконання експерименту, обробка результатів, участь в написанні статті*)

**4.** Перлова О. В. Сорбция катионов  $UO_2^{2+}$  на полимерном ионите, модифицированном гидрофосфатом циркония / О. В. Перлова, Ю. С. Дзязько, Н. А. Перлова, В. Ф. Сазонова, А. В. Пальчик // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 2. – С. 37-45. (*Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, участь в їх обговоренні та написанні статті*)

**5.** Sazonova V. F. Sorption of Uranium(VI) Compounds on Fibrous Anion Exchanger Surface from Aqueous Solutions / V. F. Sazonova, O. V. Perlova, N. A. Perlova, A. P. Polikarpov // Colloid J. – 2017. – V. 79, N 2. – P. 270-277. (*Особистий внесок: виконання експерименту, інтерпретація даних, участь у написанні статті*)

**6.** Perlova O. V. Removal of uranyl cations from iron-containing solutions using composite sorbents based on polymer matrix / O. V. Perlova, Yu. S. Dzyazko, N. O. Perlova, V. F. Sazonova, I. Yu. Halutska // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2017. – V. 8, N 1. – P. 30-43. (*Особистий внесок: участь у плануванні експерименту, його виконання, обробка результатів, участь в написанні статті*)

**7.** Dzyazko Yu. S. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U(VI) cations / Yu. S. Dzyazko, O. V. Perlova, N. A. Perlova, Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, V. V. Trachevskii, V. F. Sazonova, A. V. Palchik // Desalination and Water Treatment. – 2017. – V. 69. – P. 142-152. (*Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів експерименту та написанні статті*)

**8.** Perlova N. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations / N. Perlova, Yu. Dzyazko, O. Perlova, A. Palchik, V. Sazonova // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V. 12. – P. 209-217. (*Особистий внесок: планування сорбційних досліджень, виконання експерименту, інтерпретація отриманих даних, підготовка графічного матеріалу, участь у написанні статті*)

**9.** Пат. на корисну модель № 107149 Україна, МПК C02 F 1/28, C02 F 101/20. Спосіб вилучення урану (VI) із карбонатних розчинів / Сазонова В. Ф., Перлова Н. О., Перлова О. В.; власник патенту Одеський нац. ун-т ім. І. І. Мечникова. – № u201511178; заявл. 13.11.15; опубл. 25.05.16, Бюл. № 10. (*Особистий внесок: проведення патентного пошуку, виконання експерименту, підготовка патенту*)

**10.** Пат. на корисну модель № 114816 Україна, МПК C02 F 1/28, C02 F 101/20. Спосіб вилучення урану (VI) із азотнокислих та солянокислих розчинів / Перлова О. В., Сазонова В. Ф., Перлова Н. О.; власник патенту Одеський нац. ун-т ім. І. І. Мечникова. – № u201608450; заявл. 26.08.16; опубл. 27.03.17, Бюл. № 6. (*Особистий внесок: виконання експерименту, обробка результатів, підготовка патенту*)

**11.** Перлова Н. А. Термодинамика и механизм сорбции соединений урана (VI) сорбентами на основе силикагеля / Н. А. Перлова, В. Л. Панчина // Хімічні Каразінські читання-2009 : Всеукр. конф. студ. та асп., Харків, 21-22 квітня 2009 р. : зб. тез доп. – Харків, 2009. – С. 72.

12. Перлова Н. О. Кінетика сорбційного вилучення сполук урану (VI) із карбонатних розчинів / Н. О. Перлова, В. Ф. Сазонова, О. В. Перлова // Хімічні проблеми сьогодення : III Всеукр. наукова конф. студ., асп. і молодих учених, Донецьк, 17-19 березня 2009 р. : зб. тез доп. – Донецьк, 2009. – С. 69.

13. Перлова О. В. Сорбционная активность цирконий-кремнеземных наносорбентов при очистке воды от соединений урана (VI) / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Ярошенко, В. В. Менчук, Н. А. Перлова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикл. химии, Волгоград, 25-30 сент. 2011 г. : тезисы докл. Т. 3. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 165.

14. Перлова О. В. Равновесие и кинетика сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами / О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Н. А. Ярошенко, Н. А. Перлова // Хімія, фізика та технологія поверхні : Всеукр. конф. з міжнар. участю, Київ, 15-17 травня 2013 р. : автореф. доповідей. – К., 2013. – С. 51.

15. Черемных О. С. Волокнистые иониты как адсорбенты соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов / О. С. Черемных, Т. С. Граненко, Н. А. Перлова // XIII Всеукр. конф. молодых ученых та студ. з актуальних питань сучасної хімії з міжнар. участю, Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р. : матер. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 41.

16. Perlova N. O. New sorbents for removal of uranium(VI) compounds from diluted aqueous solutions / N. O. Perlova, V. F. Sazonova, O. V. Perlova, Yu. S. Dzyazko, A. P. Polikarpov // Membrane and Sorption processes and technologies : II Ukrainian-Polish scientific conf., Kyiv, 2-4 Dec. 2015 : abstracts; eds: H. Sobczuk, P. Vakuliuk. – K. : NaUKMA, 2015. – P. 165-166.

17. Perlova N. O. Removal of the Uranium(VI) compounds from model solutions with sorbents of different nature / N. O. Perlova, O. V. Perlova, Yu. S. Dzyazko, V. F. Sazonova, I. Yu. Halutskaya // Chemistry, physics and technology of surface : Ukrainian conf. with international participation devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 17-18 May 2016 : proceedings. – K., 2016. – P. 29.

18. Перлова Н. А. Сорбционная очистка воды от соединений урана (VI) волокнистыми ионитами ФИБАН / Н. А. Перлова, О. В. Перлова, В. Ф. Сазонова, Т. С. Граненко, О. С. Черемных, А. П. Поликарпов, И. Ю. Галуцкая // IX Междунар. водно-хим. форум, Минск, 17-19 мая 2016 г. : матер. форума. – Минск : Ковчег, 2016. – С. 105-109.

19. Dzyazko Yu. S. Organic-inorganic ion-exchanger containing zirconium hydrophosphate for removal of  $UO_2^{2+}$  cations from water / Yu. S. Dzyazko, N. A. Perlova, O. V. Perlova, Yu. M. Volkovich, V. V. Trachevskii, V. E. Sosenkin, A. V. Palchik, V. F. Sazonova // Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, Rome, 22-26 May 2016 : abstracts. – Rome, 2016. – P. 113-114.

20. Perlova N. O. Sorption removal of the Uranium(VI) compounds with organic-inorganic ion-exchangers / N. O. Perlova, O. V. Perlova, I. Yu. Halutskaya, Yu. S. Dzyazko, A. V. Palchik, V. F. Sazonova // Колективна монографія “Environmental Protection: from Sorbents to Membranes”; під ред. Н. Кабай, Ю. С. Дзязько, М. Арда, К. О. Каздобіна. – К., 2016. – P. 74-79.

**21. Perlova N. O. Composite ion-exchanger as prospective materials for sorption of Uranium(VI) compounds / N. O. Perlova, O. V. Perlova, Yu. S. Dzyazko, V. F. Sazonova, I. Yu. Halutska, A. V. Palchik // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016) : The International research and practice conf., Lviv, 24-27 August 2016 : Abstract Book. – Lviv : Eurosvit, 2016. – P. 91.**

### АНОТАЦІЯ

**Перлова Н. О. Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена встановленню колоїдно-хімічних закономірностей сорбції сполук урану(VI) новими, що раніше не вивчалися, синтетичними іонітами різної природи – неорганічними (цирконій-кремнеземними), органо-неорганічними (на основі катіоніту Dowex HCR-S, модифікованого цирконій гідрофосфатом), органічними (ФІБАН). Доведено, що усі досліджені іоніти є ефективними матеріалами для вилучення урану(VI) з водних розчинів за раціональних умов проведення процесу. Виявлено взаємозв'язок між ефективністю сорбції урану та колоїдно-хімічними властивостями, природою і складом іонітів. Кінетику та ізотерми сорбції проаналізовано за допомогою сучасних колоїдно-хімічних моделей. Встановлено умови регенерації сорбентів. Запропоновано механізм сорбції урану. Одержані результати можуть бути використані підприємствами урановидобувної та уранопереробної промисловості для вдосконалення технологій вилучення урану(VI).

**Ключові слова:** сорбція, сполуки урану(VI), цирконій-кремнеземні сорбенти, органо-неорганічні іоніти, волокнисті іоніти ФІБАН, кінетика сорбції, ізотерми сорбції, регенерація сорбентів, механізм сорбції.

### АННОТАЦИЯ

**Перлова Н. А. Сорбция соединений урана (VI) из водных растворов синтетическими ионитами.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена установлению коллоидно-химических закономерностей сорбции соединений урана(VI) новыми, ранее неизученными, синтетическими ионитами разной природы – неорганическими (цирконий-кремнеземными), органо-неорганическими (на основе катионита Dowex HCR-S, модифицированного гидрофосфатом циркония), органическими (ФИБАН). Показано, что все изученные иониты являются эффективными материалами для извлечения урана(VI) из водных растворов при рациональных условиях проведения процесса. Установлена взаимосвязь между эффективностью сорбции урана и коллоидно-химическими свойствами, природой и составом ионитов. Кинетика и изотермы сорбции проанализированы с по-

мощью современных коллоидно-химических моделей. Установлены условия регенерации сорбентов. Предложен механизм сорбции урана. Полученные результаты могут быть использованы предприятиями уранодобывающей и ураноперерабатывающей промышленности для совершенствования технологий извлечения урана(VI).

**Ключевые слова:** сорбция, соединения урана(VI), цирконий-кремнеземные сорбенты, органо-неорганические иониты, волокнистые иониты ФИБАН, кинетика сорбции, изотермы сорбции, регенерация сорбентов, механизм сорбции.

## SUMMARY

**Perlova N. O. Sorption of Uranium(VI) compounds from aqueous solutions by synthetic ion exchangers.** – Manuscript.

Thesis for the candidate of chemical Sciences according to specialty of 02.00.11 – colloidal chemistry. – F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

The dissertation is devoted to establishing of the colloid-chemical regularities for the sorption of Uranium(VI) compounds from dilute aqueous solutions by synthetic ion exchangers. Zirconium-Silica inorganic sorbents, organic-inorganic ion exchangers based on cation exchange resins Dowex HCR-S modified by Zirconium hydrophosphate, and organic fibrous ion exchangers FIBAN were used. It has been proved that all investigated materials are effective sorbents for removal of U(VI) from aqueous solutions under the sorption rational conditions (sorbent dosage, pH of solution, sorption time, temperature). Under these conditions the remaining concentration of U(VI) in solutions didn't exceed the MPC. The relationship between sorbents colloid-chemical properties, their composition and sorption capacity relative to the U(VI) has been established.

The study of Uranium(VI) sorption kinetic regularities was implemented with using of diffusion and kinetic models. The sorption isotherms of Uranium(VI) described by the Henry, Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich equations. The thermodynamic parameters of Uranium(VI) sorption were calculated. It's established that investigated sorbents can be regenerated by  $H_2SO_4$  and  $NaHCO_3$  solutions. After regeneration the sorbents saved high sorption ability towards Uranium(VI) during 10 sorption-regeneration cycles. The interaction mechanism of the Uranium(VI) compounds with studied sorbents was proposed. This mechanism is based on the results of the researches with using of thermodynamic, kinetic, electrophoretic, IR spectroscopic methods, and the results of Uranium(VI) selective desorption study.

Studied sorbents can be used for complex purification model solutions from U(VI) and other ions, in particular Fe(III) under rational conditions of sorption. The methods of U(VI) removal from carbonate, nitrate and chloride solutions in wide range of U(VI) initial concentrations ( $5-100 \text{ mg dm}^{-3}$ ) with possibility of sorbents regeneration and receiving of concentrated U(VI) containing solutions were proposed. The obtained results can be recommended to the enterprises of Uranium mining industry to improve technologies of the Uranium(VI) removal.

**Key words:** sorption, Uranium(VI) compounds, zirconium-silica sorbents, organic-inorganic ion exchangers, fibrous ion exchangers FIBAN, sorption kinetics, sorption isotherms, sorbents regeneration, sorption mechanism.