

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПЕРЛОВА НАТАЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.77:544.723:546.791.6:544.726(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Н. О. Перлова

Науковий керівник: Сазонова Валентина Федорівна, доктор хімічних наук,
професор

Одеса-2017

АНОТАЦІЯ

Перлова Н. О. Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонами. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія (102 - Хімія). – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса; Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена встановленню колоїдно-хімічних закономірностей сорбційного вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів, в тому числі, багатокомпонентних, новими, що раніше не вивчалися, синтетичними іонами різної природи – неорганічними (цирконій-кремнеземними), органо-неорганічними (на основі сильнокислотного гелевого катіоніту Dowex HCR-S, модифікованого цирконій гідрофосфатом (ГФЦ)) та органічними (волокнистими іонами ФІБАН К-1 та ФІБАН А-6).

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. Останні, у порівнянні з відомими сорбентами, мають підвищену сорбційну ємність (з урахуванням вихідної концентрації урану в розчині), причому застосування запропонованих сорбентів дозволяє зменшити їх витрату (цирконій-кремнеземні сорбенти), скоротити час сорбції (волокнисті іони ФІБАН), багаторазово використовувати регенеровані іони (органічно-неорганічні сорбенти).

В роботі використано сучасні експериментальні методи дослідження: мікроелектрофорез, сорбція-десорбція азоту, еталонна контактна порометрія, спектроскопія (рентгенфлуоресцентна, ЯМР ^{31}P та ІЧ), мікроскопія (оптична та трансмісійна електронна), іонометрія, фотоелектроколориметрія. З використанням теоретичних методів дослідження (кінетичного, термодинамічного) проведено математичне моделювання процесів сорбції.

Показано, що досліджені іоніти можуть бути рекомендовані як ефективні сорбційні матеріали для вилучення урану (VI) з водних розчинів за раціональних умов проведення процесу, встановлених експериментально, оскільки при цьому досягається залишкова концентрація урану (VI), що не перевищує ГДК для водойм господарсько-побутового призначення (0,26 мг/дм³). Встановлено, що досліджені сорбенти можуть бути регенеровані практично повністю (на 99%) 1 М розчинами сульфатної кислоти та гідрокарбонату натрію. Доведено, що регенеровані органо-неорганічні сорбенти зберігають високий ступінь сорбції (95-97%) урану (VI) після 10 циклів сорбції-десорбції.

Виявлено взаємозв'язок між ефективністю сорбції урану дослідженими іонітами та їх колоїдно-хімічними властивостями, природою і складом. Встановлено, що сорбційна здатність досліджених сорбентів до урану (VI) визначається питомою поверхнею (700-1330; 261-311 та 0,3 м²/г для цирконій кремнеземних, органо-неорганічних та волокнистих іонітів, відповідно), діаметром пор та розміром частинок сорбентів (2-11; 620-900 та 20-40 мкм для цирконій кремнеземних, органо-неорганічних та волокнистих іонітів, відповідно), вмістом ZrO₂ (24-37%) або ГФЦ (10-50%), розміром інкорпорованих у полімерну матрицю частинок ГФЦ (20-80 нм (поодинокі частинки), 200-300 нм (агрегати), кілька мкм (агломерати)).

Встановлено кореляцію між питомою поверхнею сорбентів та їх раціональною витратою при сорбції урану, яка складає 0,4 г/дм³ (цирконій-кремнеземні сорбенти), 2 г/дм³ (органо-неорганічні сорбенти) та 1-8 г/дм³ (волокнисті іоніти ФІБАН).

Реалізовано комплексне вивчення кінетичних закономірностей сорбції урану дослідженими сорбентами з використанням дифузійних (зовнішньої та внутрішньої дифузії) та кінетичних (псевдопершого та псевдодругого порядків) моделей, а також шляхом розрахунків енергії активації (E_a) сорбції. Показано, що мінімальний час встановлення сорбційної рівноваги (1-15 хв) властивий волокнистим іонітам ФІБАН; максимальний (120-420 хв) –

цирконій-кремнеземним сорбентам; 60-160 хв – орґано-неорґанічним іонітам. Встановлено, що сорбція сполук урану цирконій-кремнеземними сорбентами перебігає переважно в дифузійній області ($E_a = 16-48$ кДж/моль), а орґано-неорґанічними іонітами – в перехідній ($E_a = 34-68$ кДж/моль). Виявлено, що кінетика сорбції урану усіма вивченими іонітами протікає в основному в змішано-дифузійному режимі, підпорядковується моделі псевдодругого порядку (орґано-неорґанічні іоніти, синтезовані в умовах надлишку ортофосфатної кислоти; волокнисті іоніти ФІБАН) або псевдопершого порядку (орґано-неорґанічні іоніти, синтезовані в умовах надлишку цирконілу хлориду або при стехіометричних кількостях вищезазначених реагентів).

Вперше опрацьовано комбіноване експериментально-модельне дослідження ізотерм сорбції урану дослідженими сорбентами. Знайдено концентраційні межі використання сорбційних рівнянь при описі ізотерм сорбції урану, розраховано константи цих рівнянь та термодинамічні параметри сорбції. Виявлено, що сорбційні рівняння Фрейндрліха та Дубініна-Радушкевича описують експериментальні ізотерми сорбції урану на більш протяжних ділянках, ніж рівняння Генрі та Ленгмюра.

Встановлено, що сорбція урану цирконій-кремнеземними сорбентами із розчинів з рН 2 (сульфатні розчини) та рН 8 (карбонатні розчини) є екзотермічним процесом ($\Delta H^0_{\text{сорб.}} = -(44-68)$ кДж/моль), супроводжується упорядкуванням системи ($\Delta S^0_{\text{сорб.}} = -(35-101)$ Дж/(моль·К)). Навпаки, сорбція урану орґано-неорґанічними іонітами є ендотермічним процесом ($\Delta H^0_{\text{сорб.}} = 53-69$ кДж/моль), спостерігається розупорядкування системи ($\Delta S^0_{\text{сорб.}} = 300-366$ Дж/(моль·К)). Високі негативні значення $\Delta G^0_{\text{сорб.}} = -(28-46)$ кДж/моль свідчать про доцільність використання вивчених іонітів для вилучення сполук урану (VI) з модельних розчинів. Значення характеристичної енергії сорбції лежать в межах 8-16 кДж/моль і вказують на значний внесок іонного обміну в механізм сорбції урану.

Вперше на підставі комплексу проведених досліджень з використанням термодинамічного, кінетичного, електрофоретичного, ІЧ спектроскопічного

методів та результатів вивчення селективної десорбції урану запропоновано механізм взаємодії сполук урану з дослідженими сорбентами, згідно якому сорбція урану 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).

Цирконій-кремнеземні сорбенти, органонеорганічні та волокнисті іоніти ФІБАН можуть бути рекомендовані для комплексної очистки модельних розчинів, які імітували шахтні води, від урану (VI) та супутніх іонів, зокрема, феруму (III), за раціональних умов здійснення сорбції. Встановлено, що при рН 4 та витраті 5-10 г/дм³ органонеорганічних катіонітів, що містили 10-15% ГФЦ, спостерігається ефективно вилучення урану (на 98-99,5%) та феруму (99,5%) з модельних розчинів, що містили п'ятиразовий (у порівнянні з ураном) надлишок феруму (III).

Одержані результати можуть бути рекомендовані підприємствам урановидобувної та уранопереробної промисловості для вдосконалення технологій вилучення урану. Запропоновані в роботі нові ефективні сорбенти сполук урану (VI) розширюють можливості використання сорбційного методу в практиці концентрування розчинів урану та очистки вод, що містять уран. Запропоновано способи вилучення урану (VI) з карбонатних, нітратних і хлоридних розчинів в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану (5-100 мг/дм³) з можливістю регенерації сорбентів та отримання концентрованих 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).

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

ABSTRACT

Perlova N. O. Sorption of Uranium (VI) compounds from aqueous solutions by synthetic ion exchangers. - Qualification scientific work on the manuscript rights.

Thesis for the candidate of chemical Sciences (PhD) according to specialty of 02.00.11 - Colloidal Chemistry (102 - Chemistry). – Odessa I. I. Mechnikov National University of MES of Ukraine, Odesa; 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 U(VI) compounds from model aqueous solutions by synthetic ion exchangers. Zirconium-Silica inorganic sorbents, organic-inorganic sorbents based on strongly acidic cation exchanger Dowex HCR-S modified by Zirconium hydrophosphate (ZHP), and organic fibrous ion exchangers FIBAN were used. The sorption capacity of these sorbents towards U(VI) wasn't studied until this time.

For the first time expediency and high efficiency of U(VI) removal from dilute aqueous solutions by studied synthetic ion exchangers were scientifically grounded and experimentally proved on the basis of established colloid-chemical regularities of sorption. Studied materials in comparison with the known sorbents, have higher sorption capacity (with taking into account the U(VI) initial concentration), and using of offered materials makes it possible to decrease their consumption (Zirconium-Silica sorbents), to shorten the time of sorption (FIBAN), to reuse regenerated ion exchangers (organic-inorganic sorbents). The modern experimental methods such as microelectrophoresis, sorption-desorption of nitrogen, standard contact poremetry, spectroscopy (roentgenofluorescent, NMR ^{31}P and IR), microscopy (optical and transmission electronic), ionometry, photoelectric colorimetry were used. Mathematical modeling of sorption processes with the use of theoretical methods (kinetic, thermodynamic) was carried out.

It has been proved that all investigated materials are effective sorbents for removal of U(VI) from aqueous solutions under sorption rational conditions, which were set experimentally. Under these conditions the remaining concentration of U(VI) in solutions after sorption didn't exceed the MPC for water used for

household purposes (0.26 mg dm^{-3}). It's established that investigated sorbents can be regenerated on 99% by H_2SO_4 and NaHCO_3 solutions. After regeneration the sorbents saved high U(VI) sorption degree (93-97%) after 10 sorption-regeneration cycles.

The relationship between efficiency of U(VI) sorption by studied ion exchangers and their colloid-chemical properties, nature and composition has been established. It has been found that sorption capacity of studied sorbents towards U(VI) is determined by specific surface, pores diameter and particles size of sorbents, content of ZrO_2 (24-37%) or ZHP (10-50%), size of ZHP particles which were incorporated in polymeric matrix. The correlation between the specific surface of sorbents and their efficient dosage for U(VI) sorption was determined. Minimum sorbent dosage ($0.4\text{-}0.5 \text{ g dm}^{-3}$) was found for Zirconium-Silica sorbents that have greater specific surface area ($700\text{-}1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), than organic-inorganic sorbents ($261\text{-}311 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, rational dosage is 2 g dm^{-3}) and fibrous ion exchangers ($0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, rational dosages are $1\text{-}8 \text{ g dm}^{-3}$).

The complex study of U(VI) sorption kinetic regularities was implemented with using of diffusion models (film and particle diffusion) and kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order), as well as by calculation of the sorption activation energy (E_A). It's shown that the time of sorption equilibrium settling for U(VI) removal is 1-15 min for FIBAN, 60-160 min for organic-inorganic ion exchangers and 120-420 min for Zirconium-Silica sorbents. The U(VI) sorption mainly proceeds in the diffusion region (for Zirconium-Silica sorbents $E_A = 16\text{-}48 \text{ kJ mol}^{-1}$), and in the transition region (for organic-inorganic ion exchangers $E_A = 34\text{-}68 \text{ kJ mol}^{-1}$). The sorption kinetics of U(VI) corresponds to the mixed diffusion mechanism and it is described by a pseudo-second-order equation (FIBAN and organic-inorganic ion exchangers, which were synthesized on conditions of H_3PO_4 excess) or a pseudo-first-order equation (other test samples).

For the first time combined experimental-model study of the sorption isotherms of U(VI) was processed. The sorption isotherms of U(VI) are described by the Henry, Langmuir, Freundlich, and Dubinin–Radushkevich equations. The

concentration limits of sorption equations were found, the constants of these equations and thermodynamic parameters of sorption were calculated. It was established, that the Freundlich and Dubinin-Radushkevich sorption equations describe the more extensive areas of experimental U(VI) sorption isotherms compared with the Henry and Langmuir sorption equations. It's established that U(VI) sorption by Zirconium-Silica sorbents from solutions with initial pH 2 (sulfate solutions) and pH 8 (carbonate solutions) is an exothermic process ($\Delta H^0 = -(44-68)$ kJ mol⁻¹), which accompanied with system's regulation ($\Delta S^0 = -(35-101)$ J mol⁻¹ K⁻¹). On the contrary, sorption of U(VI) by organic-inorganic ion exchangers is an endothermic process ($\Delta H^0 = 53-69$ kJ mol⁻¹), and disordering of system takes place ($\Delta S^0 = 300-366$ J mol⁻¹ K⁻¹). High negative values of $\Delta G^0 = -(28-46)$ kJ mol⁻¹ indicate expediency of the studied ion exchangers used for removal of U(VI) from solutions.

The interaction mechanism of the U(VI) with studied sorbents was proposed. The proposed U(VI) sorption mechanism is based on the results of the researches with using of thermodynamic, kinetic, electroforetic, IR spectroscopic methods, and the results of U(VI) selective desorption study. U(VI) sorption is carried out as a result of electrostatic and dispersion interactions of the sorbate with the sorbent, their copolymerization and cation exchange (zirconium-silica sorbents); cation exchange, surface complexation and formation of hydrogen bonds (organic-inorganic ion exchangers); ion exchange and surface complexation (FIBAN).

Studied sorbents can be used for complex purification model solutions, which simulated mine waters, from U(VI) and other ions, in particular, Fe(III), under rational conditions of sorption. It was established that efficient (98-99.5%) removal of U(VI) from model solutions, which contained 5-times excess of Fe(III) (comparatively with Uranium) took place when organic-inorganic cation exchangers dosage made up 5-10 g dm⁻³ and pH value was equal to 4.

The obtained results can be recommended to the enterprises of Uranium mining industry to improve technologies of the U(VI) removal. The proposed new effective sorbents of U(VI) extend the possibilities of sorption method's usage in the practice of U(VI) solutions concentration and purification of containing U(VI)

waters as make it possible to lead indicators of uranium production effluents in accordance with the MPC norms and allow to replace imported reusable sorbents by more affordable domestic materials. The methods of U(VI) removal from carbonate, nitrate and chloride solutions in wide range of U(VI) initial concentrations (5-100 mg dm⁻³) with possibility of sorbents regeneration and receiving of concentrated U(VI) containing solutions were proposed. The obtained results were used for intensification of “Hydropower MPTH PC” (Melitopol) wastewater sorption treatment from the heavy metals ions, also they can be used in designing of “InterChem SLC” (Odesa) treatment facilities.

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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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.
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.
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.
4. Перлова О. В. Сорбция катионов UO_2^{2+} на полимерном ионите, модифицированном гидрофосфатом циркония / О. В. Перлова, Ю. С. Дзязько, Н. А. Перлова [и др.] // Вопросы хим. и хим. технол. – 2016. – № 2. – С. 37-45.
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.
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 [et. al.] // Chem. Phys. Technol. Surface. – 2017.–V.8, N 1. – P.30-43.

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 [et. al.] // Desalination and Water Treatment. – 2017. – V. 69. – P. 142-152.

8. Perlova N. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations / N. Perlova, Yu. Dzyazko, O. Perlova [et. al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V. 12. – P. 209-217.

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.

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.

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. Перлова [и др.] // 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. доп. – 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 [et. al.] // 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 [et. al.] // Chem., phys. and technol. of surface : Ukrainian conf. with internat. participation, 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 [и др.] // 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 [et. al.] // 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 [et. al.] // Коллект. моногр. “Environ. 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 [et. al.] // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016) : The Internat. research practice conf., Lviv, 24-27 August 2016 : Abstract Book. – Lviv : Eurosvit, 2016. – P. 91.

ЗМІСТ

	Стор.
АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. СОРБЦІЯ ЯК ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	21
1.1. Класифікація та деякі колоїдно-хімічні властивості сорбентів, необхідні для їх цілеспрямованого вибору при вилученні урану з водних розчинів	21
1.2. Відомості щодо використання сорбентів різної природи для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів	26
1.3. Аналіз кінетики, рівноваги та механізму сорбції сполук урану (VI) сорбентами різної природи	33
1.3.1. Кінетика сорбції: експериментальні та модельні дослідження	33
1.3.2. Рівновага та термодинаміка процесу розподілу урану (VI) в системі водний розчин солі уранілу – сорбційний матеріал	38
1.3.3. Механізм сорбції урану (VI) сорбентами різної природи	43
Висновки до Розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	47
2.1. Матеріали дослідження	47
2.2. Методики і методи дослідження	52
РОЗДІЛ 3. КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИХ І ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ	59
3.1. Колоїдно-хімічні характеристики цирконій-кремнеземних сорбентів	59
3.2. Колоїдно-хімічні характеристики та склад органо-неорганічних сорбентів	63
Висновки до Розділу 3	68

РОЗДІЛ 4. СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ	69
4.1. Вплив складу сорбентів та основних параметрів сорбції на ефективність вилучення урану (VI)	69
4.1.1. Вплив складу цирконій-кремнеземних сорбентів на їх сорбційні властивості по відношенню до сполук урану (VI)	69
4.1.2. Вплив витрати сорбентів	71
4.1.3. Вплив рН розчинів сорбатів	75
4.1.4. Вплив концентрації аніона фонового електроліту	78
4.2. Кінетика процесів сорбції	80
4.3. Рівновага процесів сорбції	96
4.4. Регенерація і повторне використання сорбентів	108
4.5. Механізм процесів сорбції	114
Висновки до Розділу 4	121
РОЗДІЛ 5. СОРБЦІЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З БАГАТО- КОМПОНЕНТНИХ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ	123
Висновки до Розділу 5	137
ВИСНОВКИ	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142
ДОДАТКИ	165

ВСТУП

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. Стаття 11 Закону України від 19.11.1997 р. (редакція від 05.12.2012 р.) «Про видобування і переробку уранових руд» передбачає забезпечення очистки шахтних вод та вод спеціальних пралень відповідних підприємств від сполук урану (VI). Отже, актуальною задачею є пошук ефективних і доступних методів вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів, розв'язання якої дозволить, з одного боку, запобігти викидам у відкриті водойми токсичних сполук урану (VI), а з іншого боку – рекуперувати уран, що міститься в шахтних і технологічних водах. Однак такі методи вилучення урану (VI) з водних розчинів, як хімічне осадження, рідинна екстракція, електродіаліз, поряд з безсумнівними перевагами, мають і певні недоліки. Так, хімічне осадження ускладнюється утворенням осадів колоїдного та напівколоїдного ступеня дисперсності, які погано відстоюються, очищена вода містить підвищену кількість солей. Недоліками екстракції є великі втрати екстрагентів та утворення стійких емульсій, а електродіалізу – значна витрата електроенергії, складність заміни мембран, їх чутливість до зміни складу домішок. Водночас, застосування сорбції та іонного обміну дозволяє знизити концентрацію забруднювачів у воді до норм ГДК.

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-Радускевича;

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 сполук 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 сполук урану в статичних умовах; мікроелектрофорез – для вимірювання електрокінетичного потенціалу частинок цирконій-кремнеземних сорбентів до та після сорбції урану (VI); оптична мікроскопія – для визначення розміру частинок сорбентів; низькотемпературна сорбція-десорбція азоту – для визначення питомої поверхні та поруватості цирконій-кремнеземних сорбентів; еталонна контактна порометрія – для визначення пористої структури полімерної матриці органо-неорганічних іонітів; рентгенфлуоресцентний метод – для визначення вмісту Zr і P в органо-неорганічних сорбентах; ЯМР ^{31}P спектроскопія – для визначення вмісту фосфат- та дигідрофосфат-груп у складі органо-неорганічних іонітів; трансмісійна електронна мікроскопія – для вивчення морфології органо-неорганічних сорбентів; ІЧ спектроскопія – для вивчення органо-неорганічних сорбентів до та після сорбції сполук 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 сполук урану (VI) дослідженими сорбентами; кінетичний – для розрахунку констант швидкості сорбції, енергії активації сорбції та моделювання сорбційного процесу (з використанням моделей дифузійної та хімічної кінетики).

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

- доведено доцільність застосування синтетичних іонітів – цирконій-кремнеземних (Zr, Si), орґано-неорґанічних (на основі сульфокатіоніту, модифікованого цирконій гідрофосфатом ($ГФЦ$)), волокнистих ($ФІБАН К-1$ та $ФІБАН А-6$) для вилучення урану (VI) з розбавлених водних розчинів;

- визначено взаємозв'язок між колоїдно-хімічними властивостями, 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 ($0,26 \text{ мг/дм}^3$);

- всебічно проаналізовано кінетичні закономірності сорбції урану дослідженими іонітами 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 багатокомпонентних 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 галузей промисловості для вдосконалення технологій вилучення урану. Запропоновані в роботі нові ефективні сорбенти сполук урану (VI) розширюють можливості використання сорбційного методу в практиці концентрування розчинів урану та очистки вод, що містять уран, оскільки дають змогу замінити імпортні сорбенти багаторазового використання більш доступними вітчизняними.

Розроблено способи вилучення сполук урану (VI) з карбонатних, нітратних та 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». 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 попередній 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, обговорення отриманих результатів та їх оформлення у вигляді наукових публікацій здійснювалися за підтримки та 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). Обговорення питань щодо механізму сорбції сполук урану (VI) на волокнистих іонітах ФІБАН проводилися спільно з к.х.н., ст.н.с. О. П. Полікарповим (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі). Синтез цирконій-кремнеземних сорбентів та дослідження їх питомої поверхні були проведені к.х.н., ст.н.с. Н. А. Ярошенко (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України). Органо-неорганічні іоніти були синтезовані к.х.н. О. В. Пальчиком під керівництвом д.х.н., пров.н.с. Ю. С. Дзязько (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України). Дослідження органо-неорганічних сорбентів із використанням ЯМР ^{31}P методу були проведені за сприяння к.х.н., ст.н.с. В. В. Трачевського (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), із використанням 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); із використанням трансмісійної електронної 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 в 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 анотацію, вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел (210 найменувань) і 5 додатків. Роботу викладено на 164 сторінках друкованого тексту, з яких повністю зайнято таблицями 2 сторінки; проілюстровано 41 таблицею і 33 рисунками.

РОЗДІЛ 1

СОРБЦІЯ ЯК ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

1.1. Класифікація та деякі колоїдно-хімічні властивості сорбентів, необхідні для їх цілеспрямованого вибору при вилученні урану з водних розчинів

Створення великого асортименту сорбційних, зокрема іонообмінних, матеріалів зі специфічними властивостями для кожного конкретного випадку їх застосування дозволило широко і ефективно використовувати сорбційні методи в гідрометалургії при переробленні моно- і поліметалічних руд, у процесах концентрування, розділення і очищення важких, кольорових і благородних металів, у процесах очищення стічних вод та скидних шкідливих газів, у фармакології, медицині та ін. [1].

Враховуючи різноплановість і досить великий обсяг матеріалу, накопиченого за даною тематикою [1-9], доцільно розглянути класифікацію сорбентів лише за деякими важливими ознаками, що мають безпосереднє відношення до теми дисертаційної роботи.

1. За полярністю поверхні розрізняють неполярні та полярні сорбенти. Неполярні сорбенти (активоване вугілля, неполярні пористі полімери, тощо) не містять полярних груп на поверхні. Неполярні сорбенти відповідно до класифікації О. В. Кисельова [2] є неспецифічними сорбентами. Полярні сорбенти (силікагель, алюміній оксид, тощо) містять на своїй поверхні полярні групи $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін. Полярні сорбенти поділяються на два типи:

а) сорбенти, що мають фіксовані позитивні заряди на поверхні, наприклад, на гідроксильованій поверхні силікагелю, на катіонах молекулярних сит, на катіонах солей тощо;

б) сорбенти, що мають на поверхні зв'язки або групи атомів із зосередженою електронною густиною (деякі полярні пористі полімери, які містять нітрильні групи тощо).

Властивості поверхні сорбентів можна змінити шляхом її модифікування.

2. За ступенем дисперсності сорбенти поділяють на порошкоподібні з розміром частинок, меншим за 0,25 мм, гранульовані з діаметром частинок 0,5-1 мм і волокнисті з діаметром волокна 25-50 мкм.

3. За походженням розрізняють природні та штучні (синтетичні) сорбенти, а за хімічною природою – неорганічні (мінеральні) і органічні.

До неорганічних природних іонітів належать природні цеоліти, глинисті мінерали (алюмосилікати, у тому числі бентонітові глини), оксиди, фосфати і силікати металів (титану, кальцію, цирконію та ін.).

До неорганічних штучних сорбентів належать важкорозчинні солі полі- та гетерополікислот (фосфоромолібдати, фосфоровольфрамат та ін.); фероціаніди важких металів (феруму, купруму та ін.); важкорозчинні фосфати металів (цирконію, титану, хрому та ін.), насамперед, цирконілфосфат $(\text{ZrO})_m(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ з різним співвідношенням фосфатних (n) і цирконільних (m) ланок; гідроксиди, оксиди, сульфідні металів (цирконію, алюмінію, феруму та ін.); титано- і цирконілсилікати, які мають властивості молекулярних сит.

До органічних природних сорбційних матеріалів належать кам'яне і буре вугілля, торф, целюлоза, тощо. Синтетичні органічні іоніти – це направлено синтезовані високомолекулярні органічні сполуки (іонообмінні смоли).

Волокнисті сорбенти [10] за походженням поділяють на природні (целюлоза, хітин), штучні та синтетичні. До штучних належать волокна, отримані хімічною переробкою природних високомолекулярних сполук – целюлози (віскозне, ацетатне) або білків (казеїнове). До синтетичних належать волокна, отримані з синтетичних полімерів. В залежності від типу полімерної основи ці волокна поділяються на гетероцепні (поліамідні,

поліефірні, поліуретанові) і карбоцепні (поліакрилонітрильні, полівінілхлоридні, поліолефінові, фторовмісні).

4. За відсутністю чи наявністю пор розрізняють непористі сорбенти, які характеризуються розвиненою зовнішньою поверхнею до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ та розміром частинок 7-40 нм (сажа, аеросил), та пористі сорбенти. Серед останніх (згідно класифікації М. М. Дубініна [5], де за основу прийнято розмір пор і механізм процесів, які в них протікають) розрізняють:

а) макропористі сорбенти, які мають пори радіусом від 100-200 нм і питому поверхню $0,5-2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ (макропористі іонообмінні смоли АМ-п, макропористі кремнеземи); макропори виступають як транспортні канали;

б) перехідно-пористі (мезопористі) сорбенти, які мають пори радіусом 2-100 нм і питому поверхню $100-500 \text{ м}^2/\text{г}$ (алюміній оксид, алюмосилікати, більшість силікагелів тощо); для них характерна полімолекулярна адсорбція;

в) мікропористі сорбенти, які мають пори радіусом 0,5-2,0 нм і питому поверхню $500-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (силікагелі, гелеві іоніти в набряклому стані (Dowex HCR-S, АМП та ін.)); особливістю цих сорбентів є надзвичайно близьке розташування протилежних стінок в порах; до них застосовується теорія об'ємного заповнення мікропор.

В більшості перерахованих сорбентів наявна біпориста структура: первинні мікропори всередині частинок і вторинні мезо- та макропори, утворені простором між частинками.

Розрізняють також сорбенти з неупорядкованою кристалічною структурою і неоднорідною пористістю (силікагель) і сорбенти з однорідними порами (цеоліти).

5. За структурою розрізняють такі види пористих сорбентів [6]:

а) сорбенти корпускулярної структури зі зрощених між собою найдрібніших частинок, зв'язаних хімічними або фізичними силами. Корпускули, з яких складається скелет сорбентів, можуть бути аморфними (силікагелі) або кристалічними (активний магній гідроксид);

б) сорбенти, які мають регулярну кристалічну структуру (цеоліти);

в) сорбенти губчастої структури – масивні тіла, які пронизані порами і мають комірчасту структуру, в якій порожнечі-комірки з'єднані одна з одною більш вузькими проходами – горлами (пляшкоподібні пори). Кожна пора в такій структурі має одне або кілька горл, які ведуть в сусідні пори.

6. За знаком заряду іонів, що обмінюються, іоніти поділяються на катіоніти (наприклад, Dowex HCR-S, Dowex MAC-3, містять катіонообмінні функціональні групи $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ та ін.), аніоніти (наприклад, Purolite A400, Dowex SBR-C, містять аніонообмінні функціональні групи $-\text{NH}_3\text{Cl}$, $=\text{NH}_2\text{Cl}$, $-\text{NR}_3\text{OH}$ та ін.) та амфоліти (наприклад, Dowex Retardion 11A8, містять аніонообмінні та катіонообмінні функціональні групи).

7. За константами дисоціації функціональних груп існує декілька різновидів класифікації іонітів [1, 3, 7]. Найбільш повною є класифікація Б. П. Нікольського [7], згідно з якою іоніти розділяють на чотири класи.

До першого класу відносяться іоніти, що проявляють властивості сильних кислот (катіоніти) або сильних основ (аніоніти), наприклад, сильнокислотний сульфокатіоніт КУ-2-8, сильноосновні аніоніти з четвертинними аміногрупами – АВ-17-8, Amberlite IRA-400. Їх обмінна ємність максимальна і постійна в широкому інтервалі рН середовища.

До другого класу відносяться іоніти, що проявляють властивості слабких кислот (катіоніти) і слабких основ (аніоніти), наприклад, слабкокислотний карбоксильний катіоніт КБ-4П, слабкоосновний аніоніт АН-23, що містить піридинові групи та ін. Їх обмінна ємність максимальна тільки при певному значенні рН середовища – високому для катіонітів і низькому для аніонітів.

До третього класу належать іоніти, що проявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот (катіоніти, наприклад, КУ-6) і суміші сильної і слабкої основ (аніоніти, наприклад, ЕДЕ-10П). Для них характерним є наявність двох граничних значень обмінної ємності для низьких та високих рН середовища.

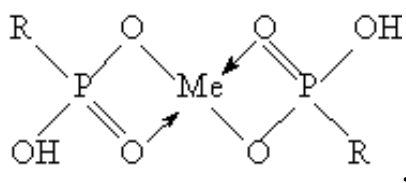
До четвертого класу належать іони, що проявляють властивості суміші багатьох кислот (катионіти) і суміші багатьох основ (аніоніти). Їх характерною особливістю є поступове збільшення обмінної ємності по мірі збільшення значення рН середовища.

8. За кількістю типів функціональних груп розрізняють моно- та поліфункціональні іони. До монофункціональних відносяться катионіти (КУ-2-8, КБ-4П) і аніоніти (АВ-17, АН-25), що містять одностипні функціональні групи. До поліфункціональних іонів відносяться катионіти, аніоніти і амфоліти, що містять два і більше типів функціональних груп. Наприклад, катионіт КУ-6 містить сульфо- та карбоксильні групи, аніоніт ЕДЕ-10П – первинні, вторинні і третинні аміногрупи, а поліамфоліт Dowex Retardion 11А8 – карбоксильні і четвертинні амонієві групи.

9. За особливостями структури можна виділити хелатоутворюючі (комплексоутворюючі) й окисно-відновні (редокс) іони.

В межах даної дисертаційної роботи найбільший інтерес представляють комплексоутворюючі сорбенти, якими можуть бути практично усі розглянуті вище типи іонів (за винятком сильнокислотних катионітів та сильноосновних аніонітів), а також неіоногенні полімерні сполуки, зокрема, фосфоровмісні, що містять групи $-PO(OR)_2$. Це пов'язане з тим, що функціональні групи більшості іонів не тільки іонізують, але й мають електронодонорні властивості завдяки наявності атомів з донорними функціями (N, S, P та ін.).

Найбільш перспективними комплексоутворюючими іонообмінними матеріалами [11-14] є такі, хелатні групи яких здатні до утворення з катионом металу внутрішньокмплесних сполук, наприклад:



де R – фрагмент макромолекулярного каркасу полімеру.

При сорбції розчинених речовин, зокрема сполук важких металів, комплексоутворюючими іонами можуть мати місце такі процеси [11]: іонний обмін; утворення координаційного зв'язку або осадів на комплексоутворюючих іонах між іоном, який сорбується, і певною функціональною групою або протийонами функціональних груп; окисно-відновні процеси; молекулярна сорбція, зокрема, утворення водневих зв'язків між іоном, який сорбується, і функціональною групою.

Про утворення координаційного зв'язку при взаємодії іонів *d*- та *f*-елементів з функціональними групами комплексоутворюючих іонів свідчать зміни в ІЧ- (наприклад, зміщення частот коливань функціональних груп) та електронних спектрах поглинання органічних та неорганічних іонів після сорбції сполук важких металів [наприклад, 15-18], зокрема, урану (VI) [19-21].

1.2. Відомості щодо використання сорбентів різної природи для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів

Проблема переробки та дезактивації рідких радіоактивних відходів, що являють потенційну загрозу для природи і людства, є актуальною протягом багатьох років. У зв'язку з цим вченими всього світу проводилося тестування відомих сорбентів для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів (роботи більш раннього періоду) і пошук нових, ефективних з екологічної та економічної точок зору, сорбентів.

В роботах [22-27] узагальнені дані, опубліковані в період 1981-2013 р. р. щодо використання різних типів як традиційних, так і нових (модифікованих, композиційних) сорбційних матеріалів для вилучення урану (VI) з водних середовищ.

Аналіз відомостей, наведених в оглядах [22-27] і сучасній науковій літературі періоду 2013-2016 р. р. (Додаток А, [28-103]), дозволив констатувати, що основні напрямки досліджень в даній області зводились до:

1) синтезу принципово нових типів сорбентів, в тому числі, спрямованого синтезу сорбентів з наперед заданими розмірами пор, які відповідають розмірам сполук урану, що сорбуються, модифікуванню відомих природних і синтетичних неорганічних і органічних іонітів (шляхом введення у відповідні матриці різних функціональних, частіше комплексоутворюючих, груп), з метою підвищення їх сорбційної ємності по урану, збільшення селективності, поліпшення кінетичних характеристик;

2) всебічного вивчення отриманих сорбентів з використанням рентгенофазового, термогравіметричного та рентгенофлуоресцентного аналізу, сорбції-десорбції азоту, ТЕМ, СЕМ, ІЧ- та Раман-спектроскопії, рентгенфотоелектронної спектроскопії, потенціометричного титрування;

3) визначення оптимальних умов проведення сорбційного процесу (Додаток А), частіше – в статичних умовах;

4) вивчення кінетики сорбції та опису процесу за допомогою дифузійних моделей та моделей псевдопершого та псевдодругого порядків;

5) опису експериментально отриманих ізотерм сорбції за допомогою відомих сорбційних моделей;

6) обчислення термодинамічних параметрів сорбції;

7) вивчення умов регенерації сорбентів;

8) дослідження механізму взаємодії сорбенту з сорбатами залежно від форм знаходження урану в розчині (у багатьох випадках автори не доводять, а лише припускають механізм сорбції).

Результати досліджень, які найбільш повно відображають перелічені аспекти, узагальнені в Додатку А.

Для порівняльної характеристики ефективності різних сорбентів найбільш доцільно використовувати величину їх сорбційної ємності, яка може бути розрахована теоретично (найчастіше, за допомогою рівняння Ленгмюра) і визначена експериментально. Однак в останньому випадку в ній присутня деяка невизначеність, пов'язана з умовами проведення експерименту (вихідна концентрація урану, витрата сорбенту, ступінь сорбції). Так, наприклад, серед

сорбентів, наведених в Додатку А, максимальна сорбційна ємність по відношенню до урану (VI) має місце при використанні в якості сорбенту наночастинок Fe(0) (8173 мг/г) і його композиту на основі відновленого оксиду графену (3800 мг/г) [29]. Вочевидь, такі аномально високі значення обмінної ємності пов'язані з малою витратою сорбентів ($0,08 \text{ г/дм}^3$) і високою вихідною концентрацією урану в розчині (до 700 мг/дм^3). У той самий час, мінімальна обмінна ємність знайдена при сорбції урану на частинках мінералів ортоклаз і мусковіт ($0,4\text{-}0,45 \text{ мг/г}$) [88], а також на наночастинках цеолітів ($1\text{-}4 \text{ мг/г}$) [95]. У цих випадках сорбція урану здійснювалася з розчинів з концентрацією $20\text{-}25 \text{ мг/дм}^3$ при витраті сорбентів 50 г/дм^3 [88] і 20 г/дм^3 [95].

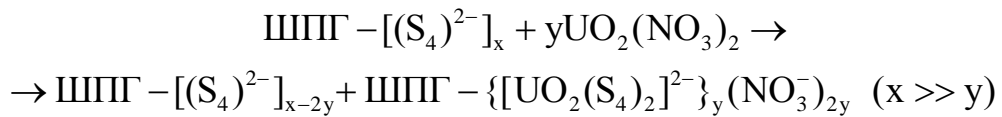
Ступінь сорбції урану є важливою кількісною характеристикою сорбційного процесу, оскільки дозволяє не тільки оцінити сорбційну здатність досліджуваного матеріалу по відношенню до сполук урану, але й оцінити залишкову концентрацію сорбату в розчині за відповідних умов проведення процесу. Цікаво зазначити, що значення ступеня сорбції в переважній більшості випадків не відповідають отриманим авторами величинам обмінної ємності. Так, при сорбції урану з морської води за допомогою композитів поліамідоксиму на поверхні відновленого оксиду графену [53] при високій обмінній ємності, що складає 872 мг/г , ступінь сорбції урану не перевищує 86% , а при сорбції урану порошкоподібним сорбентом, отриманим з початків кукурудзи [96], навпаки, при невеликій обмінній ємності $7,22 \text{ мг/г}$ ступінь сорбції урану досить високий (98%).

Аналіз публікацій показав, що з усіх сорбентів, запропонованих для вилучення урану з водних розчинів різного складу, найбільша увага приділялася неорганічним [28-70], у тому числі вуглецевим [49-60], і природним сорбентам [84-103], як немодифікованим [85-93], так і модифікованим неорганічними [93-95] і органічними [84, 100] речовинами, а також біологічними агентами [102-103]. Слід зазначити, якщо неорганічні сорбенти і не піддавалися хімічному модифікуванню, вчені прикладали

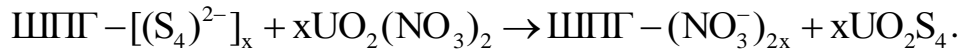
зусилля для надання їм певної форми (гранульованої, порошкоподібної), певного розміру пор або зміни їх структури (наночастинки, наночастиці, нанотрубки). Підвищений інтерес до неорганічних сорбентів обумовлений тим, що їх використання для вилучення сполук урану з водних розчинів є перспективним у зв'язку з їх підвищеною селективністю до сполук урану, високою хімічною, термічною та радіаційною стійкістю.

Значну увагу останнім часом приділяють сорбентам з магнітними властивостями [28-37], які містять CoFe_2O_4 [28], наночастинки $\text{Fe}(0)$ [29-32] або Fe_3O_4 розміром 10-20 нм [33-36]. Введення додаткового неорганічного (SiO_2 , TiO_2 , MnO_2) та/або одного чи кількох органічних компонентів (найчастіше, поліамідоксиму) призводить до збільшення розміру частинок композитів до 200-800 нм [31, 33, 37], а у випадку сорбентів з вмістом $\text{Fe}(0)$ та композитів на його основі – до збільшення питомої поверхні у порівнянні з вихідними речовинами (Додаток А). Дослідження з використанням магнітних сорбентів при витраті 0,4-2,5 г/дм³ та часі сорбції 120-360 хв показали, що їх обмінна ємність не дуже висока (13,9-200,5 мг/г) [28, 31-34, 36-37]. Винятком є наночастинки $\text{Fe}(0)$ та їх композити на основі відновленого оксиду графену [29], обмінна ємність яких складає відповідно 8173 та 3800 мг/г [29]. Перевагою цих сорбентів є можливість досить повної (на 78-98%) регенерації та повторного використання протягом 3-5 циклів сорбції-регенерації.

Сорбційні властивості сорбентів на основі шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) Mg-Al , Ni-Al , Zn-Al та Mg-Nd [38-45] по відношенню до урану (VI) суттєво залежать від концентрації комплексоутворюючих лігандів (ДТПА, ЕДТА, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та CO_3^{2-}) в розчині та міжшаровому просторі [38-39, 42], а також від природи модифікатора, що використовується [40-44]. Так, максимальну обмінну ємність (330 мг/г) знайдено для ШПГ Mg-Al , модифікованого полісульфідом [44], що пов'язано з можливістю взаємодії катіонів уранілу з полісульфід-аніонами всередині шарів ШПГ з утворенням аніонних комплексів



і поза шарами ШПГ в результаті утворення важкорозчинного UO_2S_4



Перспективними сорбентами сполук урану є фосфати, пірофосфати, силікати, фосфатосилікати титану і цирконію [46-48], що характеризуються виключно високою обмінною ємністю (952-1666 мг/г [48], 1071 мг/г [47]), невеликою витратою (0,5 г/дм³) і високою селективністю по відношенню до урану (VI), яка визначається протіканням реакцій комплексоутворення цих сорбентів з ураніл-іонами [104], а також осадження $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ у фазі сорбенту [47]. Цікаво зазначити, що сорбенти, які містять у своєму складі титан, проявляють кращі сорбційні властивості по відношенню до урану, ніж сорбенти, що містять цирконій. Недоліком даних сорбентів є довготривалість сорбції (до 3000 год) [47], досягнення максимальної обмінної ємності у вузькому інтервалі рН (5-6).

В останні роки не зникає зацікавленість дослідників до вуглецевих сорбентів [28-30, 49-60], в тому числі на основі оксиду графену [29-30, 50, 52-54] і активованого вугілля, одержаного з рослинних відходів [58-60], а також неорганічних мезопористих матеріалів на основі SiO_2 [61-66], оксидів [67-68] та сульфідів [69-70] деяких інших елементів, як сорбентів урану. Обмінна ємність цих сорбентів суттєво залежить від природи та рН середовища. Наприклад, при вилученні урану мезопористими кремнеземами, модифікованими фосфоною кислотою [65], обмінна ємність сорбенту дорівнює 132 мг/г (сульфатне середовище) та 299 мг/г (нітратне середовище), а при вилученні урану оксидом графену, модифікованим поліаніліном [54] – 1960 мг/г (рН 5) та 610 мг/г (рН 3,5).

Матеріали на основі SiO_2 [61-66] відрізняються високою питомою поверхнею ($\approx 500-721 \text{ м}^2/\text{г}$), яка зменшується до $151 \text{ м}^2/\text{г}$ при модифікуванні вихідного неорганічного матеріалу фосфонатними сполуками [61-62].

Аналогічне явище спостерігали автори роботи [51] – питома поверхня вихідного мезопористого вуглецевого сорбенту СМК-3 складала 1074,3 м²/г, а модифікованого поліаніліном – 223,7 м²/г. Навпаки, в роботах [29, 37], спостерігалася протилежна залежність – питома поверхня композитів виявилася більшою за питому поверхню вихідних речовин. Взагалі у переважній більшості випадків не спостерігалася кореляція між питомою поверхнею сорбентів та їх обмінною ємністю по відношенню до урану.

Серед органічних сорбентів [71-83] особливу увагу дослідників традиційно привертають різноманітні аніоніти, які виробляються в промислових масштабах (AN-21 [71], АМП, АМ-п, Lewatit K6267, Lewatit MonoPlus MP600XL, Purolite A500u та Purolite A600u [75], Амберліти XAD-16 [76], IR 120 [77], XAD-4 [78]). Цими матеріалами сполуки урану вилучаються із розчинів за аніонообмінним механізмом у вигляді аніонних форм, оскільки саме у такому вигляді уран присутній в природних та шахтних водах. В роботах [71-72] показано, що обмінна ємність цих сорбентів зростала зі збільшенням вмісту аніонних комплексів уранілу у розчинах. Для підвищення селективності дії цих сорбентів по відношенню до сполук урану автори [76-79] провели імпрегнування аніонітів наночастинками неорганічних речовин [77, 78], а також органічними сполуками [76, 79]. Підвищена селективність одержаних композитів пояснюється додатковим поверхневим комплексоутворенням сполук урану з функціональними групами композитів. Однак одержані композити виявили гірші кінетичні характеристики, ніж вихідні аніоніти [77, 78].

Велику цікавість сучасні дослідники виявляють до вивчення сорбції урану природними матеріалами [37, 64, 84-101], зважаючи на їх доступність та невисоку вартість, а також біосорбентами [66, 102-103]. Було досліджено сорбційні властивості мінералів [84-91], зокрема, глинистих [37, 92-93], цеолітів [94-95], матеріалів на основі рослинних відходів [58-59, 96-98] та ін. [99-101]. Природні матеріали характеризуються незначною питомою поверхнею (0,083-89,2 м²/г) і в більшості випадків відрізняються невисокою

сорбційною ємністю по відношенню до урану (VI), досить повільною швидкістю сорбції, значною витратою (до 50 г/дм³) (Додаток А). Для покращення сорбційних характеристик природних матеріалів автори пропонують їх модифікувати шляхом обробки розчинами хлоридів металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} і Zn^{2+}) [64], кислот [58-59, 64] чи лугів [58-59], імпрегуванням наночастинками $\text{Fe}(0)$, FeOOH [37], MgO [94], ZnO [95], органічними речовинами (амідоксимом, поліакрилонітрилом [84], полікарбонowymi кислотами [100]).

Відомо [105], що глинисті мінерали виявляють достатньо високу катіонообмінну здатність. Модифікування їх поверхні здійснюється для забезпечення селективної сорбції аніонних форм урану, котрі представляють основну загрозу для навколишнього середовища, наприклад, біля хвостосховищ відходів сірчаної кислоти переробки уранових руд. Широке застосування більшості природних сорбентів у водоочисних технологіях є істотно обмеженим у зв'язку з їх високим ступенем дисперсності в природному стані.

Більшість вивчених сорбентів (Додаток А), може бути регенерована і використана повторно протягом 3-10 циклів сорбції-десорбції, але сорбційна ємність в деяких випадках зменшувалась на 3-15%, хоча і залишалася досить високою. Для десорбції сполук урану були використані 0,01-3 М розчини мінеральних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), солей (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaCl) та комплексоутворювачів (ЕДТА, 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова кислота). Найповніше (на 95-100%) регенеруються композитні сорбенти, що містять органічні речовини – або як матриці [77-78], або як модифікуючі агенти [33,51,53]. В роботі [44] показано, що регенерацію трьохвимірних гібридних матеріалів, виготовлених з Ni , Al шаруватого подвійного гідроксиду та графену, краще проводити 0,1 М розчином NaHCO_3 ($S_{\text{дес.}}=88,7\%$) ніж 0,1 М розчинами ЕДТА ($S_{\text{дес.}}=62,5\%$) та Na_2CO_3 ($S_{\text{дес.}}=69,6\%$). Навпаки, авторами робіт [35, 57] виявлено, що ступінь десорбції урану мало залежить від природи десорбуючого агента.

Багато уваги приділялося дослідниками [31, 45-46, 53, 58-59, 61, 63, 71-72, 74, 76, 79-80, 86, 94-95, 101] вивченню селективності сорбентів по відношенню до урану. Так, фосфати титану та цирконію [35-36], композити на основі фосфіноксиду різнорадикального [74], фосфазену (завдяки ситовому ефекту) [80], наноцеоліти, модифіковані ZnO [95] та ін. [31,53, 63, 71, 72] є високо селективними до сполук урану. Навпаки, С. М. Якоут зі співавторами [58-59] рекомендують видаляти надлишок солей Fe(III) з розчинів перед їх обробкою для видалення урану за допомогою активованого вугілля на основі рисової соломи, модифікованої КОН, оскільки, внаслідок конкуруючої дії катіонів Fe^{3+} та UO_2^{2+} спостерігається зменшення ступеня сорбції урану від 84% у відсутності інших катіонів до 77% та 20%, відповідно, у присутності 10 та 100 мг/дм³ Fe^{3+} . В роботах [61, 86, 94] встановлено, що добавки 0,1-1,0 моль/дм³ NaCl [61], 50 мг/дм³ F⁻-іонів [86], 0,005 моль/дм³ Ca²⁺, Mg²⁺ та SO₄²⁻ [94] пригнічують сорбцію урану неорганічним мезопористим матеріалом на основі силікагелю [61], гідроксиапатитом [86], цеолітом, вкритим MgO [94].

1.3. Аналіз кінетики, рівноваги та механізму сорбції сполук урану (VI) сорбентами різної природи

Основними етапами вивчення закономірностей сорбції сполук важких металів, зокрема, урану (VI) сорбентами різних типів, є вивчення кінетики та рівноваги сорбції з використанням сучасних сорбційних моделей, що описують експериментальні кінетичні дані та ізотерми сорбції для одержання термодинамічних характеристик дослідженого процесу та встановлення його механізму.

1.3.1. Кінетика сорбції: експериментальні та модельні дослідження

В багатьох проаналізованих роботах [28-37, 43-48, 51-63, 66-69, 72, 76-89, 94-100] проводились експериментальні дослідження кінетики сорбції урану з розчинів, які мали різний склад (середовище, рН, початкову

концентрацію урану тощо), в залежності від температури розчинів, витрати сорбентів, розміру їх частинок (Додаток А). Досліди здійснювали в статичних умовах з використанням сорбентів різних типів. Перераховані чинники визначали час досягнення сорбційної рівноваги, який для вивчених сорбентів (Додаток А) варіювався від 10 хв (сорбент – наночастинки силікагелю, модифіковані *Streptococcus lactis*) [66] до 42 діб (сорбент на основі поліетилену, модифікований амідоксимом) [79].

Для опису кінетики сорбції урану дослідники використовували різні кінетичні моделі (табл. 1.1): дифузійні (зовнішнього масопересення, внутрішньої дифузії Бойда-Адамсона-Майєрса, Вебера-Моріса), псевдопершого та псевдодругого порядків, моделі, що враховують внесок в кінетику швидкостей сорбції та десорбції (модель Єловича) та ін. [106-113].

Таблиця 1.1

Рівняння, що застосовуються для опису кінетики сорбції сполук урану досліджуваними сорбентами

Кінетична модель	Кінетичне рівняння в інтегральній формі (лінійна форма)	
Зовнішньої дифузії [108]	$\ln(1 - F) = -\beta \cdot t$ (1.1)	
Внутрішньої дифузії (Бойда-Адамсона-Майєрса) [109]	$\ln(1 - F) = \ln \frac{6}{\pi^2} - B \cdot t$	(1.2)
Внутрішньої дифузії (Вебера-Моріса) [110]	$A = k_{B.-M.} \cdot t^{1/2} + C$	(1.3)
Псевдопершого порядку [111]	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 \cdot t$	(1.4)
Псевдодругого порядку [112]	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 \cdot A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot t$	(1.5)
Єловича [113]	$A = \frac{1}{k_{dec.}} \cdot \ln(\alpha \cdot k_{dec.}) + \frac{1}{k_{dec.}} \cdot \ln t$	(1.6)

де t – час; $F = A/A_p$ – ступінь досягнення рівноваги в системі (ступінь заповнення сорбційного шару); A^I і A_p – кількість сорбованої речовини в момент часу t і в стані рівноваги, відповідно; β – константа швидкості

¹ Примітка. В іноземній літературі замість A та A_p (моль/г) (див. табл. 1.1 та 1.2) використовуються аналогічні за змістом величини q (Q) та q_e (Q_e) (мг/г).

зовнішньої дифузії; B – константа швидкості внутрішньої дифузії; k_{B-M} – константа швидкості внутрішньої дифузії (Вебера-Моріса); C – константа інтегрування в рівнянні Вебера-Моріса; k_1 і k_2 – константи швидкості сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків, відповідно, α – початкова швидкість сорбції; k_{dec} – константа десорбції.

При використанні дифузійних моделей іонний обмін в системі іоніт-розчин сорбату доцільно розглядати з позиції загальної теорії гетерогенних реакцій, згідно з якою іонообмінний процес складається з таких послідовних стадій: 1) дифузії іонів, які сорбуються, із зовнішнього розчину через рідинну плівку, що оточує зерна іоніту (плівкова, або зовнішня дифузія); 2) дифузії іонів, які сорбуються, крізь товщу зерна іоніту (за транспортними каналами) до його функціональних груп (внутрішня, або гелева дифузія); 3) хімічної реакції обміну іонів; 4) дифузії витіснених протийонів з внутрішніх зон зерна іоніту до периферії (гелева, або внутрішня дифузія); 5) дифузії протийонів у фазу розчину крізь плівку рідини (зовнішня дифузія) [106-108].

Стадії 1 і 5, 2 і 4 однотипні за характером дифузії і розрізняються лише за напрямом переміщення іонів, які обмінюються, отже, можна обмежитися розглядом трьох перших (або трьох останніх) стадій. Стадія 3 характеризує чисто хімічну кінетику. Тому експериментальні кінетичні криві прийнято описувати за допомогою моделей дифузійної [106-110] та хімічної кінетики [110-112]. Це дозволяє охарактеризувати механізм сорбції, визначити лімітуючу стадію процесу, а також допомагає вирішити проблему оптимізації сорбційного процесу.

Відомо [106-107], що при описанні сорбції за допомогою моделей дифузійної кінетики сорбція розчинених речовин на твердих сорбентах підкоряється кінетичному рівнянню першого порядку:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K \cdot t \quad , \quad (1.7)$$

де C – концентрація урану в розчині в момент часу t ; C_0 – початкова концентрація урану в розчині; K – константа швидкості сорбції,

та
$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \frac{s}{V} \cdot t, \quad (1.8)$$

де k – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення; s – поверхня обміну сорбенту; V – об'єм розчину; відношення s/V розраховується за формулою:

$$\frac{s}{V} = \frac{S_{num.} \cdot m}{V}, \quad (1.9)$$

де m – наважка сорбенту; $S_{num.}$ – питома поверхня сорбенту.

В рівнянні (1.8) припускається, що в початковий період часу контакту фаз концентрація сорбату на поверхні сорбенту дорівнює нулю, і дифузія всередину частинки сорбенту не приймається до уваги.

Для визначення внеску внутрішньої дифузії в загальну швидкість сорбційного процесу використовують рівняння Бойда-Адамсона-Майерса [109], що описує дифузію з обмеженого об'єму розчину:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right), \quad (1.10)$$

де D – коефіцієнт внутрішньої дифузії; r_0 – середній радіус частинок сорбенту; n – ряд цілих чисел (1, 2, 3, 4 і т. д.).

При великих ступенях перетворення ($F > 0,7$) рівняння (1.10) спрощується:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B \cdot t), \quad (1.11)$$

де B – константа швидкості обміну, що характеризує внутрішньодифузійний механізм і пов'язана з коефіцієнтом внутрішньої дифузії рівнянням:

$$B = \frac{D\pi^2}{r_0^2}. \quad (1.12)$$

Для встановлення внеску швидкості хімічної реакції в загальну швидкість сорбції сполук урану (VI) використовують моделі псевдопершого (1.4) і псевдодругого (1.5) порядків (табл. 1.1), які передбачають, що саме хімічна реакція обміну лімітує процес сорбції. Справедливість тієї чи іншої

моделі передбачає відповідний механізм взаємодії сорбату з функціональними групами сорбенту.

Аналіз літературних даних (Додаток А) показав, що переважна більшість авторів застосовувала в своїх роботах моделі псевдопершого (1.4) та псевдодругого порядків (1.5), причому проведені ними розрахунки свідчать про підпорядкування експериментальних даних моделі псевдодругого порядку. Винятком є кінетика сорбції урану наночастинками Fe(0) [30], тальком [114] та активованим вугіллям на основі лушпиння кокосового горіха [60], яка описувалася моделлю псевдопершого порядку. Більш детально кінетика сорбції урану була вивчена в роботах [75-78, 87, 89, 96], в яких використовувались різноманітні кінетичні та дифузійні моделі, а також були проведені розрахунки термодинамічних параметрів активації (E_a , $\Delta G^\#$, $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$) [82, 87]. На підставі здійснених обчислень з'ясувалося, що швидкість сорбції урану органічними іонами АМП, АМ-п, Lewatit K6267, Lewatit MonoPlus MP600XL, Purolite A500u та Purolite A600u [75], Амберлітом XAD-16 та його композитом з карміною кислотою [76], а також FeOOH [89] лімітується швидкістю внутрішньої дифузії урану усередину частинок сорбентів, а при використанні бітумних сланців протікає в змішанодифузійному режимі [87].

Слід зазначити, що автори в основному лише констатували факт підпорядкування кінетичних залежностей моделі псевдодругого порядку, іноді на основі цього факту робили висновок щодо хемосорбційного механізму процесу, не підтверджуючи його додатковими дослідженнями.

Проаналізувавши дослідження кінетики сорбції іонів важких металів, в тому числі урану, варто зауважити, що моделі псевдопершого та псевдодругого порядків більш широко використовують закордонні вчені, а дифузійні моделі чи одночасно дифузійні та кінетичні моделі – науковці з України та країн ближнього зарубіжжя [див., наприклад, 82, 115-119].

1.3.2. Рівновага та термодинаміка процесу розподілу урану (VI) в системі водний розчин солі уранілу – сорбційний матеріал

Вивчення сорбції сполук урану в рівноважних умовах є важливим етапом досліджень, оскільки дозволяє розрахувати сорбційну ємність досліджених матеріалів, обчислити термодинамічні параметри процесу. Такі розрахунки можливі після використання певних сорбційних рівнянь (табл. 1.2, 1.3) для описання експериментально одержаних ізотерм сорбції та знаходження параметрів сорбції, що фігурують в рівняннях тієї чи іншої моделі. Одержані дані корисні для визначення механізму сорбції.

Таблиця 1.2

Рівняння для опису ізотерм сорбції сполук урану

Модель	Рівняння	Лінеаризована форма рівняння
Генрі [120]	$A = K_G \cdot C_p$	$A = K_G \cdot C_p$ (1.13)
Ленгмюра [121]	$A = A_\infty \cdot \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$	$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot K_L} + \frac{1}{A_\infty} \cdot C_p$ (1.14)
Фрейндіха [122]	$A = K_F \cdot C_p^{1/n}$	$\lg A = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p$ (1.15)
Дубініна-Радущкевича (Д-Р) [120]	$A = A_\infty \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{E^2}\right)$	$\ln A = \ln A_\infty - \frac{\varepsilon^2}{E^2}$ (1.16)
Темкіна [123]	$A = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te} \cdot C_p)$	$A = \frac{RT}{b_{Te}} \ln a_{Te} + \frac{RT}{b_{Te}} \ln C_p$ (1.17)
Сіпса [124]	$A = A_\infty \frac{(K_S C_p)^\gamma}{1 + (K_S C_p)^\gamma}$	- (1.18)
Редліха-Петерсона [125]	$A = \frac{K_{RP} C_p}{1 + a_{RP} C_p^{\beta_{RP}}}$	- (1.19)

де K_G – константа Генрі; K_L – константа сорбційної рівноваги Ленгмюра; K_F та $1/n$ – константи ізотерми Фрейндіха; E – характеристична енергія сорбції; $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$ – сорбційний потенціал; a_{Te} та b_{Te} – константи рівняння Темкіна; K_S та γ – константи рівняння Сіпса; K_{RP} , a_{RP} та β_{RP} – константи рівняння Редліха-Петерсона.

Модель Ленгмюра заснована на тому, що поглинання сорбату відбувається на енергетично однорідних сорбційних центрах [120, 121]. Моделі Фрейндліха [122] та Темкіна [123] застосовуються для опису сорбції на енергетично неоднорідних поверхнях, тому в першу чергу відбувається заповнення сорбційних центрів з максимальною енергією. Рівняння Дубініна-Радушкевича застосовується для опису сорбції на мікропористих сорбентах [120]; воно більш загальне, ніж рівняння Ленгмюра, тому що не бере до уваги умову однорідності поверхні сорбату і сталість сорбційного потенціалу [120]. В роботах [28, 35, 36, 76, 81, 87] зазначається, що за значенням характеристичної енергії сорбції E можна визначити механізм сорбції: при $E < 8$ кДж/моль має місце фізична сорбція, при $8 < E < 16$ кДж/моль – іонний обмін або хемосорбція.

В табл. 1.3 наведені приклади використання різних моделей ізотерм сорбції при вивченні рівноваги сорбції урану, з якої видно, що найчастіше використовуються двопараметрові рівняння (Ленгмюра, Фрейндліха, Д-Р) завдяки їх простоті та зручності. Застосування трипараметрових рівнянь (Редліха-Петерсона, Сіпса) викликає певні математичні труднощі, що ускладнює їх використання на практиці. Слід зазначити, що наведені трипараметрові рівняння є спробою авторів, які їх запропонували, об'єднати найбільш поширені рівняння Ленгмюра і Фрейндліха, причому в граничних випадках ($\gamma=1$, $\beta_{RP}=1$), трипараметрові рівняння перетворюються на рівняння Ленгмюра.

В більшості робіт експериментальні ізотерми сорбції урану описуються рівнянням Ленгмюра, краще, ніж іншими, або однаково добре описуються рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха (табл. 1.3). Порівнюючи використання рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха при описанні ізотерм сорбції, можна зауважити, що застосування останнього рівняння є більш обмеженим, оскільки не дає можливості розрахувати значення граничної сорбційної ємності та не може використовуватись при обчисленні термодинамічних параметрів сорбції. Крім того, чисельні значення та одиниці вимірювання

констант Фрейндліха (K_F) залежать від знайдених в кожному конкретному випадку значень констант $1/n$, що, безумовно, ускладнює використання констант Фрейндліха для порівняння сорбційної активності різних сорбентів щодо того чи іншого сорбату, зокрема, урану.

Можна очікувати, що для цього підійдуть термодинамічні параметри сорбції, перш за все стандартна вільна енергія Гібса ($\Delta G_{сорб.}^0$), яку розраховували за рівняннями [6, 9, 126]:

$$\Delta G_{сорб.}^0 = -RT \ln K, \quad (1.20)$$

або
$$\Delta G_{сорб.}^0 = \Delta H_{сорб.}^0 - T \cdot \Delta S_{сорб.}^0 . \quad (1.21)$$

де K – константа сорбційної рівноваги; $\Delta H_{сорб.}^0$ – зміна ентальпії в процесі сорбції; $\Delta S_{сорб.}^0$ – зміна ентропії системи в процесі сорбції.

Для розрахунку $\Delta H_{сорб.}^0$ та $\Delta S_{сорб.}^0$ використовуються рівняння

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{сорб.}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{сорб.}^0}{R} \quad (1.22)$$

або
$$\ln K = -\frac{\Delta H_{сорб.}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (1.23)$$

$$\Delta S_{сорб.}^0 = \frac{\Delta H_{сорб.}^0 - \Delta G_{сорб.}^0}{T} . \quad (1.24)$$

Аналіз літератури з цього питання та даних, наведених в табл. 1.3, показав, що при розрахунку $\Delta G_{сорб.}^0$ за рівнянням (1.20) її чисельне значення залежить від розмірності константи K , оскільки в жодній роботі не використовувалася безрозмірна термодинамічна константа рівноваги, як вимагають класичні уявлення фізичної хімії [127].

Автори робіт [51, 68, 76-78] (табл. 1.3) для розрахунків використовували знайдену за рівнянням Ленгмюра константу сорбційної рівноваги, виражену в $\text{дм}^3/\text{мг}$, а автори робіт [28, 34, 67, 52] – коефіцієнт розподілу урану (K_D) між фазами сорбенту та розчину, виміряний в $\text{см}^3/\text{г}$. В обох випадках (особливо при використанні K_D) розрахунки призводять до занижених значень $\Delta G_{сорб.}^0$ (табл. 1.3).

Відомості щодо вивчення сорбції урану (VI) в рівноважних умовах

№	Сорбент	Т, К	Модель ізотерми	Термодинамічні параметри сорбції			Джерело
				$-\Delta G_{сорб.}^0$,	$\Delta H_{сорб.}^0$,	$\Delta S_{сорб.}^0$,	
				кДж/моль		$\frac{Дж}{моль \cdot К}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Композит $CoFe_2O_4$ / вуглецеві нанотрубки	298-328	Ленгмюра; Фрейндліха; Д-Р	7,9÷9,5	8,5	50	[28]
2.	Магнітний сорбент амідоксим/ Fe_3O_4	278-318	Ленгмюра; Фрейндліха	17,1÷20,3	5,0	79	[31]
3.	Магнітні мікросфери амідоксим/ Fe_3O_4 / SiO_2	298-338	Ленгмюра; Фрейндліха	18,4÷22,9	14,9	114	[33]
4.	Магнітний нанокompозит Fe_3O_4 / TiO_2	-	Ленгмюра; Фрейндліха	1,8÷4,9	23,8	87	[34]
5.	Магнітний композит Fe(II) - хітозан	298-328	Ленгмюра; Фрейндліха; Д-Р	20,5÷22,6	9,2	64	[35]
6.	Fe_3O_4 / MnO_2 у вигляді порожнистих сфер	293-333	Ленгмюра; Фрейндліха; Д-Р	14,6÷18,0	10,5	85	[36]
7.	Трьохвимірні гібридні матеріали Ni-Al / ШПГ / графен	298-328	Ленгмюра; Фрейндліха	12,1÷15,7	22,9	118	[44]
8.	Наноструктуровані TiP_2O_7 , ZrP_2O_7 , $Zr_{0,5}Ti_{0,5}P_2O_7$	-	Ленгмюра, Фрейндліха	29,7÷33,9	8,1÷10,2	128÷145	[48]
9.	Неорганічний сорбент СМК-3 (1), композит СМК-3 / поліанілін (2)	288-313	Ленгмюра; Фрейндліха	15,3÷23,8	30,1 (1) 41,8 (2)	157 (1) 209 (2)	[51]
10.	Композит наночастинок оксиду графену/сепіоліт	298-338	Ленгмюра; Фрейндліха	10,9÷14,1	12,8	79	[52]
11.	Композит поліамідоксим/ відновлений оксид графену	273-313	Ленгмюра; Фрейндліха	27,7÷33,8	14,2	154	[53]
12.	Композити вуглецеві нанотрубки/полівініловий спирт	-	Ленгмюра; Фрейндліха	11,5÷13,1	-13,5; -23,8	7; 37	[57]
13.	Силікагель/аміногрупи або вінільні групи	298-318	Ленгмюра; Фрейндліха	3,9÷6,6	37,2	138	[63]
14.	Кристалічний наноструктурований SnO_2	-	Ленгмюра; Фрейндліха	18,3÷23,6	25,2	150	[67]
15.	Композит цирконій-стибій оксид/поліакрилонітрил	293-333	Ленгмюра; Фрейндліха	16,6÷23,4	33,2	170	[68]
16.	Амберліт XAD-16; композит XAD-16/ кармінова кислота	-	Ленгмюра; Фрейндліха; Темкіна; Д-Р	24,1÷28,3	16,5	141	[76]
17.	Хелатні іонообмінні смоли	298-328	Ленгмюра; Фрейндліха; Темкіна; Д-Р	7,3÷13,9	65,6	244	[81]

Продовження табл. 1.3							
1	2	3	4	5	6	7	8
18.	Сепіоліт	-	Ленгмюра; Фрейндліха	19,4÷22,6	26,9	159	[85]
19.	Гідроксиапатит, фтор-гідроксиапатит	298- 338	Ленгмюра; Фрейндліха	22,6÷28,4	10,4÷ 12,5	115÷ 118	[86]
20.	Бітумні сланці	298- 338	Ленгмюра; Фрейндліха; Д-Р	23,7÷30,5	30,0	170	[87]
21.	Цеоліт, вкритий MgO	293- 328	Ленгмюра; Фрейндліха; Редліха- Петерсона	5,15÷8,18	22,1	86	[94]
22.	Наноцеоліти NaX (1), CaX (2), MgX (3), MnX (4), наночастинки ZnO (5), композит NaX/ZnO (6)	-	Генрі; Фрейндліха; Сіпса	15,0÷46,1	-17,2 (5), 3,2 (6)	-7 (5), 154 (6)	[95]
23.	Інсолюбілізована гумінова кислота з ґрунту Йорданії	-	Ленгмюра; Фрейндліха; Д-Р	-0,6 ÷ -3,0	50,0 (рН 3), 14,4 (рН 1)	38÷ 198	[99]

Наприклад, при використанні в якості сорбентів магнітного нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ $\Delta G_{\text{сорб.}}^0 = -1,8 \div -4,86$ кДж/моль [34], композитів CoFe_2O_4 на вуглецевих нанотрубках $\Delta G_{\text{сорб.}}^0 = -7,89 \div -9,48$ кДж/моль [28], композиту, утвореного наночастинами оксиду графену на сепіоліті $\Delta G_{\text{сорб.}}^0 = -10,9 \div -14,1$ кДж/моль [52]. Отримані значення $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$ суперечать хемосорбційному механізму сорбції, визначеному авторами на підставі підпорядкування кінетики сорбції моделі псевдодругого порядку [28] та іншими дослідженнями [34, 52]. Лише в роботах [33, 87] автори використали для розрахунків концентраційну константу рівноваги, виражену в $\text{дм}^3/\text{моль}$, що, по-перше, більш виправдано з точки зору фізичної хімії, а по-друге – дає більш логічні чисельні значення $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$. Крім того, при розрахунках константи Ленгмюра і $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$ (рівняння 1.20) жодним дослідником не враховувалася конкурентна сорбція розчинника (води) і розмір частинок сорбату та молекул води [126], що також призводить до занижених значень $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$.

Сорбція урану переважною більшістю сорбентів (табл. 1.1) є ендотермічним процесом ($\Delta H_{\text{сорб.}}^0 > 0$), який супроводжується

розупорядкуванням системи ($\Delta S_{\text{сорб.}}^0 > 0$). Мінімальне позитивне значення $\Delta H_{\text{сорб.}}^0$ (3,2 кДж/моль) знайдене при використанні композиту наноцеоліт NaX/ZnO [95], а максимальне (50 кДж/моль) – при використанні інсолюбілізованої гумінової кислоти [99]. Навпаки, сорбція сполук урану композитами з вуглецевих нанотрубок, модифікованих полівініловим спиртом [57] або наночастинками ZnO [95] є екзотермічним процесом ($\Delta H_{\text{сорб.}}^0 < 0$).

Вчені, які описували експериментальні ізотерми сорбції рівнянням Д-Р [28, 35, 36, 76, 87, 99], змогли використати чисельні значення характеристичної енергії сорбції (E) для визначення механізму сорбції. Так, наприклад, висновок про фізичний характер сорбції урану магнітним композитом Fe(II)–хітозан автори зробили на підставі значень $E = 1,1$ кДж/моль та невеликих позитивних значень теплоти сорбції ($\Delta H_{\text{сорб.}}^0 = 9,2$ кДж/моль) [35]. При сорбції урану бітумними сланцями [87] $E = 10$ кДж/моль, що у поєднанні з $\Delta H_{\text{сорб.}}^0 = 30$ кДж/моль свідчить про те, що досліджений процес відноситься до специфічної сорбції та перебігає за іонообмінним механізмом.

Таким чином, для встановлення механізму сорбції урану необхідно використовувати комплексні дослідження із застосуванням декількох сорбційних рівнянь, що доповнюють одне одного.

1.1.3. Механізм сорбції урану (VI) сорбентами різної природи

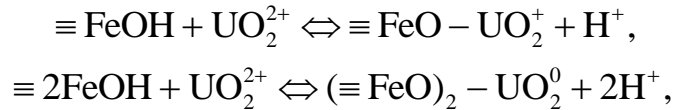
Аналіз даних літератури [28-103] (Додаток А) показав, що при взаємодії сполук урану (катионів, аніонів, нейтральних молекул різного складу в залежності від середовища, з якого відбувалося вилучення урану, та рН розчинів) з сорбентами різних типів мають місце такі процеси: поверхневе комплексоутворення, іонний обмін, осадження, поверхнева полімеризація, Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Встановлення механізму взаємодії урану з

функціональними групами сорбентів здійснюється з використанням спектроскопічних методів (ІЧ, УФ, СДВ та ін.), а також досліджень кінетики, рівноваги та термодинаміки сорбції.

С. Корецький [128] зазначає, що на поверхні сорбентів можуть утворюватися різні типи зв'язків з сорбатом. Якщо сорбція між сорбатом і поверхнею сорбенту викликана порівняно міцними хімічними зв'язками, такими як іонні і ковалентні, сорбцію визначають як "специфічну". Це "внутрішньосферний" тип утворених сорбційних комплексів. Якщо сорбція відбувається внаслідок кулонівської або Ван-дер-Ваальсової взаємодії, то сорбція вважається "неспецифічною", а тип сорбційних комплексів – "зовнішньосферним". Згідно [129] при зовнішньосферному комплексоутворенні принаймні одна молекула води залишається між функціональною групою та сорбованим іоном.

В роботах [130, 131] зазначається, що розрізнити внутрішньосферне та зовнішньосферне комплексоутворення (до останнього автори відносять також іонний обмін) можна шляхом вивчення залежності сорбції від рН та іонної сили розчинів сорбатів, оскільки поверхнєве комплексоутворення залежить від рН, тоді як іонний обмін залежить від іонної сили розчинів. Цей підхід використовувався авторами робіт [33, 52, 84-85]. Так, наприклад, в роботі [84] зазначається, що сорбція іонів уранілу на палигорськіті, модифікованому амідоксимом, має хімічний характер і відбувається внаслідок утворення внутрішньосферних комплексів, а не іонного обміну, оскільки спостерігалася сильна залежність сорбції від рН та її незалежність від іонної сили. Навпаки, сорбція урану мезопористим матеріалом SBA-15 на основі силікагелю [61] зменшується при зростанні іонної сили, що свідчить про зовнішньосферне комплексоутворення. Сорбція урану на сепіоліті [85] в залежності від рН здійснюється або за механізмом іонного обміну та зовнішньосферного комплексоутворення ($\text{pH} < 5$), або за рахунок внутрішньосферного комплексоутворення ($\text{pH} > 5$).

В роботах [29, 31, 36-37] зазначається, що вилучення сполук урану магнітними сорбентами відбувається за складним сорбційно-відновлюваним механізмом, що включає поверхнєве комплексоутворення сполук урану як з ферумвмісними складовими [37]:



так і з іншими складовими композитів, зокрема, амідоксимними групами [31].

В роботі [91] детально розглянуто механізм взаємодії катіонів уранілу з поверхнею феригідриту у відсутності та присутності різних кількостей карбонат- та фосфат-іонів. Показано, що внаслідок поверхневого комплексоутворення можуть утворюватися комплекси різного складу, в тому числі, може відбуватися їх поверхнева полімеризація. Наприклад, у відсутності будь-яких аніонів, крім OH^- , утворюються комплекси складу $\equiv(\text{FeOH})_2\text{UO}_2(\text{OH})_n$, де $n = 1, 2, 3$. У присутності ортофосфат-іонів утворюються потрійні комплекси складу $(\text{FeOH})_2\text{UO}_2\text{PO}_4^{2-}$.

Механізм поверхневого комплексоутворення був визначений також в роботах [31, 34, 51, 52, 88, 96], механізм іонного обміну – в роботах [47, 71, 72, 100], змішаний механізм – в роботах [44, 46, 77, 78].

Наприкінці слід зазначити, що наведені в літературі сорбційні, кінетичні та рівноважні характеристики сорбентів визначені за різних умов проведення експериментів, що ускладнює систематизацію їх сорбційних властивостей та здійснення цілеспрямованого вибору найбільш перспективних сорбентів для вилучення сполук урану.

Висновки до Розділу 1

Значна кількість публікацій щодо дослідження вилучення сполук урану з водних розчинів сорбентами різних типів свідчить про важливість цього напрямку наукових досліджень. Підвищена цікавість науковців викликана необхідністю вилучення сполук урану з водних розчинів, в тому числі, технологічних розчинів, шахтних та стічних вод, які утворюються під час

видобутку та переробки урановмісних корисних копалин [132-138]. Кількість останніх з кожним роком зростає, що обумовлено значним попитом на уран та його сполуки у зв'язку з широким застосуванням уран-плутонієвого паливного циклу в атомній енергетиці [139].

Однак залишаються не вирішеними ще багато важливих питань, які стосуються сорбції урану з водних розчинів, наприклад, за якими критеріями слід обирати сорбенти для вилучення урану з розчинів того чи іншого складу; які математичні моделі слід використовувати для коректного опису кінетики та ізотерм сорбції; які механізми лежать в основі поглинання урану сорбентами різних типів. Крім того, раніше вивчені сорбенти мають певні недоліки, пов'язані, або зі складністю синтезу та високою вартістю, а отже, важкодоступністю, або (у випадку доступних сорбентів невисокої вартості) зі значною витратою, складністю розділення фаз та довготривалістю процесу. Слід зазначити, що незаслужено мало уваги в останні роки приділялося дослідниками вивченню сорбції урану волокнистими іонітами, перспективними, перш за все, з кінетичної точки зору.

Отже, актуальним є дослідження нових сорбентів, зокрема на основі неорганічних (силікагель) та органічних (сильнокислотний гелевий катіоніт) матеріалів, модифікованих цирконійвмісними сполуками, а також відомих іонітів (ФІБАН), сорбційні властивості яких по відношенню до урану раніше не вивчалися. Вирішення цього питання пов'язане з розв'язанням низки задач, основними з яких є встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, колоїдно-хімічними властивостями цирконій-кремнеземних, органо-неорганічних, волокнистих (ФІБАН) іонітів та їх сорбційною здатністю щодо урану (VI), що міститься в розчинах різного складу, а також встановлення колоїдно-хімічних закономірностей процесу сорбційного вилучення урану (VI) обраними синтетичними іонітами та регенерації сорбентів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали дослідження

В якості сорбатів в роботі використовували сполуки урану (VI), присутні в модельних $2 \cdot 10^{-4}$ М розчинах уранілу ацетату (50 мг/дм^3 у перерахунку на уран) з додаванням $0,02 \text{ моль/дм}^3$ одного з реагентів: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 або NaHCO_3 (за винятком дослідів, спрямованих на вивчення впливу концентрації карбонат-іонів на ефективність сорбції урану). Початкові значення рН отриманих кислих урановмісних розчинів склали 1,8-2,5, а карбонатних – 7,9-8,2.

За даних умов дослідів уран (VI) перебував (рис. 2.1, 2.2) у хлоридних і нітратних розчинах у вигляді катіонів уранілу UO_2^{2+} (98,3%) і катіонних комплексів складу $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$ або $[\text{UO}_2\text{NO}_3]^+$ (1,6%), в сульфатних розчинах – у вигляді суміші сульфатних комплексів складу $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ (33,3%), $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)]$ (33,3%) і ураніл-іонів UO_2^{2+} (33%), а в карбонатних розчинах – у вигляді суміші комплексних аніонів $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (87%) і $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (13%) [140-141].

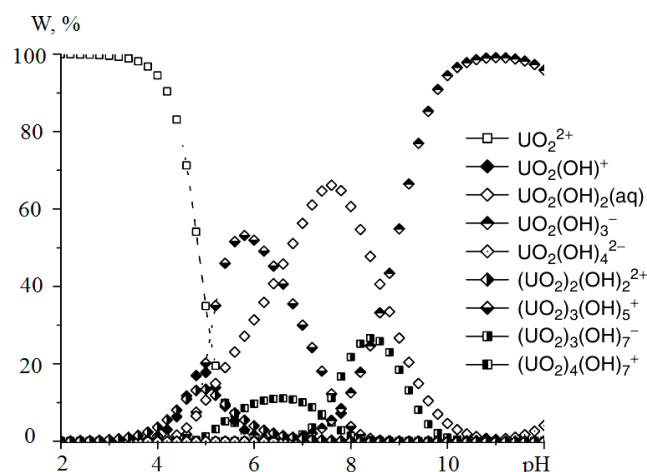


Рис. 2.1. Розподіл форм знаходження урану (VI) ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{зар.}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М) в хлоридних і нітратних ($C_{\text{An}} = 0,02$ М) розчинах з різними значеннями рН [140].

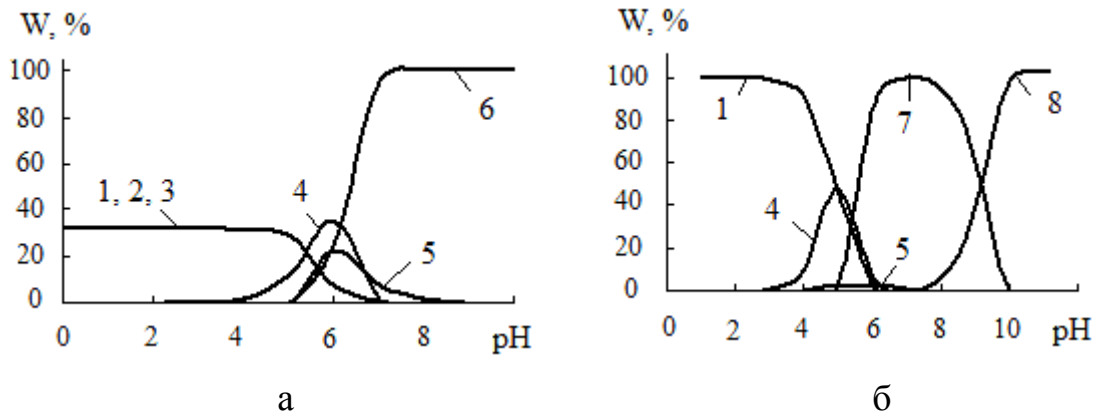


Рис. 2.2. Розподіл форм знаходження урану (VI) ($[UO_2^{2+}]_{\text{зар.}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) в сульфатних (а) і карбонатних (б) розчинах ($C_{An} = 0,02 \text{ M}$) з різними значеннями pH [169]: 1 – UO_2^{2+} ; 2 – $[UO_2(SO_4)]^0$; 3 – $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$; 4 – $[UO_2(OH)]^+$; 5 – $[UO_2(OH)_2]$; 6 – $[UO_2(OH)_3]^-$; 7 – $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$; 8 – $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$.

В окремих дослідях сорбцію урану (VI) проводили з комбінованих ферумвмісних розчинів складу, г/дм³: U (VI) – 0,05; Fe³⁺ – 0,25; HCl – 0,73 або HNO₃ – 1,26, з модельних розчинів, що імітували карбонатні шахтні води складу, г/дм³: U (VI) – 0,007, Cl⁻ – 0,14, NaHCO₃ – 3,30, Ca²⁺ – 0,01, Mg²⁺ – 0,07 [142], а також з модельних розчинів, що імітували технологічні розчини, які утворюються при сірчаноокислій обробці «бідних» уранових руд і містять, г/дм³: U (VI) – 0,10, Ca²⁺ – 0,50, Mg²⁺ – 0,50, Fe³⁺ – 0,50, Al³⁺ – 2,00, SO₄²⁻ – 15,00 [132].

При виборі зазначених розчинів виходили з того, що з розчинами подібних складів доводиться стикатися в практиці очищення технологічних розчинів і стічних вод підприємств урановидобувної промисловості [132-138] після сірчаноокислого або содового вилуговування уранових руд, після екстракційного вилучення урану з освітлених розчинів [134], а також при очищенні рудничних і техногенних вод підприємств, що переробляють нетрадиційні урановмісні ресурси [143]. Останніми, згідно Червоної книги МАГАТЕ, вважаються фосфатні мінерали (в тому числі, монацити, фосфорити), руди кольорових металів, карбонатити, чорні сланці і лігніти (буре вугілля).

Розчини готували на деіонізованій воді з хімічно чистих реагентів: $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chemapol, Чехія), NaHCO_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, концентрованої HNO_3 (густина 1385 кг/м^3), 10% розчину HCl і 40% розчину H_2SO_4 .

В якості сорбентів використовували такі матеріали.

1. Цирконій-кремнеземні мезопористі зразки, синтезовані в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України методами моно- або бітемплатного (солюбілізаційного) синтезу [144-145]. Для дослідження було надано 10 зразків вказаних сорбентів, що відрізняються складом (вмістом цирконій оксиду), умовами синтезу та обробки зразків (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Склад, умови синтезу і подальшої обробки цирконій-кремнеземних сорбентів [145, 146]

Сорбент	ПАР	Мольне співвідношення $\text{C}_n\text{PyHal}:\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{H}_2\text{O}^*$	Мольне співвідношення $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$	$W(\text{ZrO}_2)$, %	Умови обробки	
					Гідротермальна обробка (середовище, температура)	Термічна обробка (температура)
<i>Zr, Si-1</i>	C_{14}PyCl	1:4:5000	1:6,5	24	м.р., 80°C	600°C
<i>Zr, Si-2</i>	C_{10}PyCl	1:2:2000	1:5,0	29	м.р., 80°C	600°C
<i>Zr, Si-3</i>	C_{16}PyCl	1:4:8000	1:5,0	29	м.р., 80°C	600°C
<i>Zr, Si-4</i>	C_8PyCl	1:0,8:1320	1:5,0	29	H_2O , 80°C	590°C
<i>Zr, Si-5</i>	C_{18}PyBr	1:4:8000	1:5,0	29	м.р., 80°C	600°C
<i>Zr, Si-6</i>	C_{14}PyCl	1:4:3330	1:5,0	29	H_2O , 100°C	600°C
<i>Zr, Si-7</i>	C_{16}PyCl	1:4,3:3600	1:5,0	29	м.р., 80°C	600°C
<i>Zr, Si-8**</i>	C_{16}PyCl , EAC_{10}	1:0,25:2:1778	1:3,5	37	–	530°C
<i>Zr, Si-9**</i>	C_{16}PyCl , EAC_{10}	1:0,25:2:1778	1:3,5	37	H_2O , 80°C	530°C
<i>Zr, Si-10**</i>	C_{16}PyCl , EAC_{10}	1:0,25:2:1778	1:3,5	37	H^+ , 80°C	530°C

* C_nPyHal – алкілпіридиній галогеніди; EAC_n – етаноламіди карбонових кислот.

**Для зразків *Zr, Si-8*, *Zr, Si-9* та *Zr, Si-10* наведено мольне співвідношення реагентів $\text{C}_n\text{PyHal}:\text{EAC}_n:\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{H}_2\text{O}$.

Синтез цирконій-кремнеземних сорбентів на основі водних розчинів натрій силікату і алкілпіридиній галогенідів (в деяких випадках – їх сумішей з етаноламідами) [144-147] полягав у тому, що в розбавлений розчин, що містив натрій силікат і цирконіл хлорид, вводили розчин ПАР, концентрація якої відповідала області стабільного існування пластинчастих міцел. Основна особливість цієї методики полягає у використанні певних для кожної системи, кожного гомолога-темплату, мольних співвідношень реагентів та концентрацій розчинів ПАР (табл. 2.1) [146].

Вихідні свіжосинтезовані зразки сорбентів піддавали гідротермальній (при температурах 80-100⁰С в дистильованій або підкисленій воді, або в маточному розчині) і термічній обробкам (табл. 2.1). Зразок *Zr,Si-8* прокалювали без гідротермальної обробки [145]. В роботах [145-146] наводяться текстурні характеристики даних сорбентів на різних етапах їх отримання (мезофаз, що містять ПАР, і зразків сорбентів після прокалювання).

2. Органо-неорганічні іоніти, синтезовані в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України шляхом модифікації сильнокислотного гелевого сульфокатіоніту (полімерної матриці) *Dowex HCR-S* (Dow Chemical) в Н-формі цирконій гідрофосфатом (*ГФЦ*). Для порівняння використовували вихідний немодифікований органічний катіоніт *Dowex HCR-S* і неорганічний іоніт *ГФЦ*.

В роботі [148] зазначається, що вихідний органічний іоніт послідовно промивали 1 М розчинами NaOH і HCl для видалення неорганічних домішок, потім відмивали деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату. Після цього смолу витримували 1 год в ацетоні для реорганізації полімерної матриці і висушували в ексікаторі над CaCl₂ до постійної маси. В такий спосіб був отриманий зразок *КС-0*, який в подальшому модифікували. Пориста структура гелевих смол, зокрема, зразка *КС-0* [149-151], в набряклому стані є складною. Вона включає в себе кластерно-каналну систему, де зосереджені функціональні групи і здійснюється перенесення іонів, міжгелеві проміжки, в

яких розташовуються гідрофобні ділянки полімерних ланцюгів, і дефекти структури. Розмір каналів складає величину порядку 1 нм, кластерів – 10 нм, міжгелевих проміжків – 100 нм, дефектів структури – 100 мкм.

Процедура модифікування зразка *КС-0* ГФЦ включала: а) імпрегнування зразка *КС-0* 0,01; 0,1; 0,3 або 1 М розчином $ZrOCl_2$ протягом 24 год; б) промивання 0,01 М розчином HCl для видалення необмінно сорбованого електроліту (промивання припиняли, коли значення рН елюату досягало 2); в) обробку 0,01; 0,1; 0,3 або 1 М розчином H_3PO_4 і промивання деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату; г) обробку зразка ультразвуком в деіонізованій воді для видалення осаду із зовнішньої поверхні гранул; д) висушування гранул в ексікаторі до постійної маси.

Зазначеним способом були отримані зразки *КС-1*, *КС-4*, *КС-5*, *КС-7-КС-9* і зразок *КС-2*, але в цьому випадку методика модифікування не включала стадію (б). Зразок *КС-3* отримували послідовним семиразовим введенням ГФЦ в полімерну матрицю, а кожна з процедур модифікування включала стадії (а, б, в). Зразок *КС-6* відрізнявся способом обробки полімерної матриці перед проведенням модифікування. Інші зразки відрізнялися концентрацією вихідних розчинів цирконію хлориду та ортофосфатної кислоти (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Умови синтезу органо-неорганічних сорбентів

Сорбент	$C(ZrOCl_2)$, моль/дм ³	$C(H_3PO_4)$, моль/дм ³	Кратність модифікування
<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

Сполуки цирконію, які містились у складі сорбентів, володіють низкою переваг, наприклад, мають високу спорідненість до урану, надають сорбентам

підвищену механічну міцність та хімічну стійкість, утворюють додаткові сорбційні центри.

3. Волокнисті іоніти ФІБАН, одержані в Інституті фізико-органічної хімії НАН Білорусі: монофункціональний сильнокислотний сульфокатіоніт *ФІБАН К-1* в Н-формі та поліфункціональний аніоніт *ФІБАН А-6* з сильно- і слабоосновними функціональними групами (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Характеристики волокнистих іонітів *ФІБАН К-1* і *ФІБАН А-6* [152]

Характеристика	<i>ФІБАН К-1</i>	<i>ФІБАН А-6</i>
Функціональна група	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \end{matrix} \cdot -\overset{+}{\text{N}} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$
Полімерна основа	Неткане штапельне волокно	Поліакрилонітрильне волокно "нітрон Д"
Обмінна ємність, ммоль/г	3,0	$-\overset{+}{\text{N}} \equiv 2,0; -\text{N} = 1,0$
Питома поверхня, м ² /г	0,3	
Робочий інтервал рН	0 – 14	0 – 12
Діаметр волокон, мкм	40	20

2.2. Методи і методики дослідження

Сорбційні дослідження

Сорбцію урану (VI) вивчали в статичних умовах при перемішуванні в апараті для струшування *Water bath shaker type 357* (Elpan, Польща) при $(10-40) \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 60 с - 7 діб (табл. 2.4). Маса повітряно-сухого сорбенту становила 0,005-0,75 г, а об'єм розчину – 50 см³, що відповідало витраті сорбентів 0,1-10,0 г/дм³ та співвідношенню твердої і рідкої фаз від 1:10000 до 1:100 (табл. 2.4). Сорбцію проводили з використанням сорбентів, попередньо набряклих в деіонізованій воді. Після проведення сорбції протягом певного часу (табл. 2.4) тверду і рідку фази розділяли: у випадку використання цирконій-кремнеземних сорбентів – методом ультрафільтрації через пергаментні ультрафільтри, попередньо замочені у деіонізованій воді протягом 45-50 хв – часу, достатнього для ефективної роботи ультрафільтра;

у випадку органо-неорганічних сорбентів та волокнистих іонітів ФІБАН – фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка».

Таблиця 2.4

Умови проведення сорбції сполук урану (VI) дослідженими сорбентами

Сорбенти	Середовище	pH	Час сорбції	T, K	Витрата сорбенту, г/дм ³
<i>Цирконій-кремнеземні</i>	Сульфатне	2	5-7 год	293-313	0,1-0,6
	Карбонатне	8			
<i>Органо-неорганічні</i>	Хлоридне	2-	0,3-170 год	283-303	0,5-10,0
	Нітратне	2,5			
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	2-	1-25 хв	293	0,5-10,0
	Нітратне	2,5			
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне	2	1-25 хв	293	0,5-8,0
	Карбонатне	8			

Доцільність застосування різних методів розділення фаз, які б забезпечували максимально повне відділення рідини від твердої фази, обумовлена різною природою та структурою сорбентів (волокна та частинки, різні за розміром і будовою). Після розділення фаз відбирали аліквоту розчину для аналізу на вміст урану (VI), а в ряді дослідів, і для аналізу на вміст феруму (III).

Суть фотометричного визначення урану (VI) [153] полягала в тому, що пробу об'ємом 10 см³ поміщали у мірну колбу місткістю 25 см³, додавали 12 см³ нітратної кислоти, обробленої сечовиною, 3 см³ 0,25% розчину арсеназо III і перемішували. Оптичну густину розчину визначали за допомогою фотоколориметра *КФК-2МП* (Загорський ОМЗ, РФ) щодо холостої проби при довжині хвилі 670 нм і товщині поглинаючого шару 1 см.

Суть фотометричного визначення феруму (III) полягала в тому, що пробу об'ємом 0,4 см³ поміщали у мірну колбу місткістю 50 см³, доводили об'єм розчину до мітки деіонізованою водою і перемішували. Отриманий розчин переливали в конічну колбу об'ємом 100 см³, додавали 5 см³ 10%

розчину сульфосаліцилової кислоти і 5 см³ 25% розчину амоніаку. Оптичну густину розчину визначали за допомогою фотоколориметра *КФК-2МП* (Загорський ОМЗ, РФ) щодо холостої проби при довжині хвилі 400 нм і товщині поглинаючого шару 5 см [154].

Для дослідження кінетики сорбції використовували серію однакових наважок сорбенту і розчини сорбату однакової концентрації ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) та об'єму (50 см³). Через певні проміжки часу розчин відокремлювали від сорбенту і аналізували його на вміст урану (в ряді випадків також і феруму) за методиками, описаними вище.

Для отримання ізотерм сорбції сполук урану використовували серію однакових наважок сорбенту і розчини сорбату об'ємом 50 см³ різної концентрації ($(0,1-10,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), поміщені в конічні колби на 250 см³. Через час, необхідний для досягнення сорбційної рівноваги, розчин відокремлювали від сорбенту і аналізували на вміст урану (VI) за методикою, описаною вище.

Про ефективність сорбції сполук урану (VI) і феруму (III) дослідженими сорбентами судили за ступенем сорбції (S):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

і значенням питомої сорбції (A):

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (2.2)$$

де C_0 , C і C_p – концентрації металів в розчині, відповідно, до сорбції, після сорбції та в стані рівноваги, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – наважка сорбенту, г.

Дослідження десорбції сполук урану (VI) та умов регенерації сорбентів

Для проведення дослідів по десорбції сполук урану (VI) з метою встановлення механізму сорбції, регенерації сорбентів і концентрування урановмісних розчинів використовували зразки сорбентів після сорбції урану

(VI), висушені на повітрі до постійної маси. Десорбцію проводили в статичному режимі деіонізованою водою, а також 1 М розчинами H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , NaHCO_3 , NaOH (табл. 2.5). Для цього в скляні колби об'ємом 250 см^3 , що містили певну кількість *U*-форми сорбенту, додавали 50 см^3 одного з перерахованих вище десорбуючих агентів (табл. 2.5), колби закривали притертими пробками і струшували протягом 15-480 хв. Потім відділяли водну фазу від сорбенту і визначали вміст урану (VI) у рідкій фазі за методикою, описаною вище. Ступінь десорбції ($S_{\text{дес.}}$) урану (VI) розраховували за рівнянням:

$$S_{\text{дес.}} = \frac{C_{\text{дес.}}}{C_0 - C} \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

де $C_{\text{дес.}}$ – концентрація урану (VI) в розчині після десорбції, моль/дм³.

Таблиця 2.5

Умови проведення десорбції сполук урану (VI) дослідженими сорбентами

Сорбенти	Середовище	Маса <i>U</i> -форми сорбенту, г	Час десорбції, хв	Десорбуючий агент
<i>Цирконій-кремнеземні</i>	Сульфатне	0,02	480	H_2O , H_2SO_4 , NaHCO_3 , HCl , NaCl
	Карбонатне			
<i>Органо-неорганічні</i>	Хлоридне	0,10	15-160	H_2O , H_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2SO_4
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	0,25	5-30	H_2O , H_2SO_4 , NaHCO_3 , H_3PO_4 , HCl , NaCl
	Нітратне			
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне	0,25	5-60	H_2O , H_2SO_4 , NaHCO_3 , NaOH
	Карбонатне			

Визначення колоїдно-хімічних властивостей сорбентів

Питому поверхню цирконій-кремнеземних зразків знаходили за сорбцією аргону методом БЕТ [145-147, 155] (зразки *Zr,Si-1* – *Zr,Si-10*) та за даними ізотерм низькотемпературної сорбції-десорбції азоту (зразки *Zr,Si-1* та

Zr, Si-9, відповідні значення у табл. 3.1 вказані в дужках), отриманих на приладі *Quantachrome Autosorb*. Розподіл пор за розмірами визначали за ізотермами десорбції за допомогою ВІН моделі.

При дослідженні органо-неорганічних сорбентів методом еталонної контактної порометрії [149-150] зразки попередньо вакуумували при 353 К, потім фіксували на крупнопористій підкладці і просочували водою при зазначених умовах. Контакт між досліджуванним і еталонними зразками здійснювали при фіксованому тиску 0,1 МПа. Комплект зразок – еталони періодично розбирали і зважували.

Середній радіус частинок цирконій-кремнеземних і органо-неорганічних сорбентів, а також діаметр волокон іонітів ФІБАН визначали за мікрофотографіями, отриманими за допомогою мікроскопа *Sigeta MB-508*, обладнаного камерою Горяєва і приєднаного до комп'ютера. Результати використовували для вивчення розподілу частинок сорбентів за розмірами.

Для характеристики дисперсності цирконій-кремнеземних сорбентів використовували [156]:

середньочисельний радіус

$$\bar{r}_{CЧ} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}, \quad (2.4)$$

середньомасовий радіус

$$\bar{r}_{CM} = \frac{\sum n_i r_i^4}{\sum n_i r_i^3}, \quad (2.5)$$

коефіцієнт полідисперсності

$$\Pi = \frac{\bar{r}_{CЧ}}{\bar{r}_{CM}}, \quad (2.6)$$

де n_i – кількість частинок певної фракції радіусом r_i .

Ізоелектричну точку досліджуваних сорбентів визначали методом мікроелектрофорезу [156]. Цим самим методом визначали електрокінетичний (ζ) потенціал частинок цирконій-кремнеземних сорбентів після сорбції сполук урану (VI). Для вимірювань використовували прилад, аналогічний приладу Абрамсона-Дорфмана [156], який являв собою плоскопаралельний капіляр з

перерізом $(1 \times 25) \cdot 10^{-3}$ м. Величину ζ -потенціалу частинок сорбентів розраховували за формулою Гельмгольца-Смолуховського [156]:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_{ef.}}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2.7)$$

де η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища; ε_0 – діелектрична проникність вакууму; $U_{ef.}$ – електрофоретична рухливість, яку розраховували за формулою

$$U_{ef.} = \frac{h}{\tau \cdot H}, \quad (2.8)$$

де $H = I / (\alpha \cdot S)$ – градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля, В/м; I – сила струму, А; α – питома електрична провідність досліджуваного розчину, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$; S – площа поперечного перерізу камери, м^2 ; h – шлях, який пройшла частинка, м; τ – час, с.

Питома електрична провідність розчинів вимірювали за допомогою кондуктометра *Експерт-002* (Еконікс, РФ).

Визначення хімічного складу і морфології орґано-неорґанічних сорбентів

Хімічний склад інкорпорованого ГФЦ (вміст Zr і Р в сорбенті) визначали рентгенфлуоресцентним методом за допомогою спектрометра *X-Supreme8000 XRF* (Oxford Instruments, Велика Британія).

Для отримання ЯМР ^{31}P спектрів орґано-неорґанічних іонітів зразок поміщали в скляну ампулу діаметром 5 мм, спектри записували на спектрометрі *AVANCE 400* (Bruker, Німеччина) з використанням одноімпульсних методик в режимі накопичення при частоті 162 МГц. Значення хімічних зсувів визначали відносно 85% H_3PO_4 . Отримані ЯМР спектри розкладали на складові за допомогою програми *PeakFit v. 4.12*.

Морфологію орґано-неорґанічних сорбентів досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). ТЕМ зображення отримували

за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа *JEOL JEM 1230* (Jeol, Японія). Зразки попередньо подрібнювали і обробляли ультразвуком.

Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектри зразків сорбентів до і після сорбції сполук урану (VI) отримували за допомогою ІЧ Фур'є-спектрометра *Spectrum BX FT-IR* (Perkin Elmer, США) в таблетках з KBr в інтервалі хвильових чисел $4000-400\text{ см}^{-1}$. Інтерпретацію ІЧ-спектроскопічних даних проводили у відповідності з відомими кореляціями [157-159].

Іонометрія

Значення рН розчинів вимірювали за допомогою універсального іономіру *I-160 MI* (Вимірювальна техніка, РФ) зі скляним електродом і регулювали за допомогою 0,1 М і 1 М розчинів HCl і KOH.

Для отримання достовірних результатів досліди повторювали 5-6 разів. Похибка результатів вимірювань, обчислена за методикою [160], при коефіцієнті надійності 0,95 не перевищувала 2-5%.

РОЗДІЛ 3

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СКЛАД ЦИРКОНІЙ-КРЕМНЕЗЕМНИХ І ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ

3.1. Колоїдно-хімічні характеристики цирконій-кремнеземних сорбентів

Результати дослідів, спрямованих на вивчення колоїдно-хімічних характеристик цирконій-кремнеземних сорбентів, показали, що всі зразки мають високорозвинену поверхню (700-1300 м²/г) і є мікрогетерогенними полідисперсними системами (табл. 3.1). Зіставлення величин питомої поверхні сорбентів з розміром їх частинок (табл. 3.1) дозволяє зробити висновок щодо пористої структури досліджених сорбентів.

Аналіз даних, наведених в табл. 3.1, показав, що зменшення питомої поверхні цирконій-кремнеземних сорбентів спостерігається в наступних випадках:

- 1) при збільшенні вмісту цирконій оксиду в складі сорбенту;
- 2) при збільшенні довжини алкільного ланцюга ПАР-темплату (при постійному вмісті цирконій оксиду, близьких мольних співвідношеннях реагентів і умов подальшої обробки сорбентів) – зразки *Zr,Si-3* і *Zr,Si-5*; *Zr,Si-6* і *Zr,Si-7*;
- 3) при збільшенні концентрацій розчинів реагентів під час синтезу сорбентів даного типу (при постійній довжині алкільного ланцюга ПАР-темплату, ідентичних умовах гідротермальної і термічної обробок) – зразки *Zr,Si-3* і *Zr,Si-7*.

Вказані фактори призводять до збільшення середньомасового радіуса частинок сорбентів і до збільшення діаметра їх пор. Це пояснюється утворенням пластинчастих міцел ПАР-темплату, розмір яких збільшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу ПАР і з перевищенням в системі концентрації ПАР у порівнянні з ККМ₂ ПАР [161-162].

Склад цирконій-кремнеземних сорбентів, умови синтезу і подальшої обробки та їх деякі колоїдно-хімічні характеристики

Сорбент	ПАР	Мольне спів- відношення C_nPyHal : : $Na_2SiO_3:H_2O$ *	$W(ZrO_2)$, %	Умови обробки		$S_{num.}$, m^2/g	r , мкм	$\bar{r}_{сч}$, мкм	$\bar{r}_{см}$, мкм	Π
				гідротермальної	термічної					
<i>Zr,Si-1</i>	$C_{14}PyCl$	1:4:5000	24	м.р., 80 ⁰ С	600 ⁰ С	1025(1300)	2÷76	6,4	15,0	0,41
<i>Zr,Si-2</i>	$C_{10}PyCl$	1:2:2000	29	м.р., 80 ⁰ С	600 ⁰ С	1100	2÷80	6,8	19,4	0,35
<i>Zr,Si-3</i>	$C_{16}PyCl$	1:4:8000	29	м.р., 80 ⁰ С	600 ⁰ С	1070	2÷88	11,0	33,9	0,33
<i>Zr,Si-4</i>	C_8PyCl	1:0,8:1320	29	H_2O , 80 ⁰ С	590 ⁰ С	1020	1÷56	4,4	23,0	0,19
<i>Zr,Si-5</i>	$C_{18}PyCl$	1:4:8000	29	м.р., 80 ⁰ С	600 ⁰ С	1000	4÷80	8,5	40,0	0,21
<i>Zr,Si-6</i>	$C_{14}PyCl$	1:4:3330	29	H_2O , 100 ⁰ С	600 ⁰ С	990	1÷40	2,1	20,0	0,10
<i>Zr,Si-7</i>	$C_{16}PyCl$	1:4,3:3600	29	м.р., 80 ⁰ С	600 ⁰ С	940	4÷64	10,0	52,0	0,20
<i>Zr,Si-8**</i>	$C_{16}PyCl$, EAC_{10}	1:0,25:2:1778	37	вихідний	530 ⁰ С	900	1÷36	3,7	23,6	0,16
<i>Zr,Si-9**</i>	$C_{16}PyCl$, EAC_{10}	1:0,25:2:1778	37	H_2O , 80 ⁰ С	530 ⁰ С	800(750)	2÷52	8,5	30,6	0,28
<i>Zr,Si-10**</i>	$C_{16}PyCl$, EAC_{10}	1:0,25:2:1778	37	H^+ , 80 ⁰ С	530 ⁰ С	700	2÷99	5,5	10,0	0,55

$S_{num.}$ – питома поверхня, r – ефективний радіус частинок, $\bar{r}_{сч}$ – середньочисельний радіус, $\bar{r}_{см}$ – середньомасовий радіус, Π – коефіцієнт полідисперсності, м.р. – маточний розчин.

* C_nPyHal – алкілпіридиній галогеніди; EAC_n – етаноламід карбонових кислот.

** Для зразків *Zr,Si-8*, *Zr,Si-9* та *Zr,Si-10* наведено мольне співвідношення реагентів $C_nPyHal : EAC_n : Na_2SiO_3 : H_2O$.

Слід зазначити, що при концентрації ПАР, значно вищій за KKM_2 , може відбуватися трансформація пластинчастих міцел у везикули (замкнуті бішарові утворення), що призводить до зменшення питомої поверхні сорбентів. З іншого боку, збільшення вмісту цирконій оксиду у зразках сорбентів призводить до зміни співвідношення $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$, що також веде до зменшення питомої поверхні сорбентів [163].

Зразки *Zr,Si-8*, *Zr,Si-9* і *Zr,Si-10*, які були отримані методом бітемплатного синтезу при однакових умовах і відрізнялися лише умовами гідротермальної обробки, характеризуються найменшою величиною питомої поверхні. В даному випадку, на відміну від описаних раніше зразків цирконій-кремнеземних сорбентів, не спостерігається кореляції між величиною їх питомої поверхні і розміром частинок. Необхідно зазначити, що найбільшою питомою поверхнею серед даних зразків характеризується *Zr,Si-8*, при отриманні якого була відсутня стадія гідротермальної обробки, а найменшою – *Zr,Si-10*, який витримувався в підкисленій гарячій воді. Зазначена операція призвела, очевидно, до зниження ККМ використаних ПАР [164], а, отже, до збільшення розміру їх міцел і, відповідно, діаметра пор сорбенту. Зразок *Zr,Si-10* відрізняється від інших досліджених у даній роботі цирконій-кремнеземних сорбентів найменшим значенням середньомасового радіуса і найбільшим значенням коефіцієнта полідисперсності.

Для визначення розміру та форми пор були проведені дослідження низькотемпературної сорбції-десорбції азоту на прикладі зразків *Zr,Si-1* та *Zr,Si-9*.

Проведені дослідження показали (рис. 3.1), що отримані ізотерми сорбції-десорбції відносяться до типу IV ізотерм фізичної сорбції згідно класифікації С. Брунауера, Л. Демінга, У. Демінга і Е. Теллера (БДДТ) (ізотерми з чітко вираженою капілярною конденсацією), що характерно для мезопористих сорбентів [165]. Початкова область ізотерм сорбції азоту відповідає сорбції на всій доступній поверхні (в інтервалі $P/P_S = 0-0,07$ – зразок *Zr,Si-1* та в інтервалі $P/P_S = 0-0,1$ – зразок *Zr,Si-9*).

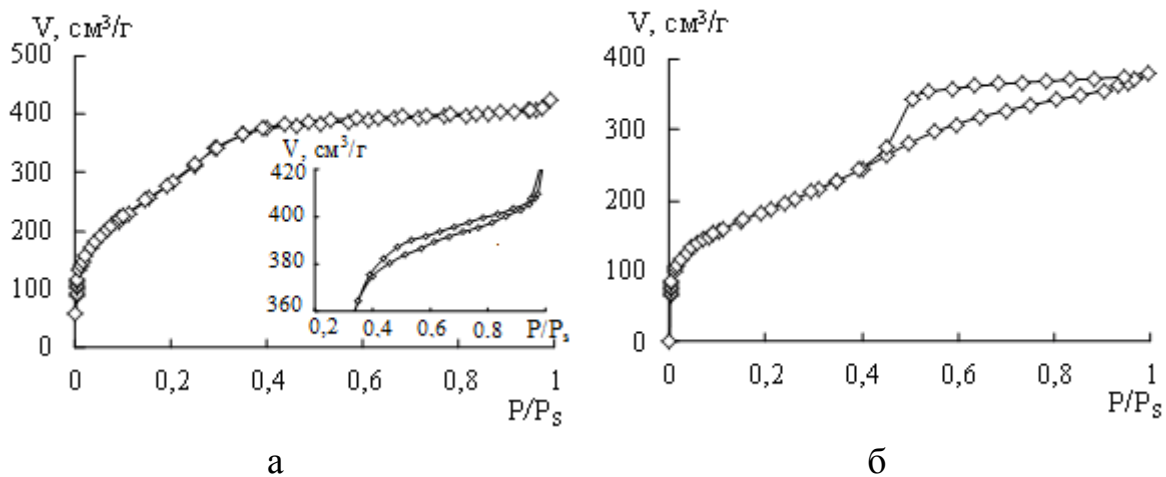


Рис. 3.1. Ізотерми сорбції-десорбції азоту сорбентами $Zr,Si-1$ (а) та $Zr,Si-9$ (б). V – об'єм сорбованого азоту, P/P_s – відносний тиск.

Область підйому ізотерм (прямолінійна ділянка при $P/P_s = 0,07-0,35$ – зразок $Zr,Si-1$ та $P/P_s = 0,1-0,4$ – зразок $Zr,Si-9$) відповідає заповненню мезопор в об'ємі частинок мезофази сорбентів. Плато, наступне за підйомом ($P/P_s = 0,35-0,98$ – зразок $Zr,Si-1$), характеризує сорбцію на зовнішній поверхні, що залишилася після заповнення мезопор [165]. На ізотермі сорбції азоту зразком $Zr,Si-9$ (рис. 3.1 б) плато відсутнє. При значеннях $P/P_s > 0,98$ на ізотермі сорбції азоту зразком $Zr,Si-1$ спостерігається другий крутий підйом, що свідчить [165] про фазову неоднорідність сорбенту.

На обох ізотермах присутня петля сорбційного гістерезису, форма якої істотно відрізняється для двох досліджених зразків. За класифікацією IUPAC [165] петля капілярно-конденсаційного гістерезису на ізотермі зразка $Zr,Si-1$ має форму Н4, а зразка $Zr,Si-9$ – форму Н2. Форма петлі гістерезису Н2 з крутою десорбційною гілкою властива «пляшкоподібним» порам з розмірами, що перевищують розміри горл більш ніж в 2 рази [165]. Форма петлі гістерезису Н4 з практично горизонтальними сорбційною і десорбційною гілками і малою площею петлі характерна для сорбентів, що мають щілиноподібні пори [165].

Таку відмінність форм ізотерм сорбції-десорбції азоту зразками $Zr,Si-1$ та $Zr,Si-9$ можна пояснити різним вмістом ZrO_2 у складі сорбентів, оскільки відомо [163], що збільшення кількості ZrO_2 сприяє розвитку основної

мезопористої структури сорбентів. Це підтверджується збільшенням середнього діаметра ($d_{пор}$) і сумарного об'єму ($V_{сум.}$) пор, знайдених за допомогою ізотерм сорбції-десорбції азоту, при зменшенні мольного співвідношення $ZrO_2:SiO_2$, тобто при збільшенні кількості ZrO_2 в сорбенті:

Сорбент	$d_{пор}$, нм	$V_{сум.}$, см ³ /г	$ZrO_2:SiO_2$
<i>Zr,Si-1</i>	2,6	0,63	1,0:6,5
<i>Zr,Si-9</i>	3,4	0,90	1,0:3,5

Важливою колоїдно-хімічною характеристикою сорбентів, що визначає заряд їх поверхні, а, отже, і механізм взаємодії з іонами сорбатів, є ізоелектрична точка (ІЕТ) сорбентів. Методом мікроелектрофорезу встановлено, що ІЕТ цирконій-кремнеземних сорбентів лежить в інтервалі рН 3,0-3,5 і не залежить від умов синтезу і вмісту цирконій оксиду в складі даних сорбентів. Отже, поверхня цирконій-кремнеземних сорбентів заряджена позитивно при рН < 3,0 і негативно при рН > 3,5.

3.2. Колоїдно-хімічні характеристики та склад органо-неорганічних сорбентів

Необхідним етапом досліджень є вивчення колоїдно-хімічних характеристик (питомої поверхні, пористої структури полімерної матриці, розміру частинок) і складу органо-неорганічних сорбентів, оскільки саме вони визначають функціональні властивості іонітів.

Інформацію щодо пористої структури органо-неорганічних іонітів отримували за допомогою еталонної контактної порометрії [149-150], яка дозволяє аналізувати тільки полімерну складову органо-неорганічних сорбентів, оскільки умови їх попередньої термічної обробки не можуть забезпечити повне видалення води з ГФЦ. За результатами еталонної контактної порометрії одержували інтегральні та диференціальні порограми (криві розподілу пор за розмірами) (рис. 3.2) та аналізували їх [166]. У першому випадку об'єм тих чи інших пор визначали по висоті сходинок на кривих, а в другому – по площі відповідних максимумів [150].

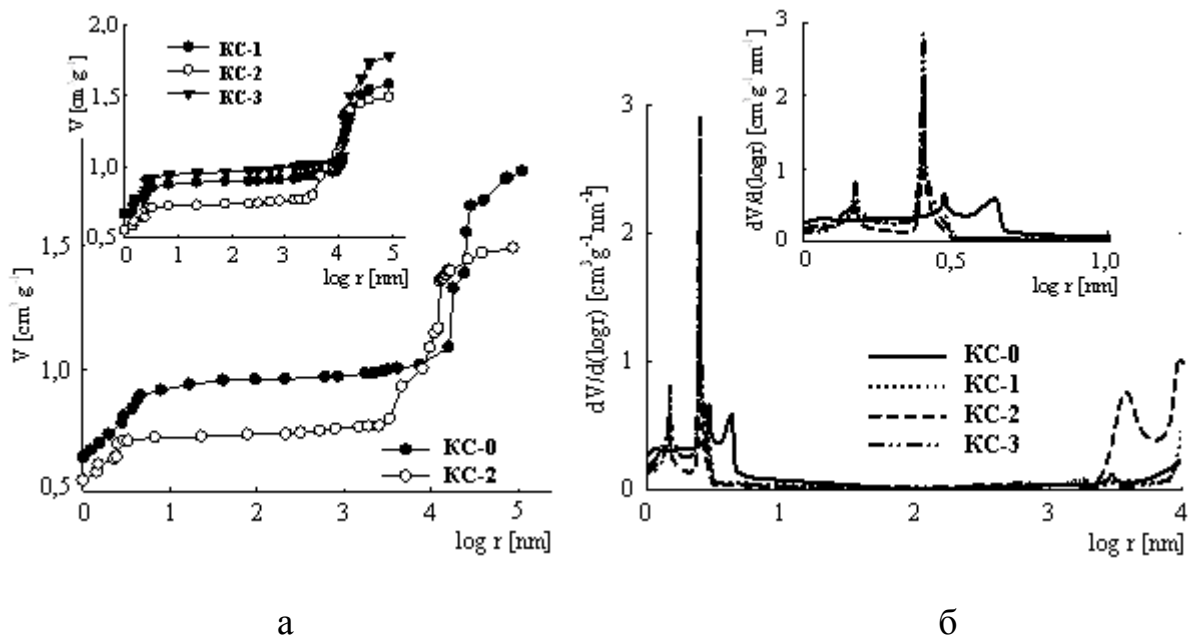


Рис. 3.2. Інтегральні (а) і диференціальні (б) криві розподілу пор за розмірами. V – об'єм пор, r – радіус пор.

Хід інтегральних кривих і поява відповідних піків на диференціальних кривих пов'язані з наявністю певного типу пор. Мікропорам (каналам) відповідає перетин інтегральних кривих з віссю ординат. Мінімальний об'єм мікропор знайдений для зразка *KC-2* (рис. 3.2). Для немодифікованої смоли (зразок *KC-0*) піки при $\log r = 0,46$ і $0,63$ [нм] належать до кластерів та міжгелевих проміжків, відповідно [161]. Об'єми цих пор приблизно рівні. Об'єм пор, що відповідає плато на інтегральній кривій розподілу, дорівнює $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$ в інтервалі $\log r = 0,6-2,0$ [нм]. Це означає, що міжгелеві проміжки доступні для частинок $\Gamma\PhiЦ$ при модифікації полімерної складової, а кластери – ні. Невеликий пік при $\log r = 3,5$ [нм] відноситься до дефектів структури. Невеликі агрегати наночастинок $\Gamma\PhiЦ$, що знаходяться в міжгелевих проміжках (*KC-1* і *KC-3*), призводять до зміщення піків на диференціальних кривих в область більш низьких значень ($\log r = 0,17$ і $\log r = 0,38$ [нм] для кластерів і міжгелевих проміжків, відповідно). Об'єм пор останнього типу більший порівняно з об'ємом кластерів. У випадку зразка *KC-1* об'єм пор в діапазоні $\log r = 0,5-2,0$ [нм] становить $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$. Це означає, що можливе осадження $\Gamma\PhiЦ$ в ці пори під час модифікації полімеру. У разі *KC-2* піки для

кластерів і міжгелевих проміжків однакові, проте об'єм цих пор менший, ніж для інших органо-неорганічних сорбентів. У той самий час, об'єм великих пор (дефектів структури) та їх розмір більший, ніж для інших зразків. В цілому необхідно зазначити, що у зразках органо-неорганічних сорбентів домінують мезопори радіусом до 3 нм.

Встановлено, що в ході модифікування у фазі іонообмінної смоли формуються як поодинокі (20-80 нм) частинки *ГФЦ*, так і кластери – агрегати та агломерати поодиноких частинок (рис. 3.3, табл. 3.2).

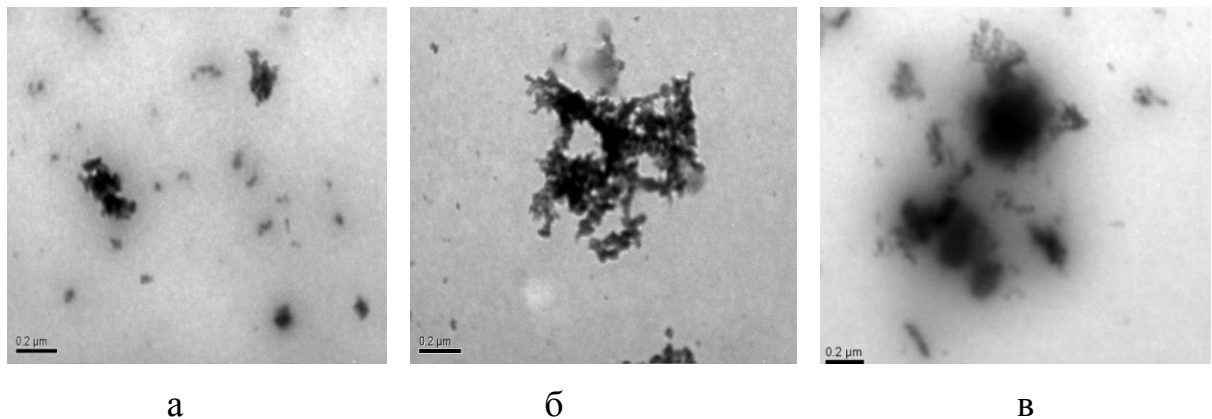


Рис. 3.3. ТЕМ зображення частинок *ГФЦ*, інкорпорованих в катіонообмінну смолу. Сорбенти – *КС-1* (а); *КС-2* (б) і *КС-3* (в).

Розмір останніх становить ≈ 300 нм (*КС-1*, *КС-3*) і ≈ 200 нм (*КС-2*). Ці утворення розташовуються, напевно, в міжгелевих проміжках (на відміну від дефектів структури, ці пори утворюються тільки при набуханні).

Непрямим доказом локалізації неорганічної складової саме в міжгелевих проміжках служить більший розмір гранул (*d*) повітряно-сухих органо-неорганічних іонітів порівняно з немодифікованим органічним катіонітом (рис. 3.4, табл. 3.2).

Поодинокі (неагреговані) наночастинки *ГФЦ* мають, в основному, еліптичну форму: їх розмір більший для зразків *КС-1* і *КС-3* – довжина по головній осі становить до 50 і близько 80 нм, відповідно (рис. 3.3).

Характеристики вихідних (ГФЦ, КС-0) і органо-неорганічних сорбентів
(КС-1-КС-3)

Сорбент	Умови модифікування полімерної матриці		Морфологія ГФЦ		Вміст ГФЦ, %	Мольне співвідношення		$d \cdot 10^3$, м	$S_{\text{нм.}}$, м ² /г [167]
	Кратність модифікування	Видалення ZrOCl ₂ перед осадженням ГФЦ	Розмір агрегованих частинок, нм	Розмір неагрегованих наночастинок, нм		Zr:P	-OPO ₃ H ₂ :(-O) ₂ PO ₂ H		
ГФЦ	-	-	-	-	100	1:1,44	1,05:1	0,75	-
КС-0	-	-	-	-	0	-	-	0,53	294
КС-1	1	Видаля-ли	Агрегати (до 200-300 нм)	≈50	10	1:0,30	1:1,50	0,63	311
КС-2	1	Не видаля-ли	Агрегати (до 200 нм) і агломерати (декілька мкм)	≈20	50	1:0,43	1:1,20	0,88	261
КС-3	7	Видаля-ли	Агрегати (до 300 нм)	≈80	15	1:0,25	1:0,85	0,64	280

У випадку КС-1 і КС-3 розмір агрегатів наночастинок досягає 300 нм (рис. 3.3, табл. 3.2), причому частинки в агрегатах щільно упаковані. Дрібніші агрегати (до 200 нм) утворюються у випадку зразка КС-2. Однак цей зразок містить не тільки агрегати, але і дендритні агломерати мікронних розмірів, які утворюються в дефектах структури полімерної матриці. В агломератах присутні великі пори (до 200 нм). Утворення агломератів зумовлює найбільший розмір зерен іоніту КС-2 і високий вміст ГФЦ (табл. 3.2).

Вивчення складу органо-неорганічних сорбентів показало (табл. 3.2), що найбільшим вмістом фосфору і, відповідно, ГФЦ характеризується сорбент КС-2. Спосіб модифікування цього зразка передбачає утворення великих частинок не тільки в міжгелевих проміжках, але і в дефектах структури [167].

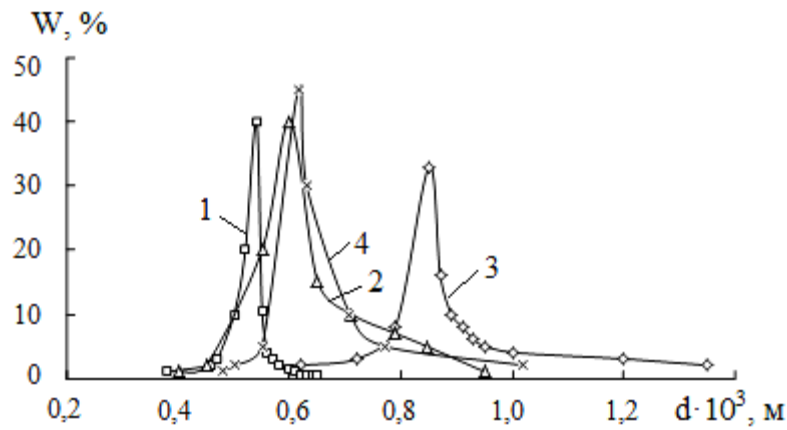


Рис. 3.4. Розподіл частинок зразків *KC-0* (1), *KC-1* (2), *KC-2* (3) і *KC-3* (4) за розмірами. W – відсоток гранул певного діаметра у складі сорбенту; d – діаметр гранул.

При фосфатуванні в дефекти структури полегшується доступ гідро- і дигідрофосфат-іонів. Зразки *KC-1* і *KC-3* характеризуються мінімальним вмістом фосфору і *ГФЦ*. Проникнення в полімерну фазу гідрофосфатних і дигідрофосфатних груп осаджувача ускладнене, оскільки смола містить мікропори, в яких локалізовані групи $-\text{SO}_3\text{H}$. Для зразка *KC-3* знайдено менше мольне співвідношення Zr:P , але більший вміст *ГФЦ*, ніж для зразка *KC-1*. Очевидно, агрегати в міжгелевих проміжках, що складаються з щільноупакованих частинок, є додатковими бар'єрами для проникнення всередину гранул сорбенту гідро- і дигідрофосфат-іонів.

ЯМР ^{31}P спектри (рис. 3.5) орґано-неорґанічних іонітів містять 2 сигнали: сигнал при ≈ -17 ppm відноситься до $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ групи, а сигнал при ≈ -37 ppm – до $(-\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$ групи [168].

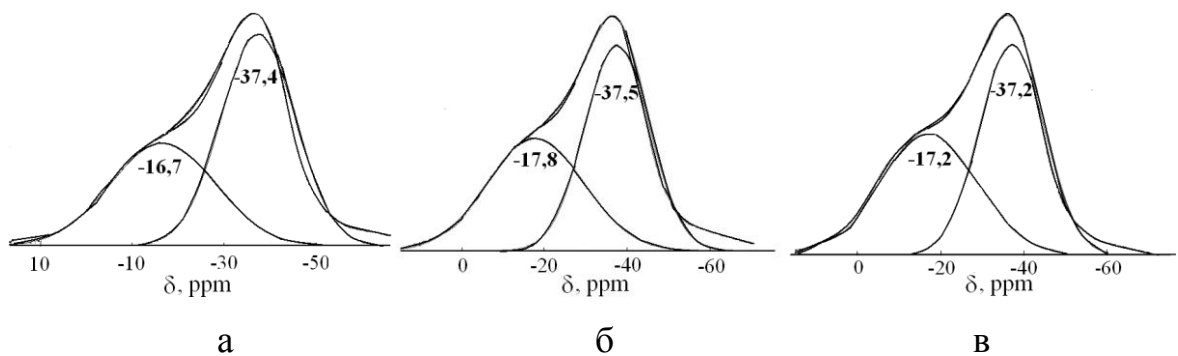


Рис. 3.5. ЯМР ^{31}P спектри сорбентів *KC-1* (а), *KC-2* (б) та *KC-3* (в).

Враховуючи той факт, що відношення площ сигналів відповідає мольному співвідношенню функціональних груп, можна констатувати, що для зразка *КС-1* спостерігається найвище мольне відношення груп $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ і $(-\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$, а для зразка *КС-3* – найнижче, тобто зразки *КС-1* і *КС-2* містять переважно гідрофосфат-, а зразок *КС-3* – дигідрофосфат-іони (табл. 3.2).

Висновки до Розділу 3

На підставі використання сучасних методів дослідження (сорбція аргону, низькотемпературна сорбція-десорбція азоту, оптична та трансмісійна електронна мікроскопія, мікроелектрофорез, еталонна контактна порометрія, рентгенфлуоресцентний метод, ЯМР ^{31}P) вивчено колоїдно-хімічні властивості цирконій-кремнеземних та органо-неорганічних сорбентів (питома поверхня, розмір частинок сорбентів, діаметр пор, рН ізоелектричної точки), а також морфологію (розмір агрегованих та неагрегованих частинок *ГФЦ*) та хімічний склад (вміст *ГФЦ*, мольне співвідношення $\text{Zr:P,}-\text{OPO}_3\text{H}_2 : (-\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$) органо-неорганічних сорбентів.

Одержані відомості вкрай необхідні для подальшого вивчення сорбційних властивостей цирконій-кремнеземних і органо-неорганічних сорбентів по відношенню до сполук урану (VI), що містяться в модельних розчинах різного складу.

Основний зміст даного розділу опубліковано в роботах [167, 169-171].

РОЗДІЛ 4

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

4.1. Вплив складу сорбентів та основних параметрів сорбції на ефективність вилучення урану (VI)

Дослідження, спрямовані на встановлення закономірностей сорбції сполук урану (VI) з розчинів, що містили $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ урану (VI), усіма вивченими іонітами, показали, що вони володіють високою сорбційною здатністю по відношенню до урану (VI) і його сполук при раціональних умовах проведення процесу сорбції. Останні визначаються як природою функціональних груп і властивостями сорбенту, так і формами знаходження сорбату в розчині.

4.1.1. Вплив складу цирконій-кремнеземних сорбентів на їх сорбційні властивості по відношенню до сполук урану (VI)

Проведені дослідження показали (табл. 4.1), що всі досліджені цирконій-кремнеземні сорбенти здатні вилучати сполуки урану (VI) з його сульфатних і карбонатних розчинів при їх початковому значенні рН на 15-65% в залежності від величини питомої поверхні сорбенту та вмісту в його складі цирконій оксиду.

З табл. 4.1 випливає, що сорбційне вилучення сполук урану (VI) з його карбонатних розчинів протікає більш ефективно, ніж із сульфатних. Ступінь сорбції сполук урану (VI) з сульфатних розчинів при зменшенні питомої поверхні сорбентів практично безперервно збільшується – від 23 до 48%. При вилученні сполук урану (VI) з карбонатних розчинів за допомогою сорбентів з проміжними значеннями питомої поверхні (900-1070 м²/г) ступінь сорбції максимальний і становить 56-65%. При використанні сорбентів з мінімальною

(700 м²/г) та максимальною (1300 м²/г) питомою поверхнею ступінь сорбції різко зменшується до 15-20% (табл. 4.1).

Явища, які спостерігаються, можна пояснити, якщо взяти до уваги відносний вміст форм урану (VI) в сульфатних і карбонатних розчинах при їх початкових значеннях рН, а також зміну умов формування мезопористої структури сорбентів під впливом зростаючих у них кількостей ZrO₂ [163].

Таблиця 4.1

Ступінь сорбції (*S*) сполук урану із сульфатних і карбонатних розчинів цирконій-кремнеземними сорбентами (витрата сорбентів 0,4 г/дм³)

Сорбент	W(ZrO ₂), %	S _{num.} , м ² /г	d _{пор} , нм	S, %	
				Сульфатне середовище, рН 2	Карбонатне середовище, рН 8
Zr,Si-1	24	1300	2,6	30	20
Zr,Si-2	29	1100	-	23	27
Zr,Si-3	29	1070	-	25	63
Zr,Si-4	29	1020	-	31	58
Zr,Si-5	29	1000	-	25	64
Zr,Si-6	29	990	-	28	56
Zr,Si-7	29	940	-	38	25
Zr,Si-8	37	900	-	44	65
Zr,Si-9	37	750	3,4	45	30
Zr,Si-10	37	700	-	48	15

З табл. 4.1 випливає, що збільшення вмісту ZrO₂ у складі сорбентів супроводжується зменшенням їх питомої поверхні, що викликано появою в зразках більш великих пор, що полегшує сорбцію нейтральних комплексів уранілу [UO₂(SO₄)]⁰ та його великих комплексних аніонів [UO₂(SO₄)₂]²⁻, [UO₂(CO₃)₂]²⁻ і [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻.

Необхідно враховувати також, що частинки сорбатів мають будову, близьку до лінійної. Це сприяє їх сорбції в щілиноподібних і пляшкоподібних

порах досліджених сорбентів. Розмір частинок сорбатів може бути охарактеризований двома параметрами – радіусами мінімальної (r_{min}) та максимальної (r_{max}) Ван-дер-Ваальсових проекцій частинки на площину (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Радіуси Ван-дер-Ваальсових проекцій частинок сорбатів на площину

Сорбат	UO_2^{2+}	$[UO_2(SO_4)]$	$[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$	$[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$
r_{min} , нм	0,186	0,318	0,347	0,347	0,417
r_{max} , нм	0,325	0,406	0,516	0,531	0,532

Зазначені параметри знаходили за допомогою програми MarvinView, що входить до складу програмного комплексу MarvinBeans (розрахунок проведено без урахування сольватації частинок). Зіставлення значень r_{min} і r_{max} з розмірами пор, характерних для мезопористих сорбентів [5], (табл. 4.1), а також з даними про форми знаходження урану в сульфатних і карбонатних розчинах, дозволяє зробити висновок про суттєвий вплив складу урановмісних розчинів і вмісту ZrO_2 в сорбентах на ефективність сорбції сполук урану дослідженими зразками.

4.1.2. Вплив витрати сорбентів

Витрата сорбенту є важливим технологічним показником, що визначає швидкість сорбції та глибину очищення води від токсичних речовин. Нераціональний надлишок сорбенту негативно позначається на вартості процесу очищення. Оптимальна витрата досліджених іонітів визначається їх колоїдно-хімічними характеристиками: величиною питомої поверхні, наявністю і діаметром пор, розміром частинок.

Мінімальна витрата сорбенту (0,4-0,5 г/дм³), що забезпечує досить ефективну сорбцію урану (табл. 4.3), властива цирконій-кремнеземним сорбентам, які характеризуються найбільш розвиненою поверхнею ($S_{num.} =$

700-1300 м²/г). Менша питома поверхня органо-неорганічних і волокнистих іонітів (у порівнянні з цирконій-кремнеземними сорбентами) призводить до їх більшої витрати (рис. 4.1, 4.2, табл. 4.4).

Таблиця 4.3

Ступінь сорбції (*S*) урану з сульфатних і карбонатних розчинів при різній витраті цирконій-кремнеземного сорбенту *Zr,Si-8* (час сорбції 7 год)

Витрата сорбенту, г/дм ³	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
	<i>S</i> , %				
Сульфатний розчин урану (VI), рН 2	28	32	39	44	45
Карбонатний розчин урану (VI), рН 8	33	47	59	65	67

Характер впливу витрати органо-неорганічних сорбентів на ступінь сорбції урану (VI) не залежить від часу протікання процесу і мало залежить від умов синтезу сорбентів (рис. 4.1). При оптимальній витраті сорбентів, яка становить 2 (*КС-0*, *КС-1*, *КС-3*) і 4 г/дм³ (*КС-2*), катіони уранілу можуть бути вилучені з розчинів на 93-99,5%.

Отже, у випадку сорбентів *КС-1* і *КС-3* неорганічні частинки покращують сорбцію порівняно з немодифікованою смолою, а у випадку *КС-2* – погіршують, незважаючи на те, що в цьому сорбенті міститься найбільша кількість фосфору (табл. 3.2). Очевидно, покращення сорбції пов'язане з впливом неорганічної складової, яка характеризується підвищеною сорбційною ємністю по відношенню до іонів важких металів, зокрема, ураніл-іонів [45-47], а погіршення – з помітним зменшенням питомої поверхні полімерної матриці (табл. 3.2). Вплив цих факторів на сорбцію ураніл-іонів є, очевидно, конкуруючим.

При збільшенні кількості іонітів ФІБАН, введених в розчин, ступінь сорбції урану (VI) безперервно зростає (табл. 4.4, рис. 4.2). Максимальне значення ступеня сорбції сполук урану (VI) з сульфатних (97%), хлоридних, нітратних і карбонатних (99,5%) розчинів досягається через 15 хв контакту фаз при витраті сорбенту 8 г/дм³ у випадку сульфатних розчинів, 2 г/дм³ – у

випадку карбонатних (рис. 4.2) та 1 г/дм^3 – у випадку хлоридних і нітратних розчинів урану (табл. 4.4).

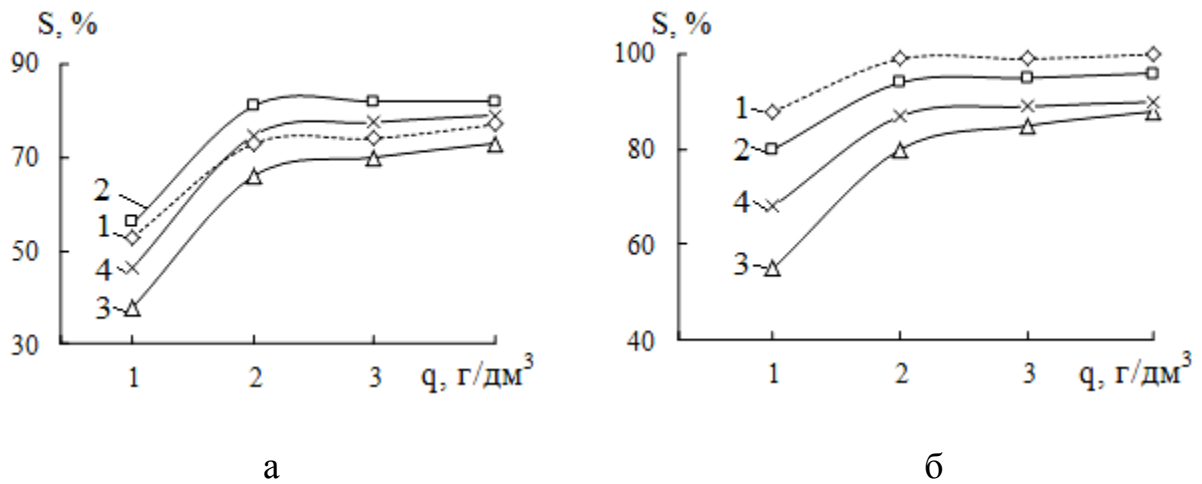


Рис. 4.1. Вплив витрати (q) зразків *КС-0* (1), *КС-1* (2), *КС-2* (3) і *КС-3* (4) на ступінь сорбції (S) урану (VI). Час сорбції, хв: 80 (а), 120 (б).

На відміну від органо-неорганічних іонітів, при використанні в якості сорбентів сполук урану (VI) волокнистих іонітів ФІБАН, витрата сорбентів істотно залежить від часу протікання процесу (рис. 4.2, табл. 4.4).

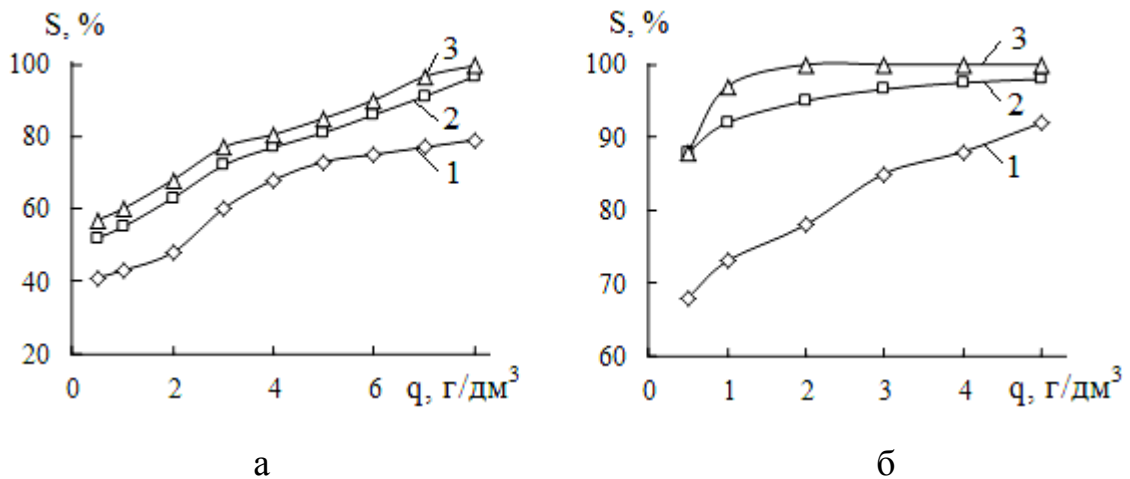


Рис. 4.2. Вплив витрати (q) волокнистого аніоніту *ФІБАН А-6* на ступінь сорбції (S) урану (VI) з сульфатних (а) і карбонатних (б) розчинів. Час сорбції, хв: 1 (1); 5 (2); 15 (3).

При збільшенні витрати катіоніту *ФІБАН К-1* від $0,5$ до $5,0 \text{ г/дм}^3$ ступінь сорбції урану (VI) з хлоридних і нітратних розчинів зростає (табл. 4.4), однак

зі зростанням часу сорбції ця залежність стає менш істотною. Так, при проведенні сорбції протягом 3 хв оптимальна витрата сорбенту становить 5,0 г/дм³, протягом 10 хв – 2,0 г/дм³, а протягом 15 хв і більше витрата сорбенту не впливає на ефективність процесу. Аналогічна залежність має місце при сорбції сполук урану із карбонатних розчинів за допомогою аніоніту *ФІБАН А-6*: при сорбції більше 5 хв витрата сорбенту мало впливає на ефективність сорбційного процесу.

Таблиця 4.4

Ступінь сорбції (*S*) урану (VI) при різній витраті катіоніту *ФІБАН К-1*

Витрата сорбенту, г/дм ³	0,5	1,0	2,0	5,0
Час сорбції, хв	<i>S</i> , %			
Сорбція урану (VI) з хлоридних розчинів				
2	50	58	68	96
3	68	69	80	99
5	83	84	94	99,5
7	88	90	97	99,5
10	94	95	99,5	99,5
15	99	99,5	99,5	99,5
Сорбція урану (VI) з нітратних розчинів				
2	54	64	77	94
3	80	87	95	99
5	83	95	99,5	99,5
7	86	97	99,5	99,5
10	89	99	99,5	99,5
15	96	99,5	99,5	99,5

Одержані закономірності дозволяють обирати раціональну витрату сорбентів *ФІБАН К-1* і *ФІБАН А-6* та/або час сорбції.

Таким чином, для ефективного проведення сорбційного процесу необхідно в кожному конкретному випадку вирішувати питання про пріоритетність тривалості процесу або мінімально необхідної витрати сорбенту.

4.1.3. Вплив рН розчинів сорбатів

З метою пошуку шляхів підвищення ефективності сорбційного вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів (зокрема, при очищенні стічних вод, які містять невеликі кількості урану) було вивчено вплив рН середовища на сорбцію урану дослідженими сорбентами. Це зумовлено зміною форм знаходження сполук урану (VI) в розчинах (рис. 2.1, 2.2) внаслідок комплексоутворення та гідролізу, а також впливом кислотності середовища на властивості сорбенту, наприклад, заряд його поверхні, ступінь дисоціації функціональних груп.

Проведені дослідження показали (табл. 4.1, рис. 4.3 а), що сорбція урану (VI) цирконій-кремнеземними сорбентами з сульфатних розчинів при рН 1-2 малоефективна. Це пов'язано, ймовірно, зі стеричними перешкодами, що виникають при сорбції сульфатних комплексів уранілу в порах сорбентів. При підлужуванні сульфатних розчинів ступінь сорбції урану (VI) зростає (рис. 4.3 а) і досягає максимального значення в інтервалі значень рН 6-10 (сорбент *Zr,Si-1*), 4-8 (сорбент *Zr,Si-2*), 6-8 (сорбент *Zr,Si-7*) і 4-6 (сорбент *Zr,Si-9*).

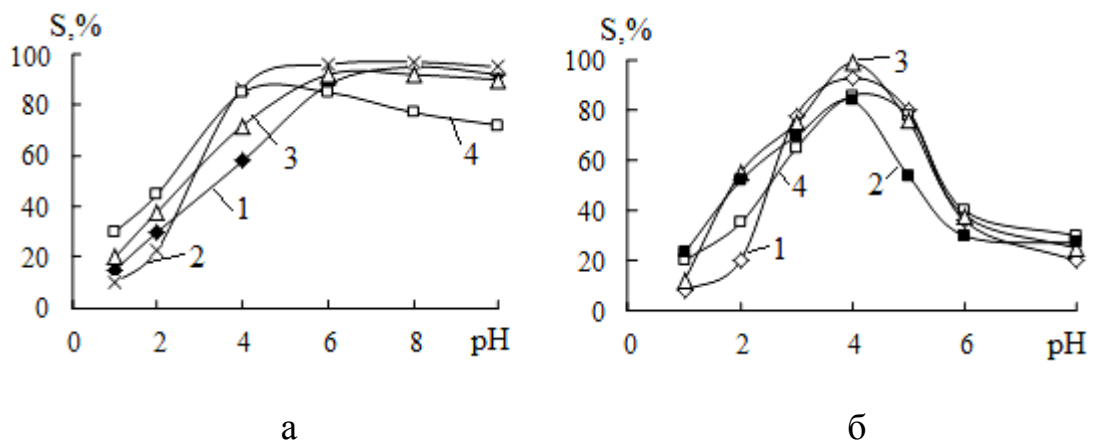
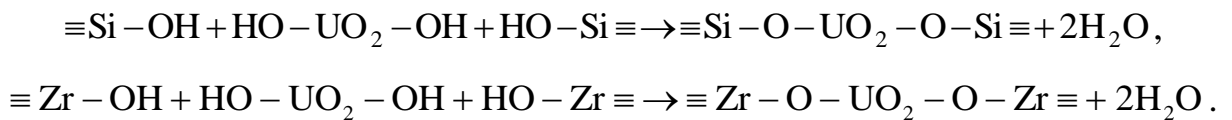


Рис. 4.3. Вплив рН розчинів сорбату на ступінь сорбції (S) урану з його початково сульфатних (а) і карбонатних (б) розчинів цирконій-кремнеземними сорбентами *Zr,Si-1* (1), *Zr,Si-2* (2), *Zr,Si-7* (3) і *Zr,Si-9* (4). Витрата сорбентів $0,4 \text{ г/дм}^3$. Час сорбції 5 год.

Зіставлення впливу рН середовища на ступінь сорбції урану (VI) та форми знаходження урану (VI) в сульфатних розчинах (рис. 2.2 а, 4.3 а)

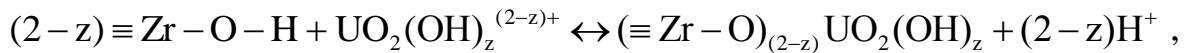
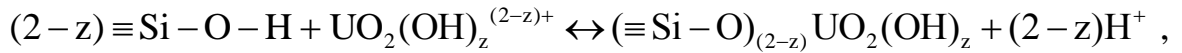
показало, що при оптимальних значеннях рН уран сорбується як у вигляді позитивних і негативних гідросокомплексів складу $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, так і у вигляді молекулярно-розчинного нейтрального гідросокомплексу уранілу $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$. У цьому випадку механізм сорбції пов'язаний, вірогідно, з процесом сополімеризації [172]:



Сорбція сполук урану (VI) з сульфатних розчинів цирконій-кремнеземними сорбентами при $\text{pH} < 3,5$ здійснюється як за рахунок електростатичної взаємодії позитивно зарядженої поверхні сорбенту з негативно зарядженими сульфатними комплексами уранілу, так і за рахунок дисперсійної взаємодії сорбенту з нейтральними сульфатними комплексами уранілу і катіонами уранілу. При $\text{pH} > 3,5$ відбувається електростатична взаємодія катіонів уранілу та його катіонних гідросокомплексів з негативно зарядженою поверхнею сорбентів ($\text{pH} 4-6$) та дисперсійна взаємодія сорбату і сорбенту ($\text{pH} 4-8$).

Сорбція урану (VI) з карбонатних розчинів з початковими та близькими до них значеннями рН ($\text{pH} 6-8$) (табл. 4.1, рис. 4.3 б) недостатньо ефективна. Це пов'язано з тим, що в інтервалі рН 6-8 уран присутній в розчині у вигляді негативно заряджених бі- та трикарбонатних комплексів уранілу, а поверхня сорбентів при цьому заряджена негативно, тому сорбція здійснюється в результаті лише дисперсійної взаємодії сорбату та сорбенту. При зменшенні рН середовища ступінь сорбції помітно зростає і досягає 90-100% ($\text{pH} 4$). Це пояснюється тим, що при підкисленні карбонатних розчинів до рН 4 відбувається руйнування негативно заряджених карбонатних комплексів уранілу складу $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ і $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ з утворенням катіонів UO_2^{2+} (90,9%) і $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ (9,1%). Оскільки при рН 4 поверхня сорбенту заряджена негативно, ефективність сорбції зростає за рахунок електростатичної взаємодії

сорбату та сорбенту. Враховуючи, що досліджені цирконій-кремнеземні сорбенти виявляють слабокислотні катіонообмінні властивості, можна припустити, що ураніл-іони та катіонні гідроксокомплекси уранілу, які присутні в розчині в інтервалі рН 1-5, можуть сорбуватися також за катіонообмінним механізмом:



де z – кількість гідроксильних груп, в даному випадку $z = 0; 1$.

При описі впливу значення рН розчинів сорбату на ефективність сорбції сполук урану з хлоридних розчинів органо-неорганічними сорбентами необхідно враховувати, що хлоридні комплекси уранілу при даних умовах дослідів ($C_{An} = 0,02 \text{ M}$) вкрай нестійкі, їх вміст в розчинах становить 1,8% [141]. Зміна кислотності середовища призводить до появи в розчині мономерних і полімерних гідроксокомплексів уранілу різного складу і заряду (рис. 2.1) [140]. Найефективніша сорбція урану немодифікованим катіонітом *КС-0* спостерігається в інтервалі рН 2-4 (рис. 4.4) і здійснюється за катіонообмінним механізмом за участю негідролізованих ураніл-іонів; а достатньо ефективна сорбція в інтервалі рН 4-6 – за тим же механізмом, але вже за участю катіонних гідроксокомплексів складу $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$, $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ та $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$.

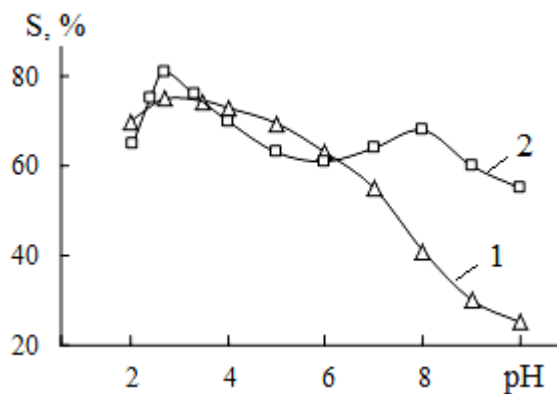


Рис. 4.4. Вплив значення рН розчинів сорбату на ступінь сорбції (S) урану зразками *КС-0* (1) і *КС-1* (2). Витрата сорбентів 2 г/дм^3 . Час сорбції 80 хв.

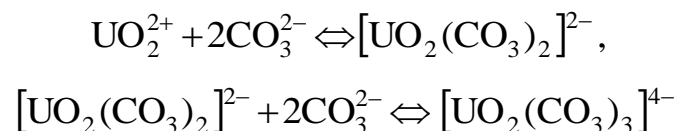
Різке зниження сорбції урану на немодифікованому катіоніті в діапазоні рН 6-10 обумовлено, очевидно, зростанням вмісту в розчині аніонних гідроксокомплексів уранілу складу $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$ та $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$. Вилучення нейтральних гідроксокомплексів уранілу в інтервалі рН 6-9 може бути обумовлено їх сорбцією на гідрофобних ділянках полімерних ланцюгів.

При сорбції урану (VI) зразком *КС-1* на кривій *S – рН* спостерігаються два максимуми – при рН 3 і рН 8 (рис. 4.4). Наявність першого з них обумовлена зазначеними вище чинниками, пов'язаними зі станом урану в розчині, а другого – з підвищенням ступеня дисоціації фосфорнокислих груп інкорпорованого *ГФЦ*, що сприяє сорбції сполук урану.

4.1.4. Вплив концентрації аніона фонового електроліту

Відомо, що в технологічних розчинах і природних водах присутні карбонат-іони, вміст яких може змінюватися в широких межах і які можуть виступати в якості лігандів в процесі комплексоутворення урану (VI). Тому на прикладі вилучення сполук урану цирконій-кремнеземними сорбентами було з'ясовано вплив концентрації карбонат-іонів на ступінь сорбції урану. Проведені дослідження показали (рис. 4.5), що при збільшенні концентрації карбонат-іонів ($C_{\text{CO}_3^{2-}}$) ступінь сорбції урану значно зменшується від 74% ($C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0$ моль/дм³) до 2% ($C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,2$ моль/дм³).

Отримані результати можна пояснити тим, що збільшення концентрації ліганду в розчині призводить до зміщення рівноваг



в бік утворення трикарбонатного комплексу уранілу, який має більший розмір, що ускладнює його сорбцію дослідженими сорбентами. Для підтвердження зробленого висновку за методикою [173] були розраховані масові частки бі- та трикарбонатного комплексу уранілу в розчинах з різною вихідною концентрацією карбонат-іонів (табл. 4.5).

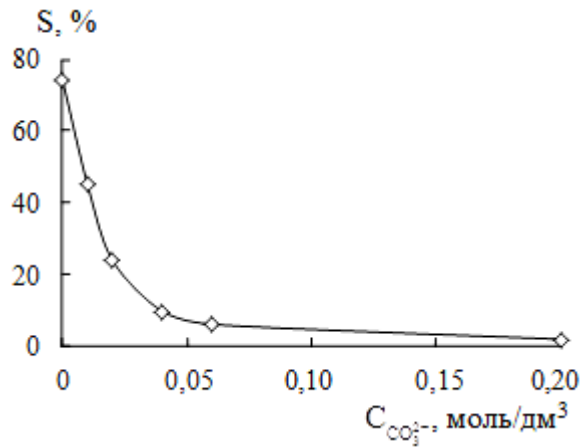


Рис. 4.5. Вплив концентрації карбонат-іонів ($C_{CO_3^{2-}}$) на ступінь сорбції (S) урану з карбонатних розчинів зразком *Zr,Si-7*. Витрата сорбенту 0,4 г/дм³. Значення рН розчинів сорбату 8. Час сорбції 7 год.

При розрахунках були використані ступінчасті константи гідролізу (K_2) ураніл-іона [174], константи нестійкості карбонатних комплексів уранілу [175], а також ступінчасті константи дисоціації карбонатної кислоти [175].

Таблиця 4.5

Масова частка (W) бі- і трикарбонатних комплексів уранілу в його $2 \cdot 10^{-4}$ М розчині при різних концентраціях ($C_{CO_3^{2-}}$) карбонат-іонів

$C_{CO_3^{2-}}$, моль/дм ³	W , %	
	$[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$
0	0	0
0,01	93	7
0,02	87	13
0,04	62	38
0,06	43	57
0,20	5	95

Результати розрахунків (табл. 4.5) показали, що при збільшенні концентрації карбонат-іонів у розчинах при постійній концентрації урану в розчині кількість бікарбонатних комплексів уранілу зменшується, а трикарбонатних – зростає. Це призводить до різкого падіння ступеня сорбції урану (рис. 4.5).

4.2. Кінетика процесів сорбції

Для встановлення механізму сорбції і стадій, що лімітують швидкість процесу, включаючи масоперенесення і хімічну реакцію, використовували різні кінетичні моделі (див. розділ 1.3.1), зокрема, модель зовнішньої дифузії (рівняння 1.1) та зовнішнього масоперенесення (рівняння 1.7-1.9), модель внутрішньої дифузії Бойда-Адамсона-Майерса (рівняння 1.2), а також моделі псевдопершого (рівняння 1.4) і псевдодругого (рівняння 1.5) порядків.

При вивченні кінетики сорбції сполук урану (VI) у випадку цирконій-кремнеземних сорбентів використовували зразки *Zr,Si-1*, *Zr,Si-5*, *Zr,Si-8* і *Zr,Si-9* (рис. 4.8), що відрізняються величиною питомої поверхні, вмістом цирконій оксиду в їх складі, діаметром пор, розміром частинок (табл. 3.1), а також всі волокнисті і органо-неорганічні сорбенти (рис. 4.6, 4.7).

Проведені дослідження показали (рис. 4.6-4.8, табл. 4.6-4.12), що час досягнення сорбційної рівноваги (t_p) та кінетичні характеристики сорбції залежать від природи сорбенту (його складу, питомої поверхні, ступеня дисперсності, розміру пор), складу та значення рН розчину сорбату, з якого здійснюється сорбція урану, температури.

З кінетичної точки зору для вилучення сполук урану з модельних розчинів різного складу найбільш доцільно використовувати волокнисті іоніти ФІБАН – при їх застосуванні час досягнення сорбційної рівноваги значно менший порівняно з іншими вивченими сорбентами. Так, наприклад, для іоніту ФІБАН К-1 (хлоридні і нітратні розчини) він становить 10-15 хв, для ФІБАН А-6 (сульфатні розчини) – 7 хв, а для ФІБАН А-6 (карбонатні розчини) – 3 хв (рис. 4.6).

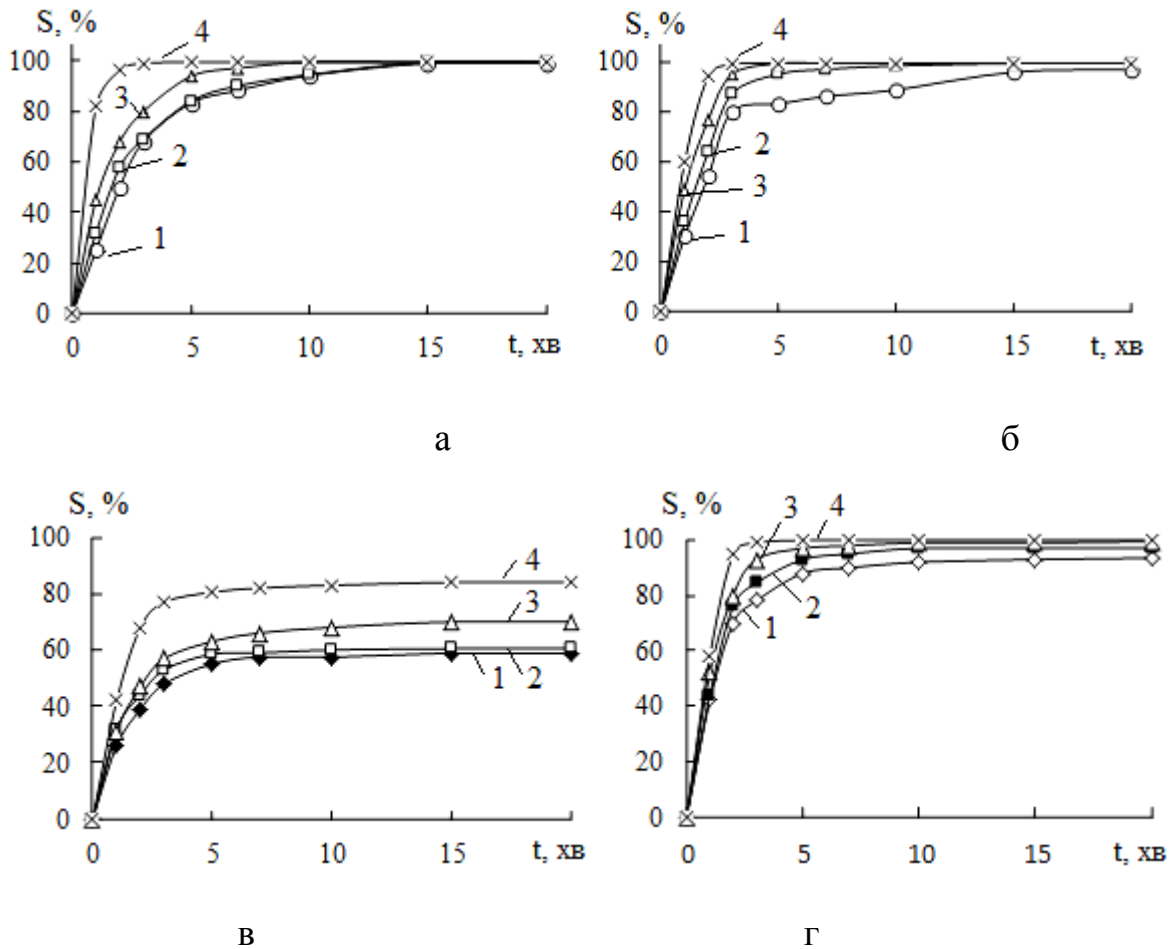


Рис. 4.6. Кінетика сорбції урану (VI) з хлоридних (а), нітратних (б), сульфатних (в) і карбонатних (г) розчинів іонами *ФІБАН К-1* (а, б) і *ФІБАН А-6* (в, г). Температура 293 К. Значення рН розчинів сорбатів: 2 (а-в); 8 (г). Витрата сорбентів, г/дм³: 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 5,0 (4).

У той самий час, при сорбції сполук урану з розчинів кімнатної температури немодифікованим катіонітом (*КС-0*) і органо-неорганічними іонами (*КС-1 – КС-9*) час досягнення сорбційної рівноваги становить 60-180 хв (рис. 4.7), а цирконій-кремнеземними сорбентами – 4,5-6 год (рис. 4.8, табл. 4.6). При використанні в якості сорбенту *ГФЦ* рівновага сорбції не досягається протягом 7 діб (рис. 4.7 а), а ступінь сорбції урану не перевищує 34 %.

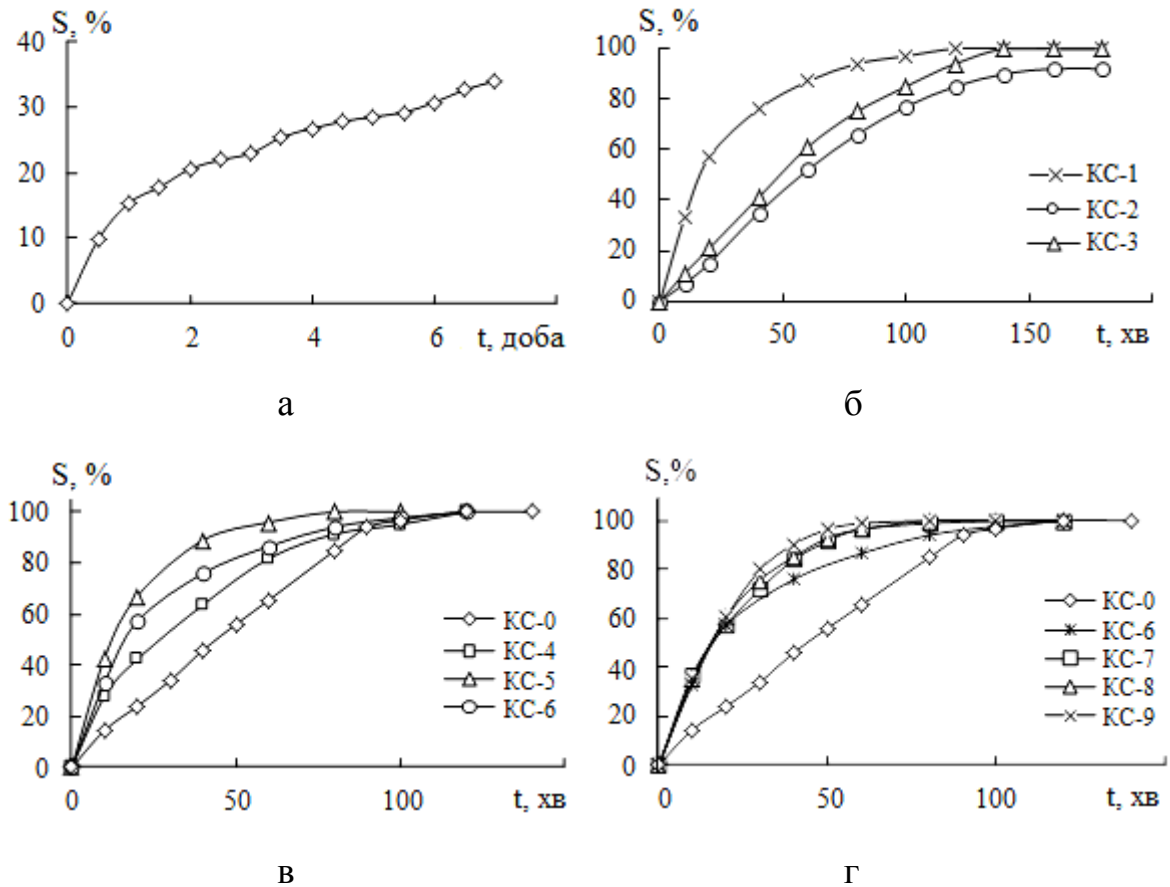


Рис. 4.7. Кінетика сорбції сполук урану (VI) з хлоридних розчинів ГФЦ (а); зразками *KC-0* (в, г) та *KC-1* – *KC-9* (б-г). Температура 293 К. Значення рН розчинів сорбатів 2. Витрата сорбентів 2 г/дм³.

Результати розрахунків за допомогою моделей дифузійної кінетики показали (табл. 4.6), що при вилученні сполук урану (VI) цирконій-кремнеземними сорбентами з карбонатних розчинів з рН 8 максимальні значення константи швидкості сорбції спостерігаються при використанні зразка *Zr,Si-9*, що має питому поверхню 800 м²/г і пори діаметром 3,4 нм. При використанні сорбенту *Zr,Si-1*, що має пори меншого діаметра (2,6 нм), константа швидкості процесу сорбції в 1,5-3,3 рази менша, ніж при використанні зразка *Zr,Si-9*. При цьому спостерігається зменшення значень коефіцієнтів внутрішньої дифузії (в 1,5-2,0 рази). Це пов'язано, напевно, зі стеричними перешкодами, що виникають при сорбції великих за розміром високозарядних бі- і трикарбонатних комплексів уранілу в порах сорбенту *Zr,Si-1*.

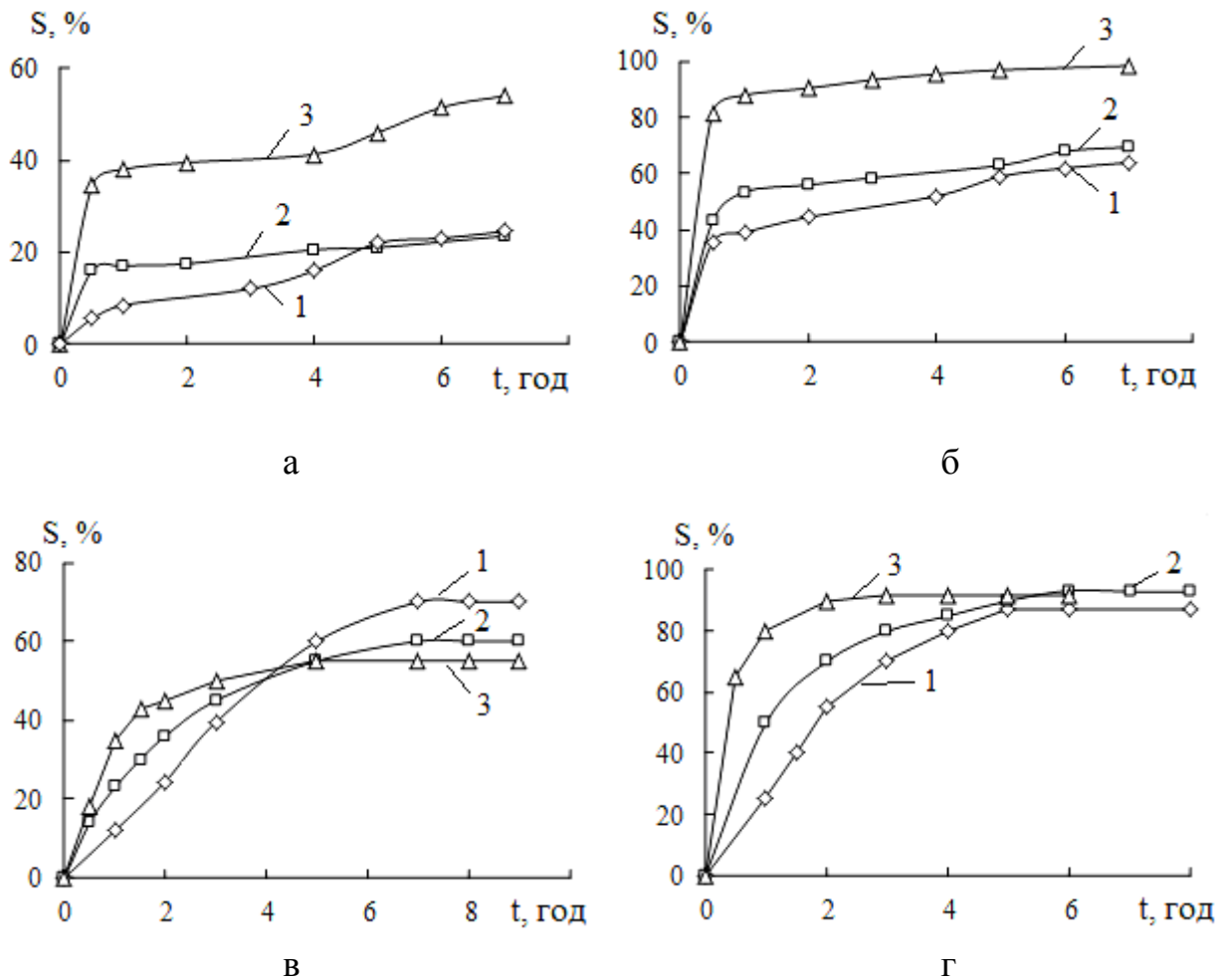


Рис. 4.8. Кінетика сорбції сполук урану (VI) з початково сульфатних (а, б) і карбонатних (в, г) розчинів сорбентом $Zr, Si-5$. Температура, К: 293 (1), 303 (2), 313 (3). Значення рН розчинів сорбатів: 2 (а), 7 (б), 8 (в) і 4 (г). Витрата сорбентів $0,4 \text{ г/дм}^3$.

Навпаки, при вилученні урану (VI) з сульфатних розчинів з рН 2 зразками $Zr, Si-1$ та $Zr, Si-9$, кінетичні характеристики процесу мало відрізняються між собою (табл. 4.7), що свідчить про меншу роль стеричних факторів при сорбції катіонів уранілу і сульфатних комплексів уранілу.

Найбільші значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії при сорбції сполук урану (VI) з сульфатних і карбонатних розчинів з початковими значеннями рН (2 та 8, відповідно) мають місце при використанні зразка $Zr, Si-8$. Можна припустити, що розмір пор даного сорбенту більший, ніж у зразка $Zr, Si-9$, що полегшує внутрішню дифузію сполук урану (VI).

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) з карбонатних розчинів
цирконій-кремнеземними сорбентами

pH	T, К	$\beta \cdot 10^5$, с ⁻¹	R ²	$k \cdot 10^{10}$, м/с	t_p , год	$D \cdot 10^{16}$, м ² /с	$B \cdot 10^5$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль
Сорбент <i>Zr,Si-1</i>								
8	293	1,83	0,997	0,35	4	6,54	15,79	47
	303	4,52	0,996	0,87	4	8,85	21,30	
	313	6,37	0,985	1,23	2,5	8,46	20,36	
Сорбент <i>Zr,Si-5</i>								
4	293	11,97	0,993	2,93	5	3,92	19,88	27
	303	14,72	0,984	3,61	5	2,31	11,74	
	313	30,55	0,989	7,49	2	-	-	
8	293	3,83	0,991	0,94	7	1,81	7,87	16
	303	7,25	0,985	1,77	7	2,43	12,06	
	313	7,65	0,990	1,88	6	1,94	9,85	
Сорбент <i>Zr,Si-8</i>								
8	293	0,87	0,939	0,24	6	12,21	17,06	64
	303	2,20	0,943	0,61	6	46,82	65,42	
	313	4,72	0,944	1,31	4,5	28,50	39,82	
Сорбент <i>Zr,Si-9</i>								
8	293	6,21	0,986	1,94	5	11,08	36,11	19
	303	8,14	0,986	2,54	3,5	10,91	35,56	
	313	10,37	0,978	3,24	3,5	9,37	30,54	

Для експериментального визначення лімітуючої стадії сорбції (на прикладі сорбції сполук урану із карбонатних розчинів з pH 8 зразком *Zr,Si-5*) використовували метод переривання, або метод «кінетичної пам'яті» [106-107]. Для цього проводили сорбцію протягом 2 год, після чого тверду фазу відокремлювали від урановмісного розчину. Через 3 год, протягом яких сорбент та розчин зберігали окремо, фази знову приводили у взаємодію. У загальному випадку при внутрішньодифузійній кінетиці після перерви контакту фаз початкова швидкість сорбції вища, ніж до перерви, оскільки

концентрація сорбату в частинці сорбенту вирівнюється, і початковий градієнт її зростає тим більше, чим вища швидкість внутрішньої дифузії.

Таблиця 4.7

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) з сульфатних розчинів цирконій-кремнеземними сорбентами

pH	T, K	$\beta \cdot 10^5, c^{-1}$	R^2	$k \cdot 10^{10}, m/c$	$t_p, год$	$D \cdot 10^{16}, m^2/c$	$B \cdot 10^5, c^{-1}$	$E_a, кДж/моль$
Сорбент <i>Zr,Si-1</i>								
2	293	3,35	0,991	0,71	4,5	3,46	8,34	27
	303	6,26	0,986	1,33	4	3,17	7,64	
	313	6,84	0,935	1,45	3,5	1,28	3,08	
Сорбент <i>Zr,Si-5</i>								
2	293	1,69	0,939	0,41	6	2,81	14,33	81
	303	5,18	0,938	1,26	5	1,42	7,24	
	313	13,28	0,999	3,23	4	1,09	5,56	
7	293	2,91	0,940	0,71	6	4,12	20,98	48
	303	3,42	0,994	0,83	5	2,01	10,21	
	313	10,51	0,935	2,57	3	2,74	13,97	
Сорбент <i>Zr,Si-8</i>								
2	293	2,92	0,964	0,91	6	54,96	75,01	30
	303	3,73	0,961	1,16	4,5	24,43	33,37	
	313	6,39	0,989	2,00	4	16,28	22,24	
Сорбент <i>Zr,Si-9</i>								
2	293	3,91	0,964	1,22	5	12,78	41,65	34
	303	5,72	0,968	1,79	5	5,97	19,46	
	313	8,89	0,988	2,78	4,5	5,71	18,61	

Однак з рис. 4.9 випливає, що зміна умов експерименту (без переривання і з перериванням) незначним чином впливає на швидкість сорбції урану (VI) сорбентом *Zr,Si-5*. Це дозволяє зробити висновок про незначну роль внутрішньої дифузії в дослідженому процесі.

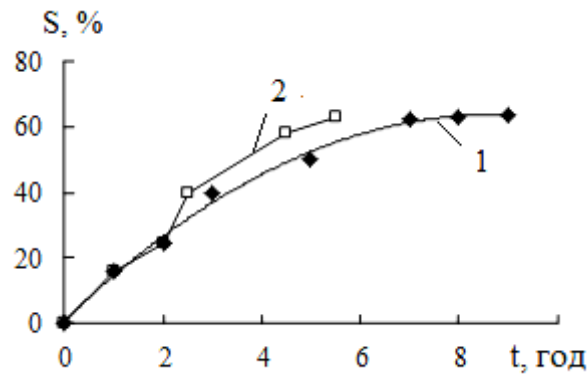


Рис. 4.9. Кінетика сорбції сполук урану (VI) з карбонатних розчинів з рН 8 при 293 К сорбентом *Zr,Si-5* без переривання (1) і з перериванням (2) процесу.

Результати розрахунків і зіставлення чисельних значень констант швидкості зовнішньої і внутрішньої дифузії підтверджують змішанодифузійний характер кінетики сорбції сполук урану (VI) цирконій-кремнеземними сорбентами (табл. 4.6, 4.7) з переважним внеском зовнішньої дифузії. Крім того, не спостерігається суворої залежності між впливом розміру частинок сорбенту (табл. 3.1) на коефіцієнт внутрішньої дифузії (табл. 4.6, 4.7) і впливом розміру частинок сорбенту (табл. 3.1) на час, необхідний для досягнення певного ступеня завершеності процесу сорбції (табл. 4.6, 4.7). Це опосередковано підтверджує більшу роль зовнішньодифузійних факторів в кінетиці сорбції. З табл. 4.6 і 4.7 випливає також, що кінетичні характеристики сорбції урану з розчинів з оптимальними значеннями рН кращі, ніж при сорбції урану з розчинів з початковими значеннями рН. Отримані дані можна пояснити різним розміром частинок сорбату при оптимальних і початкових значеннях рН (рис. 2.2, табл. 4.2), що впливає на щільність їх упакування в порах сорбенту, різними значеннями коефіцієнтів дифузії і негативним впливом сил відштовхування між сорбатом і сорбентом при сорбції урану з розчинів з початковими значеннями рН.

Умови синтезу органо-неорганічних сорбентів також, як і цирконій-кремнеземних, істотно впливають на кінетику сорбції сполук урану (VI).

Встановлено, що за кінетичними характеристиками зразки катіоніту, модифіковані *ГФЦ*, перевершують вихідні складові – органічну (зразок *КС-0*) і неорганічну (*ГФЦ*) (рис. 4.7). Зміна концентрації розчину використаної при синтезі органо-неорганічних катіонітів H_3PO_4 від 0,01 М до 1,0 М (зразки *КС-4* – *КС-6*) істотно впливає на кінетику сорбції сполук урану (рис. 4.7 в, табл. 4.8). Навпаки, зміна концентрації розчину ZrOCl_2 від 0,01 М до 1,0 М при постійній концентрації розчину H_3PO_4 (1,0 М) (зразки *КС-1*, *КС-7* – *КС-9*) має незначний вплив на кінетичні характеристики сорбції (рис. 4.7 г, табл. 4.8). Збільшення кратності модифікування органічного катіоніту *ГФЦ* від 1 до 7 (зразок *КС-3*) призводить до погіршення кінетичних характеристик процесу (рис. 4.7 б, табл. 4.8) при збереженні максимального ступеня сорбції сполук урану (VI). Умови обробки вихідного катіоніту перед модифікуванням (зразки *КС-1* та *КС-6*) мало впливають на кінетику сорбції урану (VI).

Аналізуючи експериментально отримані (рис. 4.7) і розраховані (табл. 4.8) кінетичні характеристики сорбції (час встановлення сорбційної рівноваги, час напівобміну, значення кінетичних коефіцієнтів внутрішньої і зовнішньої дифузії, ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії), можна зробити наступні висновки. Для максимально швидкого вилучення сполук урану із модельних розчинів найбільш доцільно використовувати органо-неорганічні катіоніти, отримані шляхом одноразової модифікації органічного іоніту цирконій гідрофосфатом, осадженим в умовах надлишку ортофосфатної кислоти (*КС-7* – *КС-9*) (табл. 4.8). Оптимальними концентраціями реагентів є 0,3 М розчин цирконілу хлориду і 1,0 М розчин ортофосфатної кислоти.

Аналіз результатів вивчення кінетики сорбції урану (VI) органо-неорганічними та волокнистими іонітами за допомогою моделей дифузійної кінетики показав, що на початкових стадіях процесу переважає зовнішня дифузія, про що свідчить швидке насичення сорбентів сполуками урану. Так, наприклад, при витраті сорбентів 2 г/дм^3 50% сполук урану, присутніх в хлоридному розчині, сорбується катіонітом *ФІБАН К-1* лише за 1,5 хв (рис. 4.8а), зразками *КС-1*, *КС-5* – *КС-9* за перші 12-16 хв, а зразком *КС-4* через 27

хв проходження процесу. Для досягнення 50% сорбції урану зразком *КС-0* потрібно вже 44 хв, а зразками *КС-2* і *КС-3* – 51 і 49 хв, відповідно (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) органо-неорганічними сорбентами (дифузійні моделі)

Сорбент	Умови синтезу сорбенту	$\bar{r}_{\text{част.}}$, мм	t_p , хв	$t_{1/2}$, хв	Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія		
					$\beta \cdot 10^4$, с ⁻¹	R ²	$B \cdot 10^4$, с ⁻¹	$D \cdot 10^{12}$, м ² /с	R ²
<i>ГФЦ</i>	1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,37	-	-	0,04	0,994	0,04	0,05	0,991
<i>КС-0</i>	-	0,27	120	51	3,00	0,990	5,35	3,96	0,990
<i>КС-1</i>	1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,31	100	16	5,17	0,991	4,50	4,53	0,999
<i>КС-2*</i>	1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,44	180	57	2,38	0,990	6,08	12,10	0,998
<i>КС-3**</i>	1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,32	160	48	3,17	0,998	2,83	2,94	0,998
<i>КС-4</i>	1М ZrOCl ₂ 0,01М H ₃ PO ₄	0,40	120	27	5,17	0,993	5,08	8,24	0,995
<i>КС-5</i>	1М ZrOCl ₂ 0,1М H ₃ PO ₄	0,45	80	15	8,83	0,999	8,67	17,81	0,999
<i>КС-6***</i>	1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,45	100	16	4,33	0,984	3,67	7,54	0,998
<i>КС-7</i>	0,01М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,41	80	15	9,83	0,987	8,83	15,05	0,994
<i>КС-8</i>	0,1М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,39	80	15	9,67	0,990	7,17	11,06	0,997
<i>КС-9</i>	0,3М ZrOCl ₂ 1М H ₃ PO ₄	0,32	60	15	12,00	0,989	13,00	13,50	0,992

* При синтезі зразка не видаляли необмінно сорбований ZrOCl₂

** 7-разова модифікація вихідного катіоніту *ГФЦ*

*** Зразок відрізнявся обробкою полімерної матриці перед проведенням модифікування

Встановлено (див. рис. 4.10, як приклад), що на початковій стадії сорбції зовнішня дифузія є лімітуючою стадією сорбційного процесу. По мірі його подальшого протікання вплив зовнішньодифузійного фактора зменшується, а внутрішньодифузійного – збільшується. Таким чином, процес сорбції урану органо-неорганічними та волокнистими іонами протікає в змішано-дифузійному режимі. Зроблений висновок підтверджується порівнянням

значень констант зовнішньої і внутрішньої дифузії β і B (табл. 4.8, 4.9), розрахованих з використанням моделей дифузійної кінетики.

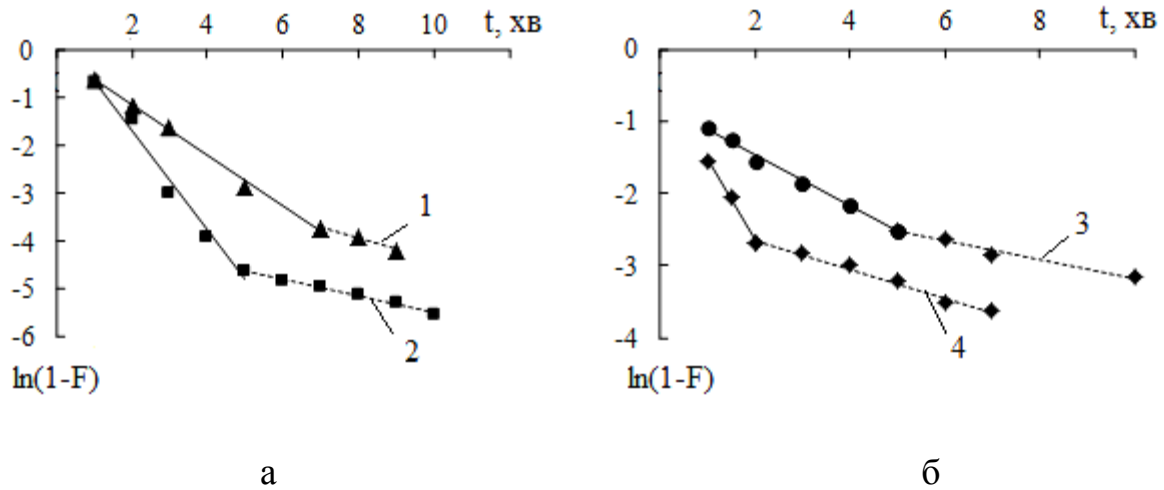


Рис. 4.10. Вплив часу (t) сорбції сполук урану (VI) іонами ФІБАН K-1 (а) і ФІБАН A-6 (б) з хлоридних (1), нітратних (2), сульфатних (3) і карбонатних (4) розчинів на $\ln(1-F)$. Температура 293 К. Значення рН розчинів сорбатів: 2 (1-3), 8 (4). Витрата сорбентів 2 г/дм³.

Розрахунки показали, що найбільші значення констант швидкості зовнішньої і внутрішньої дифузії знайдені для зразків (КС-7-КС-9), отриманих шляхом модифікації вихідної полімерної матриці в умовах надлишку ортофосфатної кислоти. Порівнюючи константи β і B для зразків, отриманих при стехіометричному співвідношенні реагентів (табл. 4.8), можна зазначити, що для зразка КС-2 константа швидкості зовнішньої дифузії менша, а константа швидкості обміну і, особливо коефіцієнт внутрішньої дифузії, більші порівняно з відповідними величинами для інших зразків (КС-1, КС-3, КС-6), що пов'язано, напевно, з найбільшим розміром гранул зразка КС-2. Слід зазначити, що інкорпоровані частинки ГФЦ, розмір яких досягає декількох мікрон (рис. 3.4, табл. 3.2), не гальмують дифузію іонів в гранулах сорбенту. Більш високі значення величини D , знайдені для зразка КС-2 в порівнянні зі зразками КС-1 і КС-3, обумовлені, очевидно, наявністю великих пор в агломератах частинок ГФЦ (рис. 3.4). Це полегшує транспорт іонів у міжгелевих проміжках. У випадку зразків КС-1 і КС-3 дифузія іонів

ускладнена, оскільки міжгелеві проміжки можуть, вірогідно, блокуватися компактними агрегатами співставних розмірів (рис. 3.4). Більш високі значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії на органо-неорганічних сорбентах порівняно з немодифікованою смолою можуть бути обумовлені трансформацією пористої структури полімеру під впливом неорганічної складової [151, 166]. Можливе також збільшення внеску в загальну пористість мезо- та макропор, перенесення в яких здійснюється набагато швидше, ніж в мікропорах (каналах).

У порядку зменшення значень констант швидкості зовнішньої дифузії досліджені сорбенти розташовуються в ряд:

$КС-9 > КС-7 \approx КС-8 > КС-5 > КС-4 \approx КС-1 > КС-6 > КС-3 > КС-2 \approx КС-0 > ГФЦ$,

а в порядку зменшення коефіцієнтів внутрішньої дифузії, розрахованих за допомогою моделі Бойда-Адамсона-Майерса – в ряд:

$КС-9 > КС-7 > КС-5 > КС-8 > КС-2 > КС-0 > КС-4 > КС-1 > КС-6 > КС-3 > ГФЦ$.

Аналіз даних, наведених в табл. 4.9, показує, що при збільшенні витрати сорбентів ФІБАН швидкість як зовнішньої, так і внутрішньої дифузії сполук урану в більшості випадків зростає.

Явища, що спостерігаються, можна пояснити, якщо взяти до уваги волокнисту структуру іонітів ФІБАН і гідродинаміку сорбції – рух рідини поблизу сорбенту, який визначає масоперенесення сорбату до його поверхні [106]. Дійсно, при проведенні сорбції в режимі струшування підвищується швидкість руху рідини щодо сорбенту, в результаті чого може проявлятися анізотропія швидкості її руху, яка призводить до неоднакової доступності для частинок сорбату різних ділянок поверхні сорбенту. Крім того, зі збільшенням витрати сорбенту зростає ймовірність контактів його волокон, їх злипання і деформації, що призводить до різної доступності функціональних груп іонітів ФІБАН і уповільнення дифузії у волокнах сорбенту.

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) волокнистими іонами ФІБАН
(дифузійні моделі)

Сорбент	Середовище	Витрата іоніту, г/дм ³	Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія		
			$\beta \cdot 10^2$, с ⁻¹	R ²	$B \cdot 10^2$, с ⁻¹	$D \cdot 10^{13}$, м ² /с	R ²
ФІБАН К-1	Хлоридне	0,5	0,62	0,994	0,34	1,38	0,984
		2,0	0,88	0,997	0,39	1,58	0,984
		5,0	2,41	0,998	0,11	0,45	0,992
	Нітратне	0,5	1,04	0,966	0,14	0,57	0,992
		2,0	1,72	0,983	0,29	1,18	0,994
		5,0	3,16	0,999	0,49	1,99	0,994
ФІБАН А-6	Сульфатне	0,5	0,89	0,993	-	-	-
		2,0	0,59	0,994	0,21	0,21	0,978
		5,0	0,63	0,982	0,42	0,42	0,993
	Карбонатне	0,5	0,58	0,998	0,20	0,20	0,999
		2,0	1,92	0,994	0,33	0,33	0,985
		5,0	2,75	0,999	0,04	0,04	0,992

Збільшення температури модельних розчинів призводить до значного поліпшення кінетичних характеристик сорбції сполук урану (VI) цирконій-кремнеземними (рис. 4.6, табл. 4.6, 4.7) та органо-неорганічними сорбентами (рис. 4.11, табл. 4.10).

З табл. 4.6, 4.7 та 4.10 видно, що підвищення температури призводить до зміни вкладу дифузійних процесів у кінетику сорбції сполук урану (VI). Так, якщо при 283 К найбільший внесок у кінетику сорбції органо-неорганічними іонами вносить стадія зовнішньої дифузії, а стадія внутрішньої дифузії в більшості випадків відсутня, то при 303 К, навпаки, відсутня стадія зовнішньої дифузії. У той же час, при проведенні сорбції при температурі 290 К присутні обидві стадії, причому їх константи швидкості співставні, що підтверджує змішанодифузійний режим сорбції.

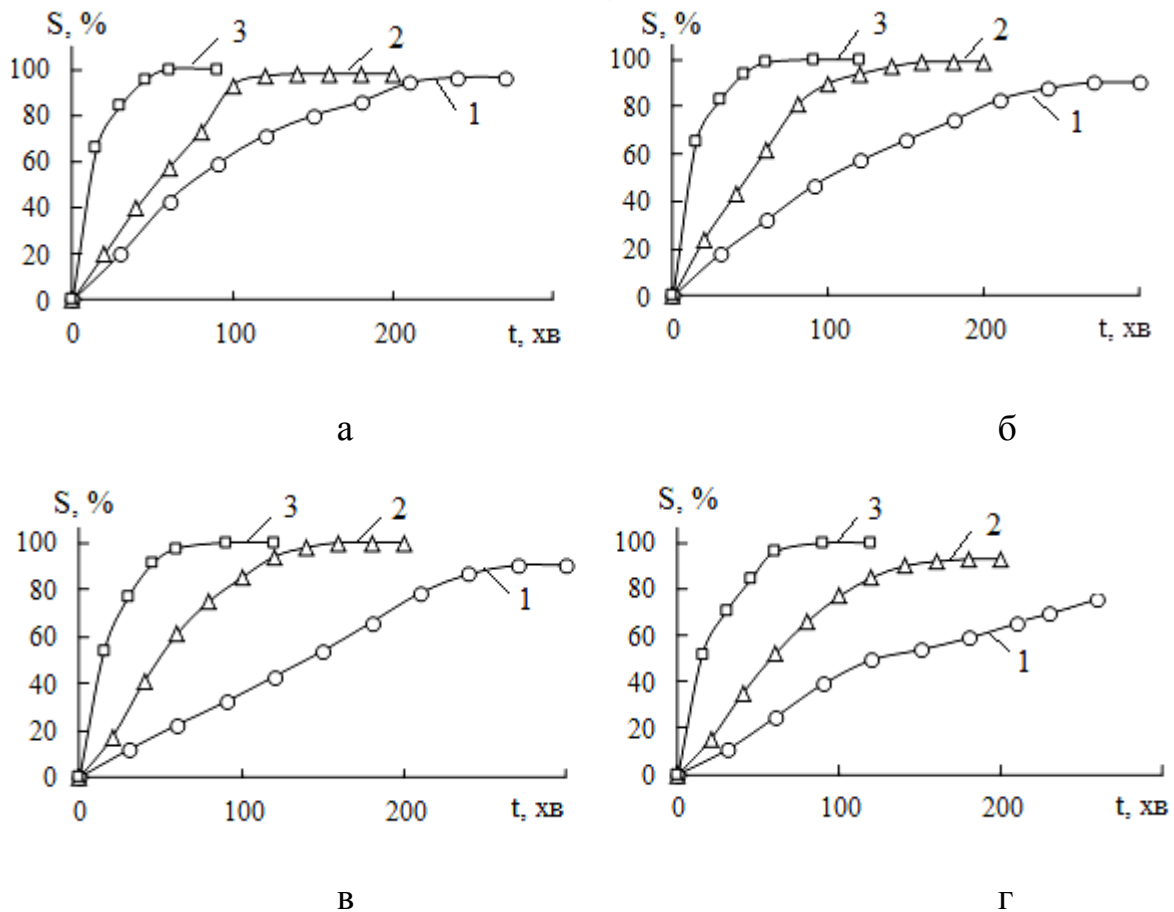


Рис. 4.11. Кінетика сорбції сполук урану (VI) з хлоридних розчинів зразками *KC-0* (а), *KC-1* (б), *KC-2* (в), *KC-3* (г). Температура, К: 283 (1); 290 (2); 303 (3). Значення рН розчинів сорбатів 2. Витрата сорбентів 2 г/дм³.

Розрахунки уявної енергії активації сорбційного процесу з використанням рівняння Ареніуса [6] показали (табл. 4.6, 4.7, 4.10), що значення цього параметра становлять 44-68 кДж/моль (органонеорганічні іоніти), 16-81 кДж/моль (цирконій-кремнеземні сорбенти). Отже, сорбція урану органонеорганічними іонітами протікає в перехідній області (на швидкості сорбції позначається вплив як чисто хімічних, так і дифузійних факторів), а цирконій-кремнеземними сорбентами – переважно в дифузійній ($E_a < 30$ кДж/моль) області. Крім останнього випадку, сорбційний процес можна розглядати як активовану специфічну хімічну сорбцію [120], енергія активації якої може досягати 40-150 кДж/моль.

Таким чином, сорбція урану ускладнена хімічною взаємодією сорбату з функціональними групами сорбенту, тому використання моделей псевдопершого і псевводругого порядків цілком виправдане для опису кінетики сорбції сполук урану органо-неорганічними іонами.

Таблиця 4.10

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) органо-неорганічними іонами за різних температур

Сорбент	T, К	$K \cdot 10^4$, c^{-1}	E_a , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Зовнішня дифузія		Внутрішня дифузія		
				$\beta \cdot 10^4$, c^{-1}	R^2	$B \cdot 10^4$, c^{-1}	$D \cdot 10^{12}$, $\text{м}^2/\text{с}$	R^2
КС-0	283	2,35	52	1,67	0,997	-	-	-
	293	5,62		3,00	0,990	5,35	3,96	0,990
	303	10,60		-	-	10,67	7,89	0,998
КС-1	283	1,51	62	1,67	0,990	5,17	5,20	0,995
	293	5,50		5,17	0,991	4,50	4,53	0,995
	303	9,31		-	-	9,33	9,39	0,988
КС-2*	283	0,88	67	0,17	0,993	-	-	-
	293	2,95		2,38	0,990	6,08	12,10	0,998
	303	6,13		-	-	6,17	12,11	0,996
КС-3**	283	1,55	68	1,00	0,984	1,83	1,90	0,983
	293	4,22		3,17	0,998	2,83	2,94	0,998
	303	10,75		-	-	10,83	11,25	0,981
КС-9	283	3,38	44	3,33	0,991	-	-	-
	293	7,18		12,00	0,989	13,00	13,50	0,992
	303	12,23		-	-	6,50	6,58	0,998

* При синтезі зразка не видаляли необмінно сорбований $ZrOCl_2$

** 7-разова модифікація вихідного катіоніту ГФЦ

Аналізуючи розрахунки, проведені за допомогою моделей псевдопершого і псевводругого порядків (табл. 4.11), можна зробити висновок, що процес сорбції сполук урану вихідними катіонітами (КС-0 та ГФЦ) і зразками КС-1 – КС-6 органо-неорганічних іонітів описуються рівнянням псевдопершого порядку. Ці зразки характеризуються відсутністю в

них органічної (ГФЦ) або неорганічної (КС-0) складової, наявністю надлишку цирконію хлориду у складі органо-неорганічного сорбенту (КС-4 і КС-5), або стехіометричним співвідношенням неорганічних реагентів (1 М $ZrOCl_2$ і 1 М H_3PO_4) при синтезі (ГФЦ, зразки КС-1 – КС-3, КС-6). Такий склад сорбентів і визначає механізм процесу сорбції, при якому сорбат взаємодіє з однією функціональною групою сорбентів.

Таблиця 4.11

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) органо-неорганічними сорбентами (моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Сорбент	Умови синтезу сорбенту	$A_{p(експ.)} \cdot 10^4$, моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку			
			$A_{p(розр.)} \cdot 10^4$, моль/г	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	R ²	$A_{p(розр.)} \cdot 10^4$, моль/г	$\frac{k_2}{\Gamma}$, моль · с	$\frac{h \cdot 10^8}{\Gamma \cdot с}$, моль/г · с	R ²
ГФЦ	1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	0,34	0,29	0,04	0,994	0,38	0,18	0,03	0,992
КС-0	-	1,00	1,11	3,12	0,990	-	-	-	0,712
КС-1	1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	0,97	5,13	0,991	1,21	5,71	8,37	0,998
КС-2*	1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	0,93	0,99	2,91	0,994	1,46	1,12	2,39	0,944
КС-3**	1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	1,23	3,23	0,998	1,88	0,67	2,38	0,958
КС-4	1М $ZrOCl_2$ 0,01М H_3PO_4	1,00	1,07	5,10	0,993	1,35	2,98	5,44	0,995
КС-5	1М $ZrOCl_2$ 0,1М H_3PO_4	1,00	0,95	8,91	0,999	1,17	9,48	12,98	0,996
КС-6***	1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	0,95	5,03	0,993	1,21	5,44	7,98	0,995
КС-7	0,01М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	1,41	9,81	0,987	1,19	7,47	10,59	0,992
КС-8	0,1М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	1,27	9,61	0,990	1,19	7,94	11,25	0,992
КС-9	0,3М $ZrOCl_2$ 1М H_3PO_4	1,00	1,55	12,14	0,989	1,17	9,02	12,36	0,995

* При синтезі зразка не видаляли необмінно сорбований $ZrOCl_2$

** 7-разова модифікація вихідного катіоніту ГЦ

*** Зразок відрізнявся обробкою полімерної матриці перед проведенням модифікування

Процес сорбції сполук урану зразками КС-7 – КС-9, при синтезі яких був присутній надлишок ортофосфатної кислоти, а також волокнистими

іонітами ФІБАН описується моделлю псевдодругого порядку (табл. 4.11, 4.12). Це підтверджується близькими значеннями експериментальних ($A_{p(експ.)}$) і розрахункових ($A_{p(розр.)}$) величин рівноважної сорбції (табл. 4.11, 4.12) та високими значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції прямих у відповідних координатах. Навпаки, при використанні моделі псевдопершого порядку значення експериментальних і розрахункових величин рівноважної сорбції істотно відрізняються між собою, а значення коефіцієнтів лінійної кореляції прямих нижчі.

Таблиця 4.12

Кінетичні характеристики сорбції урану (VI) іонітами ФІБАН К-1 і ФІБАН А-6 (моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Витрата сорбенту, г/дм ³	$A_{p(експ.)} \cdot 10^4$, моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку			
		$A_{p(розр.)} \cdot 10^4$, моль/г	$k_1 \cdot 10^2$, с ⁻¹	R ²	$A_{p(розр.)} \cdot 10^4$, моль/г	k_2 , $\frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$h \cdot 10^6$, $\frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{с}}$	R ²
Сорбція урану (VI) з хлоридних розчинів катіонітом ФІБАН К-1								
0,5	4,20	3,08	0,48	0,995	4,35	23,83	4,51	0,998
3,0	0,67	0,31	0,68	0,971	0,69	4,82 10 ²	2,29	0,999
5,0	0,42	0,25	2,30	0,986	0,40	3,10 10 ³	4,96	0,999
Сорбція урану (VI) з нітратних розчинів катіонітом ФІБАН К-1								
0,5	4,20	23,60	0,31	0,982	4,32	19,50	3,64	0,999
3,0	0,67	1,99	0,71	0,964	0,68	7,53 10 ²	3,48	0,999
5,0	0,42	1,58	2,12	0,982	0,40	4,67 10 ³	7,47	0,999
Сорбція урану (VI) з сульфатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6								
0,5	2,40	1,40	1,00	0,992	2,40	6,71 10 ⁴	3,86	0,999
3,0	0,51	0,12	0,47	0,863	0,52	1,31 10 ⁶	3,54	0,999
5,0	0,34	0,06	0,63	0,981	0,35	3,27 10 ⁵	0,40	0,999
Сорбція урану (VI) з карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6								
0,5	3,50	2,00	0,58	0,983	3,70	5,60 10 ⁴	7,67	0,999
3,0	0,67	0,48	2,75	0,997	0,67	1,65 10 ⁶	7,40	0,999
5,0	0,40	0,14	2,71	0,999	0,40	5,82 10 ⁶	9,31	0,999

Зі збільшенням витрати іонітів ФІБАН від 0,5 до 5,0 г/дм³ константи швидкості сорбції k_2 зростають, а величина рівноважної питомої сорбції A_p зменшується (табл. 4.12). Початкова швидкість сорбції $h=k_2 \cdot A_p^2$ приймає максимальні значення при сорбції сполук урану (VI) при мінімальній і максимальній витраті сорбенту ФІБАН К-1. Це обумовлено внеском у початкову швидкість процесу сорбції рівноважної питомої сорбції і константи швидкості k_2 . При проведенні сорбції сполук урану із карбонатних розчинів аніонітом ФІБАН А-6 висока початкова швидкість сорбції спостерігається при всіх витратах сорбенту. У цьому випадку основний внесок у початкову швидкість сорбції вносить константа швидкості псевдодругого порядку. Аналогічна залежність спостерігається при сорбції сполук урану органо-неорганічними іонітами КС-7–КС-9. Опис експериментальних кінетичних кривих сорбції сполук урану (VI) органо-неорганічними іонітами КС-7–КС-9 та волокнистими іонітами ФІБАН моделлю псевдодругого порядку дозволяє припустити, що частинки сорбату взаємодіють з двома функціональними групами відповідного сорбенту [112].

Таким чином, наведені в роботі кінетичні характеристики сорбції сполук урану (VI) і значення уявної енергії активації сорбції можуть бути використані для вибору найбільш ефективних сорбентів, раціональних умов сорбції, встановлення її механізму, а також для можливості свідомого керування процесом сорбції урану (VI) усіма вивченими сорбційними матеріалами.

4.3. Рівновага процесів сорбції

Для з'ясування механізму сорбції, можливості оптимізації процесу при вилученні тих чи інших забруднювачів здійснюють аналіз експериментально отриманих ізотерм сорбції [176]. Для цього проводять віднесення експериментальних ізотерм сорбції до того чи іншого типу, аналізують вплив температури на розташування ізотерм відносно одна одної, знаходять кількісні характеристики сорбції шляхом обробки ізотерм за допомогою

обраних сорбційних рівнянь (табл. 1.2), розраховують термодинамічні параметри сорбції.

При вивченні рівноваги сорбції сполук урану (VI) з сульфатних і карбонатних розчинів використовували сорбент *Zr,Si-5* (рис. 4.12-4.13) з питомою поверхнею $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ і 29% цирконій оксиду в його складі (табл. 3.1), а також волокнистий аніоніт *ФІБАН А-6* (рис. 4.14). При вивченні рівноваги та механізму сорбції урану (VI) з хлоридних розчинів використовували орґано-неорґанічні іоніти (*КС-0*, *КС-1*, *КС-3*, *КС-8*) та волокнистий катіоніт *ФІБАН К-1* (рис. 4.14-4.15).

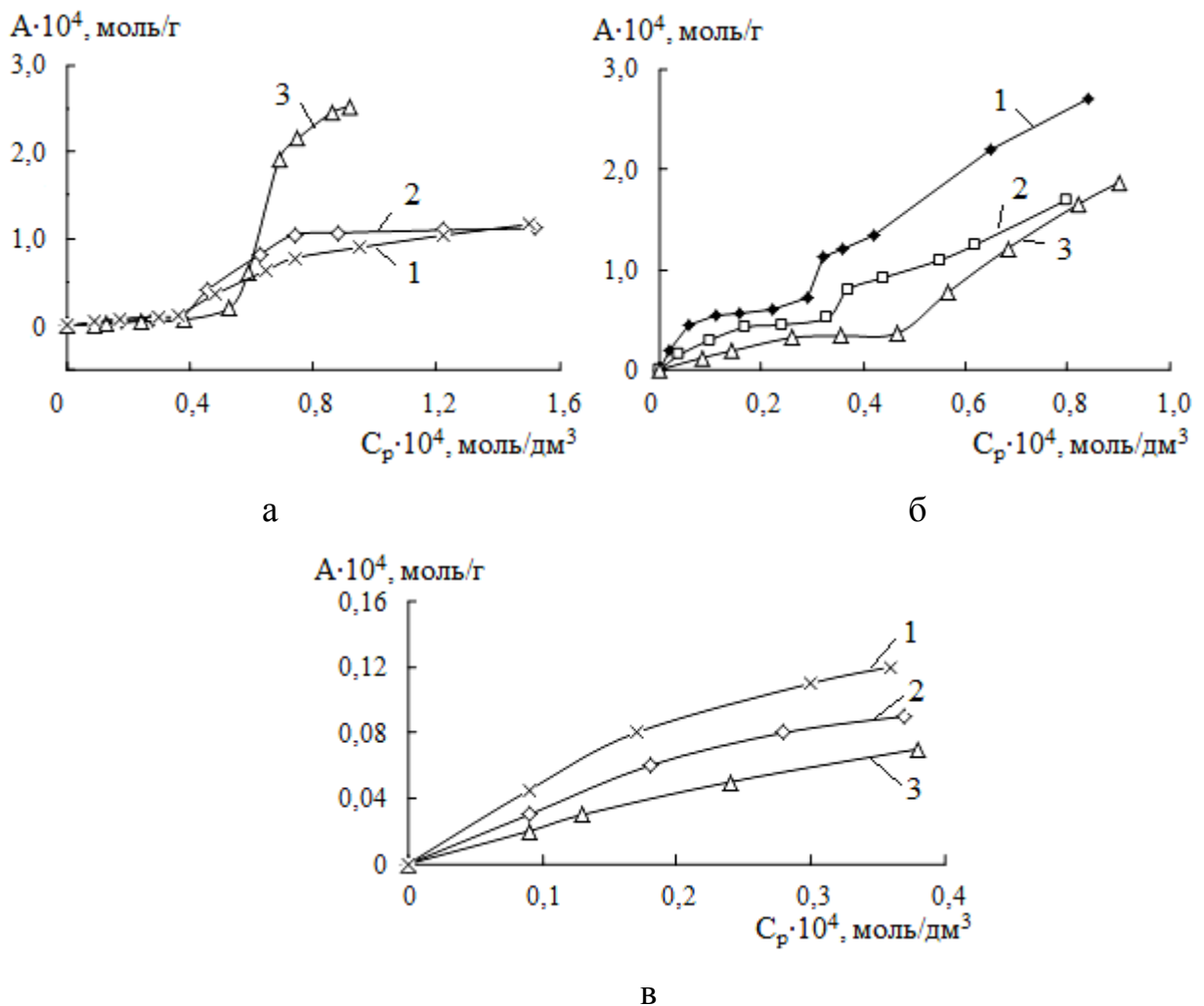


Рис. 4.12. Ізотерми сорбції сполук урану (VI) з сульфатних (а, в) і карбонатних (б) розчинів зразком *Zr,Si-5*; початкові ділянки ізотерм (в). Температура, К: 293 (1), 303 (2), 313 (3). Значення рН розчинів: 2 (а, в), 8 (б).

Проведені дослідження показали (рис. 4.12, 4.14-4.15), що ізотерми сорбції сполук урану дослідженими сорбентами з розчинів з початковими значеннями рН для більшості систем відносяться до IV типу ізотерм за класифікацією IUPAC і до L3-типу за класифікацією Джайлса [165, 176], характеризуються наявністю плато чи перегинів, мають ступінчастий вигляд, що свідчить, ймовірно, про зміну орієнтації сорбату в поверхневому шарі.

Сорбція сполук урану (VI) з розчинів з оптимальними рН (рис. 4.13) описується ізотермами, прямолінійними на початковій ділянці, причому протяжність цієї ділянки зменшується зі зростанням температури.

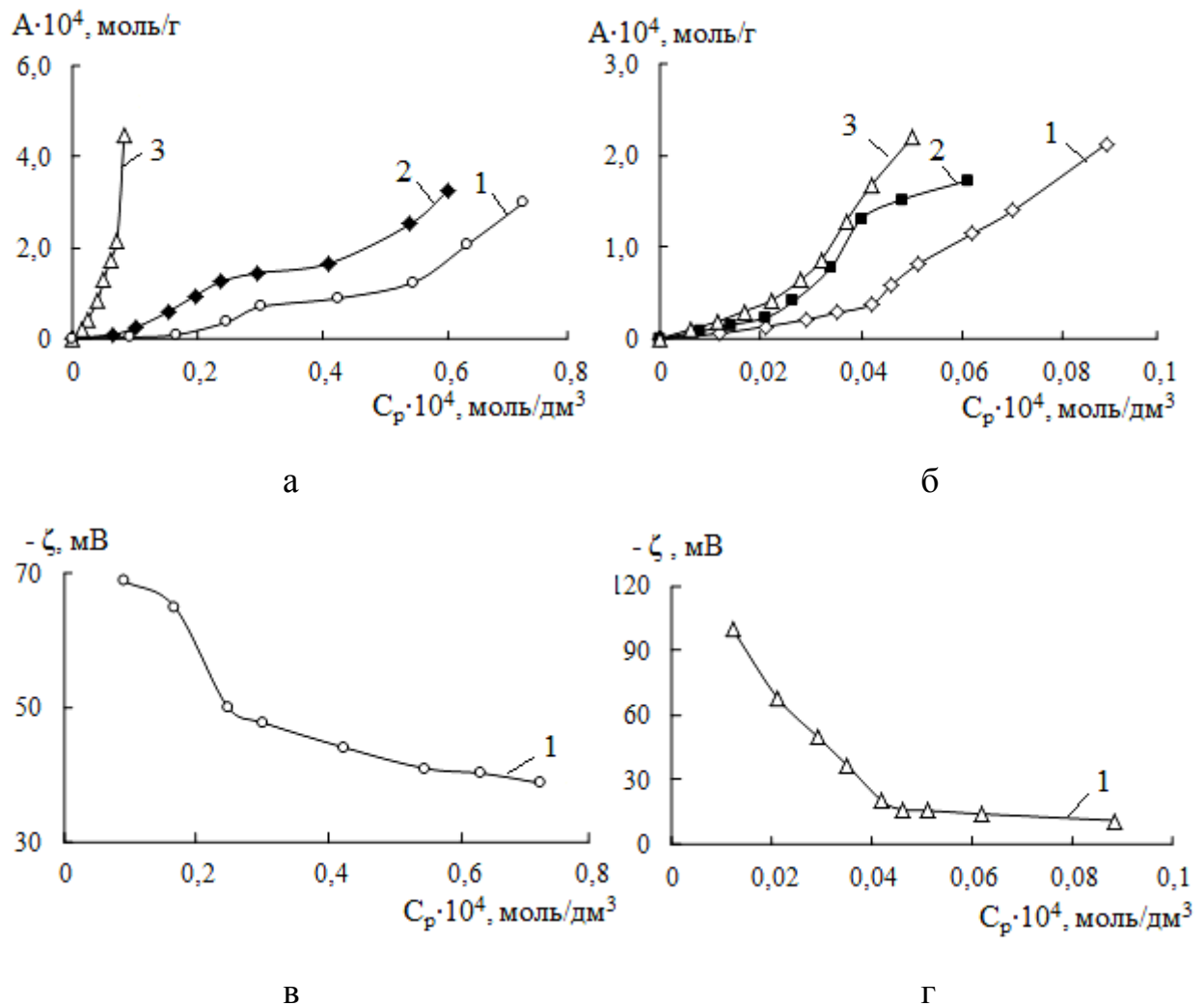


Рис. 4.13. Ізотерми сорбції урану (а, б) зразком $Zr, Si-5$; залежність ζ -потенціалу частинок U -форми від рівноважної концентрації (C_p) сорбату (в, г). Середовище: початково сульфатне, рН 7 (а, в), початково карбонатне, рН 4 (б, г). Температура, К: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

Цій ділянці ізотерм відповідає різке зниження ζ - потенціалу частинок сорбенту після сорбції урану. Вірогідно, початкова ділянка ізотерм відповідає сорбції урану за рахунок електростатичної взаємодії сорбату з сорбентом. При подальшому збільшенні рівноважної концентрації сорбату величина сорбції різко зростає. Очевидно, це пов'язано зі зміною стану поверхні сорбенту, зокрема в результаті протікання поверхневого полімерного гідролізу [17, 91] ураніл-іонів, що призводить, в свою чергу, до утворення нових сорбційних центрів.

Враховуючи форми знаходження урану в сульфатних і початково карбонатних розчинах з оптимальними значеннями рН (рис. 4.15), можна припустити, що при рівноважній концентрації урану (VI), більшій за $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (сульфатні розчини) і $4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (початково карбонатні розчини), в сульфатних розчинах відбувається сополімеризація сорбату і сорбенту [172], а в початково карбонатних розчинах – іонообмінна взаємодія [172] сорбату з сорбентом. Це, в свою чергу, призводить до різкого зростання сорбції при практично постійному значенні електрокінетичного потенціалу частинок сорбенту після сорбції сполук урану.

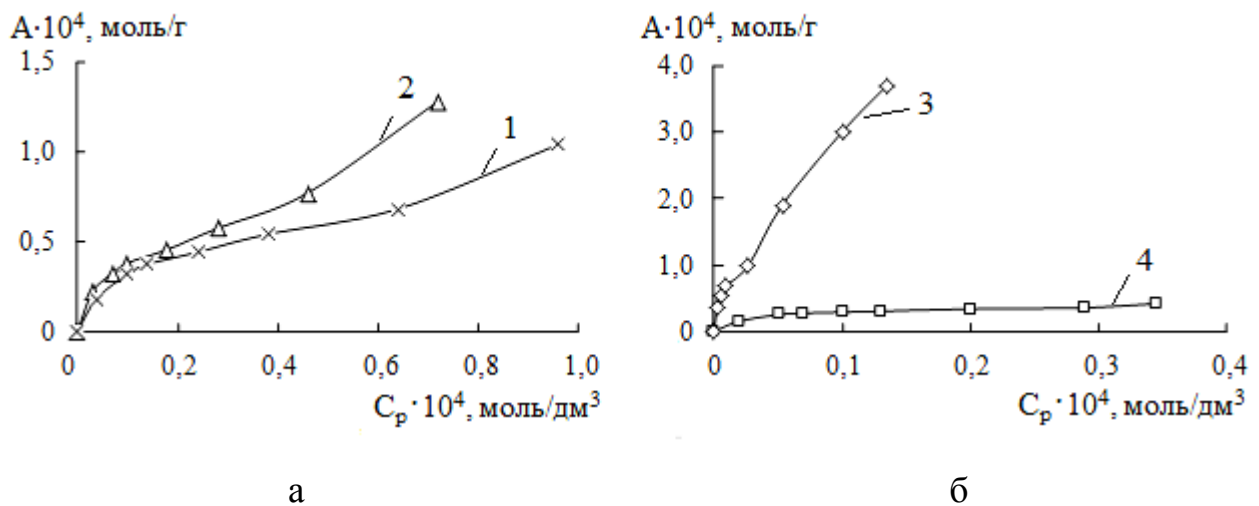


Рис. 4.14. Ізотерми сорбції сполук урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН К-1 (а) і ФІБАН А-6 (б) з хлоридних (1), нітратних (2), сульфатних (3) і карбонатних (4) розчинів. Температура 293 К.

Встановлено (рис. 4.13-4.14), що цирконій-кремнеземний сорбент *Zr,Si-5* і волокнистий аніоніт *ФІБАН А-6* більш доцільно використовувати для вилучення сполук урану з початково карбонатних розчинів, оскільки в цьому випадку спостерігається максимальна сорбційна ємність по відношенню до урану (VI), мінімальна рівноважна концентрація урану, а також максимальні значення коефіцієнтів розподілу ($K_D = (C_0 - C_p) \cdot V / (C_p \cdot m)$) урану (VI) між об'ємною фазою та фазою сорбенту (табл. 4.14).

Таблиця 4.14

Коефіцієнт розподілу (K_D) урану (VI) та сорбційна ємність (A_∞) сорбентів при максимальній рівноважній концентрації (C_p) урану (VI) в розчині

Сорбент	Середовище	pH	T, K	$K_D \cdot 10^{-3},$ см ³ /г	$A_\infty \cdot 10^4,$ моль/г	$C_p \cdot 10^4,$ моль/дм ³
<i>Zr,Si-5</i>	Сульфатне	2	293	0,8	1,2	1,5
		7		4,3	3,0	0,7
	Карбонатне	4		21,0	2,1	0,1
		8		3,4	2,7	0,8
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	298	2,1	4,0	1,9
<i>КС-1</i>				1,5	3,9	2,6
<i>КС-3</i>				0,6	1,5	2,5
<i>КС-8</i>				2,0	5,1	2,5
<i>ФІБАН</i> <i>К-1</i>	Хлоридне	2	293	1,0	1,0	1,0
	Нітратне			1,9	1,3	0,7
<i>ФІБАН</i> <i>А-6</i>	Сульфатне	2	293	1,2	0,7	0,6
	Карбонатне	8		37,0	3,7	0,1

Навпаки, середовище, з якого здійснюється сорбція сполук урану волокнистим катіонітом *ФІБАН К-1* (хлоридне або нітратне), істотно не впливає на рівноважні характеристики сорбції (рис. 4.14, табл. 4.14), особливо в області малих рівноважних концентрацій сорбату.

Зіставлення ізотерм сорбції сполук урану (VI) та складу органічно-неорганічних сорбентів показало (рис. 4.15), що зразки, отримані шляхом одноразової модифікації вихідного катіоніту цирконій гідрофосфатом (*КС-1* і *КС-8*) і містять мінімальну кількість *ГФЦ* у своєму складі (табл. 3.2), краще

використовувати для сорбції сполук урану в рівноважних умовах (зразок *КС-1* – в області малих рівноважних концентрацій урану, а зразок *КС-8* – в області високих рівноважних концентрацій урану), ніж зразок *КС-3*, отриманий шляхом семиразової модифікації полімерної матриці цирконій гідрофосфатом (табл. 4.14).

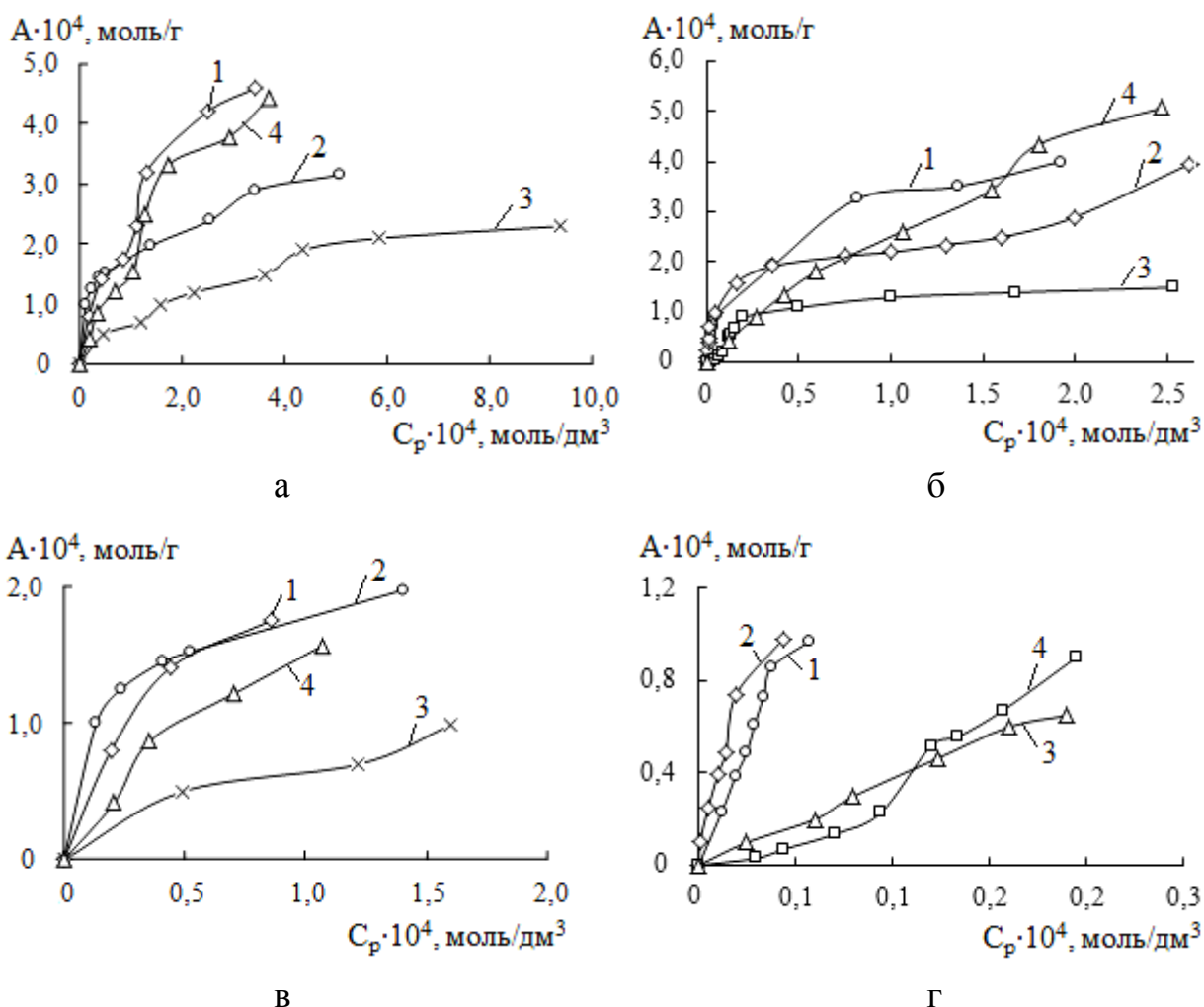


Рис. 4.15. Ізотерми сорбції сполук урану (VI) з хлоридних розчинів катіонітами *КС-0* (1), *КС-1* (2), *КС-3* (3) і *КС-8* (4) (а, б); початкові ділянки ізотерм сорбції (в, г). Температура, К: 288 (а, в); 298 (б, г).

Для опису експериментальних ізотерм сорбції сполук урану було обрано сорбційні рівняння Генрі (1.13), Ленгмюра (1.14), Фрейндіха (1.15) та Дубініна-Радущкевича (1.16). Термодинамічні параметри сорбції розраховували за рівняннями (1.20, 1.23, 1.24). Аналіз кількісних характеристик сорбції сполук урану (VI) дослідженими сорбентами

здійснений шляхом обробки експериментальних ізотерм сорбції за допомогою сорбційних рівнянь Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича (табл. 4.15-4.18).

Таблиця 4.15

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції сполук урану (VI) за допомогою сорбційного рівняння Генрі

Сорбент	Середовище	pH	T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	R ²	K _T , дм ³ /г		
<i>Zr, Si-5</i>	Сульфатне	2	293	0 ÷ 0,17	0,998	0,5		
			303	0 ÷ 0,18	0,999	0,3		
			313	0 ÷ 0,24	0,996	0,2		
		7	293	0 ÷ 0,09	0,999	0,2		
			303	0 ÷ 0,06	0,999	1,3		
			313	0 ÷ 0,01	0,999	1,4		
	Карбонатне	8	293	0 ÷ 0,06	0,998	7,7		
			303	0 ÷ 0,17	0,983	2,1		
			313	0 ÷ 0,26	0,975	1,2		
		4	293	0 ÷ 0,04	0,979	9,2		
			303	0 ÷ 0,03	0,966	15,4		
			313	0 ÷ 0,02	0,999	18,9		
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	288	0 ÷ 1,40	0,979	3,2		
			298	0 ÷ 0,04	0,990	22,5		
<i>КС-1</i>			288	0 ÷ 0,24	0,935	5,4		
			298	0 ÷ 0,02	0,983	34,9		
<i>КС-3</i>			288	0 ÷ 2,26	0,954	0,5		
			298	0 ÷ 0,09	0,948	2,4		
<i>КС-8</i>			288	0 ÷ 1,75	0,971	1,8		
			298	0 ÷ 0,59	0,995	3,0		
<i>ФІБАН</i>			Хлоридне	2	293	0 ÷ 0,02	0,999	4,7
<i>К-1</i>			Нітратне			0 ÷ 0,03	0,999	7,3
<i>ФІБАН</i>			Сульфатне			0 ÷ 0,05	0,944	4,8
<i>А-6</i>			Карбонатне			8	0 ÷ 0,05	0,921

ΔC_p – інтервал рівноважних концентрацій сорбату, в межах якого справедливе те чи інше сорбційне рівняння.

Встановлено, що при зростанні температури значення констант Генрі, які характеризують сорбцію урану сорбентом *Zr,Si-5* з розчинів з початковими значеннями рН, зменшуються (фізична сорбція), а з розчинів з оптимальними значеннями рН – збільшуються (переважно хемосорбція). Така сама залежність констант Генрі від температури спостерігається при сорбції урану органо-неорганічними іонами. Для вилучення сполук урану в рівноважних умовах в області малих рівноважних концентрацій доцільно використовувати органо-неорганічний катіоніт *КС-1* (хлоридні розчини) та волокнистий аніоніт *ФІБАН А-6* (карбонатні розчини) – саме для цих сорбентів константи Генрі максимальні (табл. 4.15).

Встановлено, що ізотерми сорбції урану (VI) зразком *Zr,Si-5* (розчини сорбату з початковими значеннями рН), органо-неорганічними та волокнистими іонами в області заповнення моношару добре описуються рівнянням Ленгмюра (табл. 4.16). У той самий час, для опису ізотерм сорбції урану зразком *Zr,Si-5* (розчини сорбату з оптимальними значеннями рН) рівняння Ленгмюра не придатне, оскільки ці ізотерми не відносяться до L-типу за класифікацією Джайлса [176] і, отже, відрізок, який відтинає пряма в координатах $1/A = f(1/C_p)$ на осі ординат, негативний, що суперечить його фізичному змісту.

Значення констант сорбційної рівноваги K_L , що характеризують здатність сорбату концентруватися сорбентом, зменшуються при збільшенні температури (зразок *Zr,Si-5*, сорбція урану з сульфатних і карбонатних розчинів з початковими значеннями рН) (табл. 4.16). Процес сорбції екзотермічний (табл. 4.16), що вказує на його переважно фізичний характер при сорбції сполук урану (VI) при даних умовах дослідів. При використанні органо-неорганічних іонітів спостерігається протилежна залежність – значення K_L зростають при підвищенні температури, процес сорбції ендотермічний (табл. 4.16), що свідчить про переважно хемосорбційний характер сорбції сполук урану (VI) з розчинів з початковими значеннями рН.

Таблиця 4.16

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції сполук урану (VI) за допомогою рівняння Ленгмюра і термодинамічні параметри сорбції

Сорбент	Середовище	рН	T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	R ²	$K_L \cdot 10^{-6}$, дм ³ / моль	$-\Delta G_{сорб.}^0$		$\Delta S_{сорб.}^0$, Дж/ моль · К
							кДж/моль		
<i>Zr,Si-5</i>	Сульфатне	2	293	0,09 ÷ 0,36	0,994	1,1	33,9	-44,3	-35,5
			303	0,09 ÷ 0,37	0,992	0,6	33,6		-35,3
			313	0,09 ÷ 0,38	0,994	0,3	33,1		-35,8
	Карбонатне	8	293	0,02 ÷ 0,29	0,981	6,5	38,2	-67,8	-101,0
			303	0,04 ÷ 0,33	0,998	3,1	37,7		-99,3
			313	0,08 ÷ 0,47	0,992	1,1	36,1		-101,3
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	288	0,81 ÷ 2,30	0,989	0,9	32,9	56,8	311,5
			298	0,01 ÷ 1,92	0,983	2,1	36,0		311,4
<i>КС-1</i>			288	0,14 ÷ 1,41	0,988	3,9	36,4	69,0	366,0
			298	0,01 ÷ 2,61	0,983	10,3	40,0		365,8
<i>КС-3</i>			288	1,21 ÷ 9,39	0,991	1,1	33,2	53,4	300,7
			298	0,12 ÷ 2,53	0,952	2,2	36,1		300,3
<i>КС-8</i>			288	0,21 ÷ 3,70	0,976	0,1	27,8	65,9	325,3
			298	0,12 ÷ 2,47	0,999	0,3	31,1		325,5
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	2	293	0,10 ÷ 0,64	0,971	3,8	36,9	-	-
	Нітратне			0,07 ÷ 0,28	0,977	6,8	38,3	-	-
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне					0,02 ÷ 0,29	0,994	17,9	40,7
	Карбонатне	8		0,002 ÷ 0,03	0,984	144,0	45,8	-	-

Сорбція сполук урану (VI) зразком *Zr,Si-5* з розчинів з початковими значеннями рН супроводжується збільшенням упорядкованості системи ($\Delta S_{сорб.}^0 < 0$). У той же час, в ході сорбції сполук урану (VI) зразками *КС-0* – *КС-8* спостерігається розупорядкованість системи ($\Delta S_{сорб.}^0 > 0$). Явища, що спостерігаються, можна пояснити, якщо взяти до уваги, що сорбція з розчинів є, як правило, конкурентною сорбцією між частинками сорбату і середовища за поверхню розділу фаз рідина-тверде тіло. У цьому випадку велике значення має структура поверхні сорбенту та ступінь гідратації частинок сорбату, оскільки зростання ентропії може бути пов'язано з витісненням молекул води з сорбційного шару, а також десольватацією частинок сорбату [177].

Таким чином, сорбція сполук урану органо-неорганічними сорбентами здійснюється за рахунок ентропійного фактору, а цирконій-кремнеземними сорбентами з розчинів з початковими значеннями рН – за рахунок ентальпійного фактору. Розраховані значення вільної енергії сорбції $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$ (табл. 4.16) вказують на помітну спорідненість сполук урану (VI) до досліджених сорбентів, причому вона максимальна до волокнистого аніоніту ФІБАН А-6. Величини $\Delta G_{\text{сорб.}}^0$ свідчать про доцільність використання вивчених іонітів для вилучення сполук урану (VI) з модельних розчинів.

Таблиця 4.17

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції урану (VI) за допомогою сорбційного рівняння Фрейндліха

Сорбент	Середовище	рН	T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	R ²	1/n	$K_F \cdot 10^2$
<i>Zr,Si-5</i>	Сульфатне	2	293	0,05 ÷ 0,12	0,982	0,70	1,7
			303	0,03 ÷ 0,09	0,976	0,79	3,0
			313	0,02 ÷ 0,07	0,994	0,86	4,6
	Карбонатне	8	293	0,02 ÷ 0,11	0,944	0,68	13,4
			303	0,04 ÷ 0,37	0,960	0,70	8,7
			313	0,09 ÷ 0,36	0,975	0,76	8,9
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	288	0,81 ÷ 4,60	0,971	0,63	7,4
298			0,03 ÷ 1,92	0,980	0,45	2,0	
<i>КС-1</i>			288	0,14 ÷ 5,07	0,993	0,31	0,3
298			0,0009 ÷ 2,61	0,957	0,40	1,1	
<i>КС-3</i>			288	0,49 ÷ 9,39	0,971	0,57	1,3
298			0,12 ÷ 2,53	0,899	0,33	0,3	
<i>КС-8</i>			288	0,21 ÷ 3,7	0,965	0,81	29,0
298			0,12 ÷ 2,47	0,996	0,79	38,0	
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	2	293	0,10 ÷ 0,96	0,960	0,49	0,8
<i>К-1</i>	Нітратне			0,07 ÷ 0,46	0,985	0,45	0,7
<i>ФІБАН А-6</i>	Сульфатне			0,05 ÷ 0,29	0,995	0,20	0,03
<i>А-6</i>	Карбонатне			8	0,002 ÷ 0,14	0,974	0,56

Модель Фрейндліха не може бути застосована для опису ізотерм сорбції урану із розчинів з оптимальними рН сорбентом *Zr,Si-5*. В цьому випадку при

високих значеннях коефіцієнтів лінійної кореляції прямих в координатах $\ln A = f(\ln C_p)$ були отримані неправдоподібні значення K_F ($K_F \gg 1$).

Таблиця 4.18

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції сполук урану (VI) за допомогою сорбційного рівняння Дубініна-Радушкевича

Сорбент	Середовище	pH	T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$, моль/дм ³	R ²	E, кДж/моль		
<i>Zr, Si-5</i>	Сульфатне	2	293	0,09 ÷ 1,50	0,927	9,6		
			303	0,09 ÷ 1,52	0,884	9,1		
			313	0,09 ÷ 0,92	0,852	7,9		
		7	293	0,09 ÷ 0,72	0,975	7,3		
			303	0,06 ÷ 0,29	0,987	8,6		
			313	0,02 ÷ 0,07	0,995	10,4		
	Карбонатне	8	293	0,02 ÷ 0,84	0,906	14,0		
			303	0,04 ÷ 0,80	0,906	14,0		
			313	0,08 ÷ 0,90	0,943	11,0		
		4	293	0,01 ÷ 0,09	0,972	8,9		
			303	0,01 ÷ 0,06	0,959	9,9		
			313	0,01 ÷ 0,05	0,959	10,9		
<i>КС-0</i>	Хлоридне	2	288	0,81 ÷ 4,60	0,969	13,1		
			298	0,01 ÷ 1,92	0,966	16,3		
<i>КС-1</i>			288	0,14 ÷ 5,07	0,987	18,7		
			298	0,001 ÷ 2,61	0,978	18,9		
<i>КС-3</i>			288	0,49 ÷ 9,39	0,972	13,1		
			298	0,12 ÷ 2,53	0,914	19,1		
<i>КС-8</i>			288	0,21 ÷ 3,70	0,978	11,7		
			298	0,12 ÷ 2,47	0,997	12,3		
<i>ФІБАН</i>			Хлоридне	2	293	0,10 ÷ 0,96	0,981	17,6
<i>К-1</i>			Нітратне			0,07 ÷ 0,46	0,980	17,0
<i>ФІБАН</i>			Сульфатне			0,02 ÷ 0,46	0,961	20,3
<i>А-6</i>			Карбонатне			8	0,002 ÷ 0,14	0,944

Для решти досліджених сорбентів величини констант сорбційних рівнянь Фрейндліха (табл. 4.17) і Дубініна-Радушкевича (табл. 4.18)

дозволяють зробити висновок про значну спорідненість сполук урану до даних сорбентів (для багатьох систем знайдені високі значення K_F), свідчать про іонообмінний механізм сорбції (значення характеристичної енергії сорбції 8-16 кДж/моль) зі значним внеском хемосорбції (*ФІБАН А-6*, сульфатні розчини), а також про зростання енергії зв'язку сорбент-сорбат по мірі заповнення поверхні ($1/n < 1, n > 1$), причому це зростання також максимально для сорбції урану з сульфатних розчинів волокнистим аніонітом *ФІБАН А-6*.

Результати розрахунків (табл. 4.15-4.18) і графічне співвіднесення експериментальних ізотерм сорбції урану (VI) дослідженими сорбентами з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича показало (див. в якості прикладу рис. 4.16), що експериментальні ізотерми сорбції добре описуються рівняннями Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича в широкому інтервалі рівноважних концентрацій з досить високими значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції. Рівняннями Генрі і Ленгмюра вони описуються на менш протяжних ділянках.

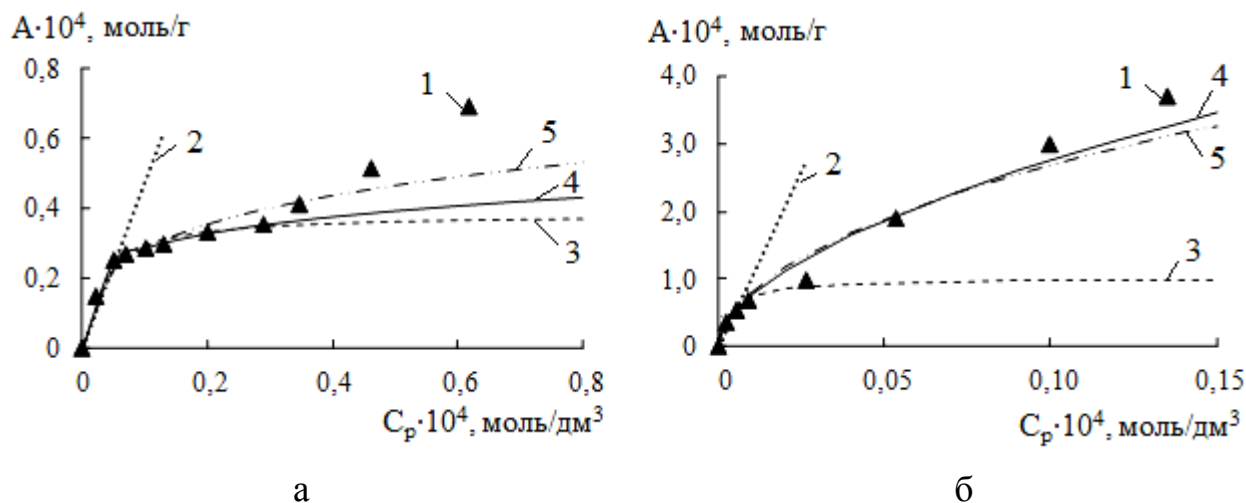


Рис. 4.16. Співвіднесення експериментальної (1) ізотерми сорбції сполук урану (VI) з хлоридних (а) і карбонатних (б) модельних розчинів іонітами *ФІБАН К-1* (а) і *ФІБАН А-6* (б) з теоретичними, розрахованими за допомогою моделей Генрі (2), Ленгмюра (3), Фрейндліха (4) і Дубініна-Радушкевича (5).

Відхилення від закону Генрі і теорії Ленгмюра може бути результатом енергетичної неоднорідності поверхні сорбентів, яка характеризується

наявністю сорбційних центрів, що володіють різною спорідненістю до сорбату [120]. Саме тому, ймовірно, для опису експериментальних ізотерм сорбції сполук урану дослідженими сорбентами краще підходять моделі Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича, що описують сорбцію на енергетично неоднорідній поверхні [178].

4.4. Регенерація і повторне використання сорбентів

Найважливішою властивістю іонітів є їх здатність до регенерації. Регенерація іонообмінних смол полягає у відновленні початкової іонної форми смоли. Застосування операції регенерації дозволяє використовувати іоніти багаторазово. Розчини, що утворюються при регенерації іонітів (елюати), піддають подальшій переробці з метою утилізації цінних компонентів, що в них містяться [108, 179].

Проведені дослідження показали (табл. 4.19-4,20, рис. 4.17-4.20), що з поверхні майже всіх досліджених іонітів сполуки урану (VI) практично не десорбуються деіонізованою водою ($S_{dec.}=1-3\%$), що вказує на їх міцне зв'язування функціональними групами сорбентів і підтверджує зроблений раніше висновок про переважно хімічний характер сорбції. В той же час, ступінь десорбції урану (VI) з поверхні цирконій-кремнеземних сорбентів деіонізованою водою після його сорбції з розчинів з початковими значеннями рН набагато вищий (75-88%), ніж після сорбції тими самими сорбентами з розчинів з оптимальними значеннями рН (8-15%). Отже, сорбція урану (VI) цирконій-кремнеземними сорбентами носить змішаний характер, причому з розчинів з оптимальними значеннями рН він переважно хімічний, а з розчинів з початковими значеннями рН – фізичний.

Для десорбції урану, поглинутого цирконій-кремнеземними (табл. 4.19) і органо-неорганічними сорбентами, найбільш доцільно використовувати розчин сульфатної кислоти (рис. 4.17) – при цьому ступінь десорбції сполук урану (VI) складає 96-99,5%.

Таблиця 4.19

Ступінь десорбції ($S_{дес.}$) урану з поверхні цирконій-кремнеземних сорбентів

Середовище	Десорбуючий агент				
	H ₂ O	H ₂ SO ₄	HCl	NaCl	NaHCO ₃
	$S_{дес.}, \%$				
Початково сульфатне, рН 7	15	98	75	0	95
Початково карбонатне, рН 4	8	96	62	16	93

Ступінь десорбції урану (VI) з вихідного органічного катіоніту (*КС-0*) не перевищує 87%. При використанні розчину натрій гідрокарбонату спостерігається аналогічна залежність, однак ступінь десорбції урану дещо нижчий.

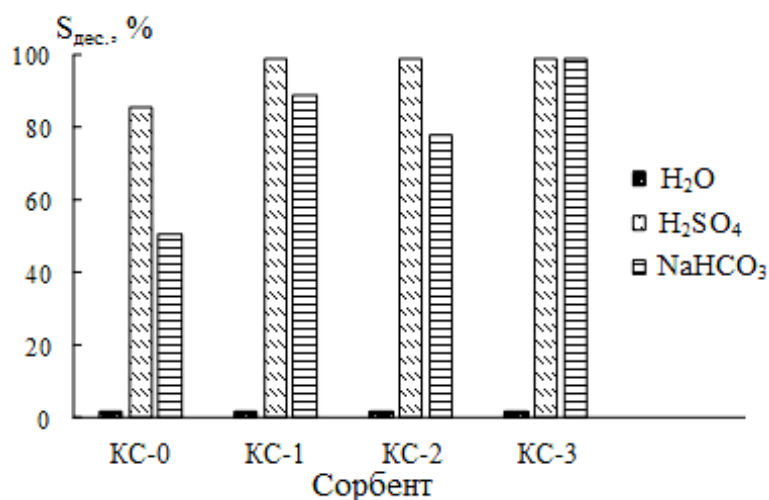


Рис. 4.17. Ступінь десорбції ($S_{дес.}$) урану з поверхні зразків *КС-0* – *КС-3* при використанні в якості десорбуючих агентів H₂O, розчинів H₂SO₄ і NaHCO₃. Час десорбції 120 хв.

Більш висока здатність до регенерації орґано-неорґанічних катіонітів пояснюється вмістом ГФЦ в їх складі, дигідро- та гідрофосфатні групи якого легше регенеруються, ніж сульфогрупи орґанічної матриці [3]. Найбільш швидко і повно (рис. 4.18) регенерується зразок *КС-3*, який містить в своєму складі переважно дигідрофосфат-групи (табл. 3.2).

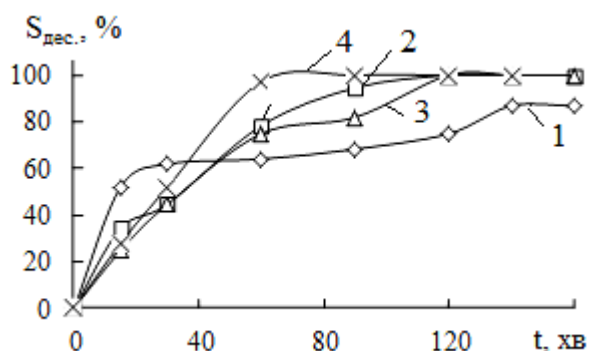


Рис. 4.18. Кінетика десорбції урану (VI) розчином H_2SO_4 з поверхні катіонітів *KC-0* (1), *KC-1* (2), *KC-2* (3) і *KC-3* (4).

Для з'ясування механізму сорбції сполук урану органо-неорганічними сорбентами використовували метод селективної десорбції, заснований на послідовній обробці твердої фази деіонізованою водою, розчинами Na_2SO_4 і H_2SO_4 . В роботах [180, 181] зазначається, що водою вимиваються фізично сорбовані сполуки урану, розчином Na_2SO_4 десорбуються сполуки урану, які взаємодіють з сорбентами за механізмом іонного обміну (вилучаються з міжшарового простору), а розчином H_2SO_4 вилучаються частинки сорбату, які взаємодіють з сорбентами за механізмом комплексоутворення урану з функціональними групами поверхні.

З рис. 4.19 видно, що сполуки урану десорбуються із зразків *KC-0* – *KC-3* неоднаково, що пов'язано з відмінністю механізмів взаємодії сорбату з поверхнею сорбентів, а також з їх складом і пористою структурою. Так, десорбція урану з поверхні зразків *KC-1* – *KC-3* в основному відбувається при обробці сорбенту розчином H_2SO_4 . Це підтверджує висновок про хемосорбційну взаємодію сорбату і сорбенту, тобто про значний внесок механізму поверхневого комплексоутворення в процес сорбції урану на органо-неорганічних сорбентах. Вказаний механізм реалізується при взаємодії іонів сорбату як з неорганічною, так і з органічною складовою композитів, в результаті утворення координаційних і водневих зв'язків [182].

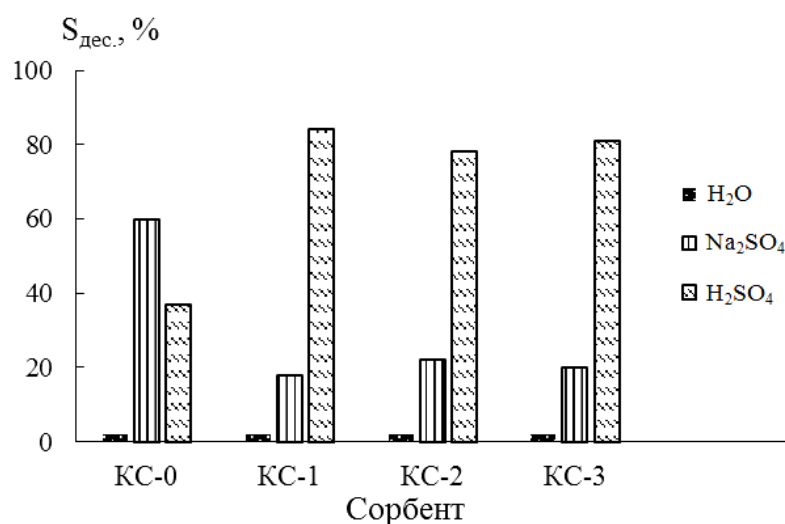


Рис. 4.19. Ступінь десорбції ($S_{dec.}$) урану з поверхні зразків *KC-0* – *KC-3* при проведенні послідовної обробки *U*-форми іонів H_2O , розчинами Na_2SO_4 і H_2SO_4 . Час десорбції 120 хв.

Крім того, катіони уранілу частково взаємодіють з функціональними групами сорбентів також за механізмом іонного обміну. Про це свідчить десорбція ураніл-іонів розчином натрій сульфату. Вивчення селективної десорбції сполук урану з поверхні немодифікованого катіоніту (зразок *KC-0*) показало (рис. 4.19), що переважний внесок у механізм сорбції урану вносить іонний обмін, хоча поверхневе комплексоутворення сорбату і сорбенту також присутнє.

Кращим реагентом для десорбції сполук урану, поглинутих іонами ФІБАН, є розчин натрій гідрокарбонату, а розчином сульфатної кислоти ці сорбенти регенеруються гірше, причому особливо яскраво це виражено для аніоніту *ФІБАН А-6* (рис. 4.20, табл. 4.20).

Висока здатність до регенерації *U*-форми іонів цими реагентами пояснюється протіканням реакцій комплексоутворення [108, 183], що призводять до утворення в розчинах стійких карбонатних і сульфатних комплексів уранілу (табл. 4.21). Беручи до уваги високу стійкість гідроксокомплексів уранілу і комплексних сполук ураніл-іонів з

дигідрофосфат-іонами (табл. 4.21), можна було очікувати також і високий ступінь десорбції сполук урану з поверхні сорбентів розчинами NaOH і H_3PO_4 .

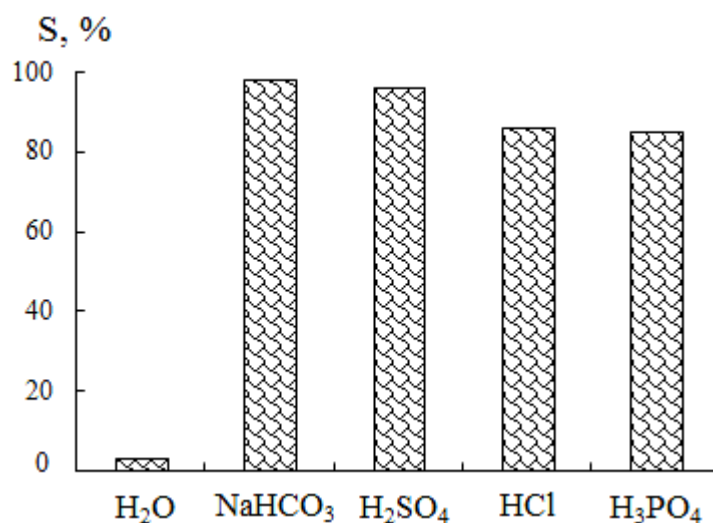


Рис. 4.20. Ступінь десорбції ($S_{dec.}$) урану з поверхні катіоніту ФІБАН К-1. Час десорбції 20 хв.

Однак досить високий ступінь десорбції катіонів уранілу (79%) був отриманий після обробки сорбенту ФІБАН К-1 розчином ортофосфатної кислоти (рис. 4.20). У випадку ж використання розчину луку ступінь десорбції урану виявився (табл. 4.20) значно меншим (36%), ніж прогнозувався. Зазначені результати пояснюються, очевидно, утворенням важкорозчинних сполук – ураніл гідроксиду $UO_2(OH)_2$ ($DP = 1,00 \cdot 10^{-22}$ [175]) та ураніл гідрофосфату UO_2HPO_4 ($DP = 2,14 \cdot 10^{-11}$ [175]) у фазі іонів. Зіставлення добуток розчинності даних сполук пояснює розходження в ступені десорбції сполук урану відповідними реагентами.

Встановлені закономірності десорбції сполук урану з поверхні орго-неорганічних катіонітів і волокнистих іонітів ФІБАН вказують на значний внесок поверхневого комплексоутворення в сорбцію сполук урану дослідженими іонами. Отримані дані відповідають літературним відомостям [108] щодо вибору десорбуючого агента для регенерації сорбентів.

Розчин HCl гірше десорбує уран з поверхні цирконій-кремнеземних сорбентів та катіоніту ФІБАН К-1 (табл. 4.19, рис. 4.20).

Таблиця 4.20

Ступінь десорбції ($S_{дес.}$) урану (VI) з поверхні аніоніту *ФІБАН А-6*

Середовище	Сульфатне					Карбонатне				
	10	20	30	40	60	10	20	30	40	60
$t_{дес.}, \text{хв}$										
Десорбуючий агент	$S_{дес.}, \%$									
NaHCO_3	60	60	62	65	65	65	67	70	82	82
H_2SO_4	42	42	44	44	44	-	-	-	-	-
NaOH	8	15	18	20	20	18	22	32	36	36
H_2O	0	0	1	2	2	1	2	2	3	3

Враховуючи низьку стійкість хлоридних комплексів уранілу (табл. 4.21), можна стверджувати, що в даному випадку десорбція урану відбувається за механізмом іонного обміну.

Таблиця 4.21

Константи рівноваги реакцій $\text{UO}_2^{2+} + n\text{An}^{z-} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{An}^{2-zn}$

при іонній силі 1,0 і температурі 293 К

Аніон	При $n = 1$ (моль/дм ³) ⁻¹	При $n = 2$ (моль/дм ³) ⁻²	При $n = 3$ (моль/дм ³) ⁻³	Джерело
Cl^-	0,8	-	-	[183]
	0,8	0,12	$2,89 \cdot 10^{-3}$	[175]
SO_4^{2-}	50,0	350	2500	[183]
	524,8	$1,58 \cdot 10^4$	-	[175]
H_2PO_4^-	$1,3 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^5$	$5,37 \cdot 10^3$	[175]
OH^-	$6,31 \cdot 10^9$	$3,98 \cdot 10^{18}$	-	[175]
CO_3^{2-}	-	$3,7 \cdot 10^{15}$	$5,8 \cdot 10^{22}$	[183]
	-	$3,98 \cdot 10^{14}$	$2,00 \cdot 10^{18}$	[175]

У цілому необхідно зазначити, що найбільш швидко і повно регенерується катіоніт *ФІБАН К-1*. Це пов'язано, очевидно, з його складом і волокнистою непористою структурою, а також простотою форм знаходження

сполук урану (UO_2^{2+}) у фазі даного катіоніту після їх сорбції з хлоридних і нітратних розчинів за даних умов дослідів.

На прикладі сорбції урану органо-неорганічними іонами показано, що регеновані зразки *КС-0* – *КС-3* зберігають високу сорбційну здатність по відношенню до сполук урану (VI), присутніх у досліджених модельних розчинах (табл. 4.22), після, як мінімум, 10 циклів сорбції-десорбції.

Таблиця 4.22

Ступінь сорбції (S) та десорбції ($S_{dec.}$) урану (VI) зразками *КС-0* – *КС-3* після 1 – 10 циклів сорбції-регенерації

Сорбент	<i>КС-0</i>		<i>КС-1</i>		<i>КС-2</i>		<i>КС-3</i>	
	$S_{dec.}, \%$	$S, \%$	$S_{dec.}, \%$	$S, \%$	$S_{dec.}, \%$	$S, \%$	$S_{dec.}, \%$	$S, \%$
Час десорбції/ сорбції, хв	140	120	120	100	120	180	60	160
Кратність регенерації								
0	–	98	–	99	–	93	–	99
1	87	95	99	99	99	94	99	99
2	89	94	99	99	99	94	99	96
3	88	94	99	98	97	96	98	97
4	86	93	98	98	99	95	98	97
5	87	93	99	98	98	95	98	97
... 10	86	90	99	97	99	96	98	95

4.5. Механізм процесів сорбції

Комплекс проведених досліджень дозволив запропонувати найбільш вірогідний механізм процесів сорбції сполук урану (VI) з модельних розчинів дослідженими сорбентами.

Так, сорбція сполук урану (VI) цирконій-кремнеземними сорбентами з початково сульфатних і карбонатних розчинів з оптимальними значеннями рН носить змішаний (переважно хімічний) характер і здійснюється в результаті:

1) протікання хімічних реакцій – іонного обміну катіонів UO_2^{2+} і UO_2OH^+ з атомами гідрогену функціональних груп сорбенту, а також сополімеризації гідросокомплексів уранілу з функціональними групами сорбенту, що підтверджено електрофоретичними дослідженнями, характером впливу температури на сорбцію сполук урану (VI), результатами вивчення десорбції урану деіонізованою водою, результатами розрахунків характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна-Радушкевича (при рівноважних концентраціях сорбату, більших $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при 293 К (сульфатні розчини) і $4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (карбонатні розчини));

2) електростатичної взаємодії сорбату з поверхнею сорбенту, що підтверджено електрофоретичними дослідженнями (при рівноважних концентраціях сорбату, менших від зазначених вище);

3) утворення водневих зв'язків між атомами гідрогену функціональних груп сорбенту і атомами кисню ураніл гідроксиду (сульфатні розчини), або атомами кисню ураніл- і гідроксоураніл-іонів сорбату (карбонатні розчини).

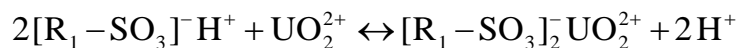
Сорбція сполук урану (VI) з розчинів з початковими значеннями рН носить змішаний (переважно фізичний) характер, що підтверджено характером впливу температури на сорбцію сполук урану (VI), результатами вивчення десорбції урану деіонізованою водою, термодинамічними розрахунками з використанням рівняння Ленгмюра. В даному випадку сорбція здійснюється в результаті:

1) іонообмінної взаємодії сорбату і сорбенту, що підтверджено результатами розрахунків характеристичної енергії сорбції за рівнянням Дубініна-Радушкевича;

2) утворення водневих зв'язків між атомами гідрогену функціональних груп сорбенту і атомами кисню карбонатних і сульфатних комплексів уранілу;

3) дії дисперсійної складової сил Ван-дер-Ваальса.

Встановлено, що взаємодія ураніл-іонів з немодифікованим катіонітом (зразок *КС-0*) здійснюється за іонообмінним механізмом



і в першу чергу, очевидно, заповнюються мікропори (канали в іонообмінних смолах), які стерично доступні для катіонів уранілу. Оскільки щільність функціональних груп на одиницю площі поверхні в мікропорах максимальна, то вони більше, ніж інші пори, зайняті катіонами уранілу.

При використанні в якості сорбентів органо-неорганічних іонітів (зразки *КС-1*, *КС-3*, *КС-8*) також відбувається іонообмінна взаємодія катіонів уранілу з функціональними групами полімерної матриці в її порах. Крім того, наявність у складі органо-неорганічних сорбентів наночастинок цирконій гідрофосфату призводить до утворення нових сорбційних центрів, здатних взаємодіяти з катіонами уранілу як за іонообмінним механізмом, так і шляхом утворення координаційних і водневих зв'язків [182]. Іонообмінна взаємодія катіонів уранілу з Н-формою сульфогруп полімерної матриці та гідрофосфатними групами *ГФЦ* підтверджується зниженням значень рН рівноважних розчинів на 0,3-0,5 од. порівняно з рН вихідних розчинів. ІЧ спектроскопічне дослідження зразків *ГФЦ*, *КС-0* і *КС-1* до і після сорбції урану (табл. 4.23) підтвердило утворення координаційних та водневих зв'язків між катіонами уранілу та функціональними групами сорбентів.

ІЧ-спектри усіх зразків до та після сорбції урану мають попарно подібну структуру і містять смуги поглинання, характерні для відповідних сполук (*ГФЦ*, стирол-дивінілбензолний сульфокатіоніт в Н-формі (зразок *КС-0*), органо-неорганічний сорбент (зразок *КС-1*)), причому в ІЧ-спектрі останнього спостерігаються смуги поглинання обох вихідних складових – неорганічної (*ГФЦ*) і органічної (*КС-0*). В усіх досліджених зразках присутні широкі інтенсивні смуги поглинання з максимумами при 3565 см^{-1} (*ГФЦ*), 3454 см^{-1} (вихідний органічний катіоніт), 3425 см^{-1} (органічний катіоніт), які відносяться до валентних коливань гідроксильних груп, що входять до складу

молекул води, груп $-P-O-H$ та $-SO_2OH$, залучених в утворення водневих зв'язків.

Таблиця 4.23

ІЧ спектри поглинання ГФЦ, КС-0 і КС-1 до та після сорбції урану

Віднесення частот [157-159]	$\tilde{\nu}, \text{см}^{-1}$					
	ГФЦ		КС-0		КС-1	
	До сорбції	Після сорбції	До сорбції	Після сорбції	До сорбції	Після сорбції
$\nu(\text{OH})$ в H_2O , $-P-O-H$ та $-SO_2OH$	3565 с., широка	3483 с., широка	3454 с., широка	3411 с., широка	3425 с., широка	3384 с., широка
$\delta(\text{OH}_2)$	1641	1642	1646	1641	1638	1627
$\delta(\text{CH}_2)$	–	–	1496	1496	1496, сл.	1496, сл.
			1450	1452	1451, сл.	1452, сл.
			1414	1413	1416	1412
$\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ в $-SO_3H$	–	–	1182 с., широка	1220	–	–
			1127	1120		
$\nu(\text{P-O})$	1048 с., широка	1040 с., широка	–	–	1035 с., широка	1033 с., широка
$\nu_s(\text{S=O})$ в $-SO_3H$	–	–	1039	1036	1007	1005
			1008	1005		
Позаплощинні деформаційні коливання дизаміщеного бензольного кільця	–	–	834	832	831	830
			776	774		
Коливання C-S у сульфогрупі, зв'язаної з бензольним кільцем (<i>o</i> -, <i>n</i> -заміщення)	–	–	666	672	665	673
			577	579		
$\nu(\text{Me-O})$	609	609	–	–	525	515
	519	518				

В зразках, що містять сорбовані ураніл-іони, максимуми поглинання цих смуг зміщуються у бік менших частот на 82 см^{-1} (ГФЦ), 43 см^{-1} (КС-0) та 41 см^{-1} (КС-1), що, поряд зі значним збільшенням інтенсивності цих смуг свідчить про утворення водневих зв'язків між гідроксильними та уранільними

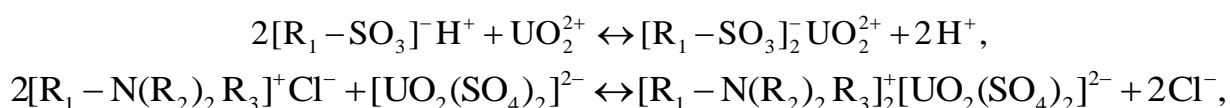
групами [158]. Енергія цих зв'язків максимальна при взаємодії ураніл-іона з ГФЦ.

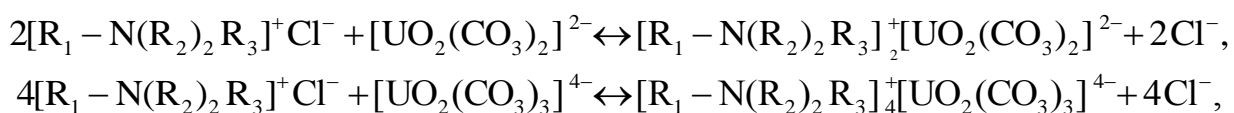
Про зміну оточення аніона $[\text{O}_3\text{PO}]^{3-}$, пов'язаного, ймовірно, з утворенням координаційних зв'язків з ураніл-іонами, свідчить розширення смуг поглинання в області $1033\text{-}1048\text{ см}^{-1}$, характерних для валентних коливань групи P – O: напівширина цієї смуги зростає в 1,2 (КС-1) – 1,5 (ГФЦ) рази.

Привертає увагу група смуг в області 1182 см^{-1} (зразок КС-0 до сорбції урану) та $1220\text{-}1172\text{ см}^{-1}$ (зразок КС-0 після сорбції урану), відповідальна за асиметричні валентні коливання групи S=O у складі $-\text{SO}_3\text{H}$. Так, інтенсивна смуга поглинання при 1182 см^{-1} з плечем при 1200 см^{-1} , наявна у вихідному зразку сульфокатіоніту, після сорбції катіонів уранілу розщеплюється на дві смуги з максимумами при 1220 та 1172 см^{-1} . Розщеплення смуг викликано порушенням симетрії сульфогрупи у зразку під впливом оточуючих катіонів. Згідно [157] це свідчить про координацію металу (урану) з сульфогрупою через атом Оксигену. На жаль, на відміну від сульфатних комплексів, у даному випадку з даних ІЧ-спектрів неможливо розрізнити дентатність утвореного комплексу [157].

Наприкінці слід зазначити, що в ІЧ спектрах досліджених зразків після сорбції урану відсутні смуги асиметричних валентних коливань ураніл-іона ($\nu_{\text{U=O}}$) при 950 см^{-1} . Вочевидь, у випадку ГФЦ та зразка КС-1 цю смугу перекриває широка інтенсивна смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням групи P – O, а у випадку зразка КС-0 – група смуг, відповідальна за симетричні валентні коливання групи S=O у складі $-\text{SO}_3\text{H}$.

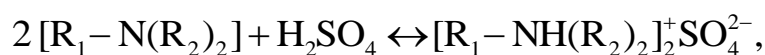
Сорбція сполук урану (VI) волокнистими іонітами з хлоридних, нітратних, сульфатних і карбонатних розчинів протікає за іонообмінним механізмом:



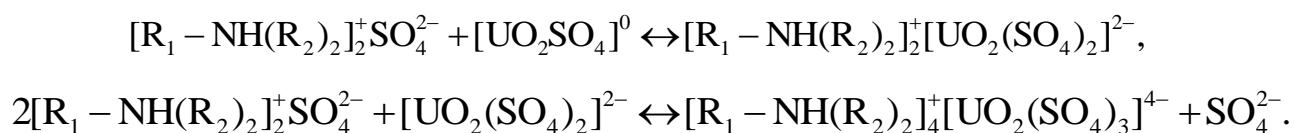


де R_1 – ланцюг полімеру, R_2 і R_3 – алкільні радикали.

При вилученні сполук урану (VI) із сульфатних розчинів аміногрупи сорбенту при контакті з розчином сорбату спочатку переходять у протоновану сульфатну форму:



а потім взаємодіють з моно- і бісульфатними комплексами уранілу за хемосорбційним механізмом (комплексотворення на поверхні сорбенту) [117]:



Таким чином, сорбція сполук урану (VI) волокнистими іонітами ФІБАН з розчинів різного складу протікає по змішаному механізму – хемосорбційному (поверхневе комплексотворення) і іонообмінному, причому перший з них вносить основний внесок у сорбцію сполук урану з сульфатних розчинів, другий – у сорбцію сполук урану з хлоридних, нітратних і карбонатних розчинів. Зроблений висновок підтверджується чисельними значеннями констант сорбційних рівнянь і енергетичних характеристик сорбції (табл. 4.16 – 4.18), результатами вивчення кінетики сорбції (підпорядкування моделі псевдодругого порядку) та десорбції сполук урану з поверхні волокнистих іонітів (рис. 4.20, табл. 4.20), а також (у випадку сорбції сполук урану з кислих розчинів) зниженням значень рН рівноважних розчинів на 0,3-0,5 од. порівняно з рН вихідних розчинів.

В табл. 4.24 наведено порівняння сорбційної здатності по відношенню до урану досліджених в роботі синтетичних іонітів та деяких інших синтетичних та природних сорбентів, які використовуються для вилучення урану з водних розчинів [37, 46, 133, 184-186]. Але, оскільки чисельне значення сорбційної

ємності розраховується для певної вихідної концентрації урану в розчині та витрати сорбенту, ці величини можна строго порівнювати лише за однакових умов проведення дослідів.

Таблиця 4.24

Сорбційна ємність до урану деяких відомих та досліджених сорбентів

Сорбент	Середовище	pH	$C_0(U)$, мг/дм ³	A_∞ , мг/г	A_∞/C_0	Джерело
<i>АМП</i>	Сульфатне	1	1000	73,0	0,07	[133]
<i>Амберліт IRA-400</i>			1000	82,0	0,08	[133]
<i>ФІБАН А-6</i>		2	50	16,7	0,33	[192-195]
<i>Zr,Si-5</i>			50	27,7	0,55	[187-189]
		7	50	70,9	1,42	[187-189]
<i>А-600 (Purolite)</i>	Карбонатне	8	1400	60,0	0,04	[184]
<i>Амберліт IRA-400</i>			140	77,0	0,55	[133]
<i>Zr,Si-5</i>			50	64,5	1,29	[187-189]
<i>ФІБАН А-6</i>			50	88,1	1,76	[192-195]
<i>Силікагель</i>	Нітратне	3	50	3,6	0,07	[185]
		5,5	10	1,0	0,10	[186]
		6,4		3,4	0,34	
<i>Фосфатосилікат титану</i>		5,3	180	428,4	2,38	[46]
<i>ФІБАН К-1</i>		2	50	30,5	0,61	[191-193]
<i>Монтморилоніт</i>		6	25	19,1	0,76	[37]
<i>Каолініт</i>	25		28,6	1,14		
<i>ФІБАН К-1</i>	Хлоридне	2	50	24,8	0,50	[191-193]
<i>КС-1</i>			50	23,8	0,48	[190]
<i>КС-9</i>			50	21,4	0,43	
<i>КС-9</i>			250	120,7	0,48	

Для можливості порівняння чисельних значень сорбційної ємності сорбентів, одержаних різними авторами, в табл. 4.24 наведена уніфікована величина – A_{∞}/C_0 (сорбційна ємність сорбенту, яка припадає на одиницю маси урану в вихідному розчині). Із табл. 4.24 видно, що значення величини A_{∞}/C_0 в переважній 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 (або A_{∞}/C_0), але й сукупністю інших характеристик, серед яких важливими є швидкість сорбції, витрата сорбентів, їх селективність, ефективність регенерації, можливість ефективного багаторазового використання. Так, крім високих значень A_{∞}/C_0 , волокнистим іонітам ФІБАН властива виключно висока швидкість сорбції, простота та повнота регенерації, відсутність необхідності регулювання рН розчинів. Органо-неорганічні іоніти не втрачають здатності до ефективної сорбції урану після 10 циклів сорбції-десорбції, за необхідності вони можуть бути використані для вилучення урану в динамічному режимі. Цирконій-кремнеземні сорбенти характеризуються високими значеннями A_{∞}/C_0 та низькою витратою, що дає можливість їх застосування для вилучення урану(VI) з великих об'ємів розбавлених розчинів.

Висновки до Розділу 4

В даній частині роботи використано новий колоїдно-хімічний підхід для розв'язання наукової проблеми, спрямованої на вилучення урану з модельних розчинів різного складу. Вперше встановлено взаємозв'язок між колоїдно-хімічними властивостями та складом сорбентів та ефективністю сорбції ними сполук урану (VI).

Встановлено, що всі вивчені сорбенти є ефективними матеріалами для вилучення урану з водних розчинів, адже вони за встановлених експериментально раціональних умов проведення сорбції (табл. 4.25), дозволяють вилучати сполуки урану практично повністю. При цьому

досягається залишкова концентрація урану (VI), нижча за ГДК урану в водах господарсько-побутового призначення [136, 196-199].

Таблиця 4.25

Рациональні умови сорбції урану (VI) дослідженими сорбентами

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

Показано, що для досягнення необхідної глибини поглинання сорбату в кожному конкретному випадку слід вирішувати питання щодо пріоритетності тривалості процесу, мінімально необхідної витрати сорбенту, pH розчину сорбату, температури тощо. Запропоновано шляхи регенерації сорбентів з метою їх повторного використання та концентрування урановмісних розчинів. Встановлено, що найповніше сорбенти можуть бути регенеровані 1 М розчинами H_2SO_4 і $NaHCO_3$. Регенеровані органо-неорганічні іони ефективно (на 95-97%) вилучають уран після 10 циклів сорбції-десорбції.

На підставі вивчення рівноваги та кінетики сорбції, розрахунків термодинамічних та кінетичних параметрів процесу, електрофоретичних та ІЧ-спектроскопічних досліджень, результатів аналізу дослідів з десорбції, в тому числі, селективної, запропоновано механізм сорбції урану (VI) дослідженими сорбентами.

Основний зміст даного розділу опубліковано в роботах [167, 169-171, 187-195, 200-205].

РОЗДІЛ 5

СОРБЦІЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

В практиці очистки технологічних розчинів зазвичай доводиться стикатися з багатокомпонентними системами, що містять надмірну кількість солей інших металів та фонових електролітів [132-139]. Тому важливою задачею є вилучення сполук урану з таких розчинів. Для вивчення сорбції сполук урану з багатокомпонентних хлоридних і нітратних розчинів, що містили 50 мг/дм³ урану (VI) та 250 мг/дм³ Fe (III), використовували органо-неорганічні катіоніти (*КС-1*, *КС-2*, *КС-3*) і для порівняння – немодифікований органічний катіоніт (*КС-0*), а також волокнистий катіоніт *ФІБАН К-1*. Цирконій-кремнеземний сорбент *Zr,Si-2* і волокнистий аніоніт *ФІБАН А-6* застосовували для сорбції сполук урану із модельних розчинів, що імітують карбонатні шахтні води [142] і технологічні розчини, що утворюються при сірчаноокислотному розтині «бідних» уранових руд [132]. Дослідження проводили при температурі 288-290 К.

Проведені дослідження показали (рис. 5.1), що на сорбентах *КС-0* – *КС-3* одночасно сорбуються як уран (VI), так і ферум (III), причому у всіх випадках ферум вилучається краще і швидше, ніж уран.

Отримані дані можна пояснити тим, що розчин сорбату містить значний надлишок іонів Fe³⁺ порівняно з UO₂²⁺-іонами. Крім того, гранична молярна електрична провідність і коефіцієнт дифузії в розчині іонів Fe³⁺ значно вищі (табл. 5.1) [206], а розмір іонів значно менший, ніж UO₂²⁺-іонів. Коефіцієнт дифузії іонів в розчині розраховували за рівнянням [207]:

$$D_i^0 = \frac{RT\lambda_i^0}{|z_i|F^2},$$

де D_i^0 – коефіцієнт дифузії i -го іона; λ_i^0 – гранична молярна електрична провідність i -го іона; F – стала Фарадея; z_i – заряд i -го іона; R – універсальна газова стала; T – температура.

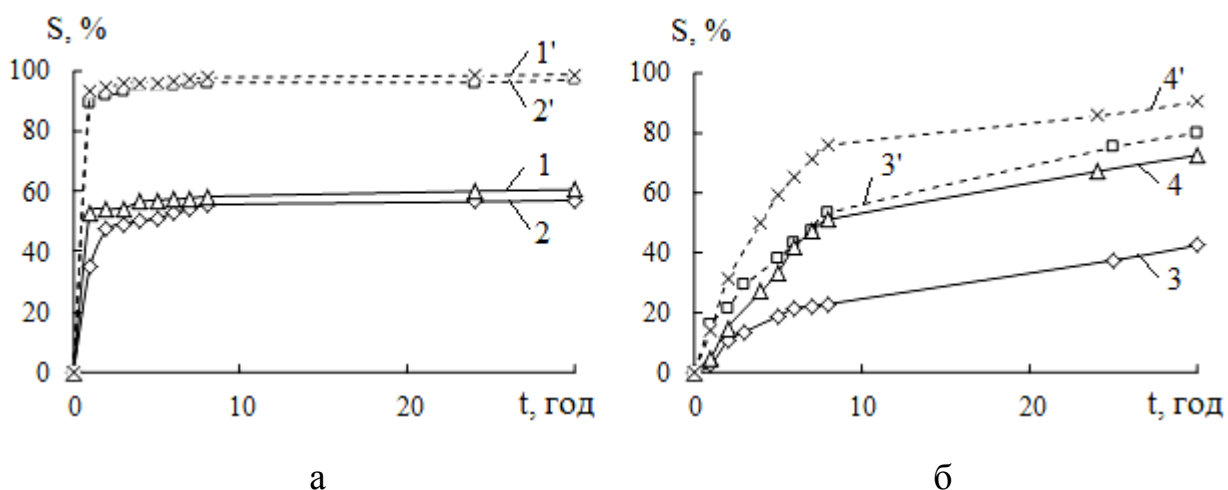


Рис. 5.1. Кінетика сорбції урану (VI) (1-4) і феруму (III) (1'-4') з багатокомпонентних розчинів зразками *KC-0* (1, 1'), *KC-1* (2, 2'), *KC-2* (3, 3'), *KC-3* (4, 4'). Витрата сорбентів 5 г/дм³. Значення рН розчинів сорбатів 2.

Абсолютні значення термодинамічних параметрів гідратації іонів феруму набагато вищі, ніж ураніл-іонів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Деякі фізико-хімічні характеристики іонів UO_2^{2+} і Fe^{3+}

Характеристика	UO_2^{2+}	Fe^{3+}	Джерело
r_0 , нм	0,186; 0,325*	0,067	[169], [206]
λ_i^0 , $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	0,0032	0,0068	[206]
$D_i^0 \cdot 10^{10}$, $\text{м}^2/\text{с}$	4,26	6,03	-
$-\Delta S_{\text{гидр.}}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	33,5	621,7	[208]
$-\Delta H_{\text{гидр.}}^{\circ}$, кДж/моль	1161,5	5744,2	[208]
$-\Delta S_{II}$, Дж/(моль·К)	106,3	385,8	[208]
Константи нестійкості комплексів сорбатів з H_2PO_4^- -іонами	$\text{pK}_1=3,0$ $\text{pK}_{1,2}=5,4$ $\text{pK}_{1,2,3}=7,3$	$\text{pK}_1=3,5$	[175]
Константи нестійкості комплексів сорбатів з SO_4^{2-} -іонами	$\text{pK}_1=2,7$ $\text{pK}_{1,2}=4,2$	$\text{pK}_1=4,2$ $\text{pK}_{1,2}=7,4$	[175]

* Радіус мінімальної і максимальної Ван-дер-Ваальсових проекцій ураніл-іона на площину.

Перераховані фактори, безумовно, сприяють більш ефективній сорбції іонів феруму. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними [107] про значний вплив на сорбцію іонів металів їх заряду та енергії гідратації. Крім того, як катіони UO_2^{2+} , так і катіони Fe^{3+} , утворюють комплекси з сульфат- і дигідрофосфат-іонами в розчині [175]. Не виключено й утворення комплексів з цими ж групами, які є у складі модифікованих сорбентів. Це уповільнює рух іонів всередині зерна іоніту, але покращує сорбційну здатність композитів. Для підтвердження цього припущення необхідно проведення додаткових досліджень.

Порівняно з сорбцією урану з однокомпонентних (за металом) розчинів за допомогою органо-неорганічних іонітів (при витраті сорбентів 2 г/дм^3), вилучення сполук урану (VI) з хлоридних розчинів, що містять надмірну (порівняно з ураніл ацетатом) кількість $FeCl_3$, протікає набагато гірше – ступінь вилучення урану становить 30-50% , причому для цього необхідно значно більше часу (2-3 доби) (рис. 5.2).

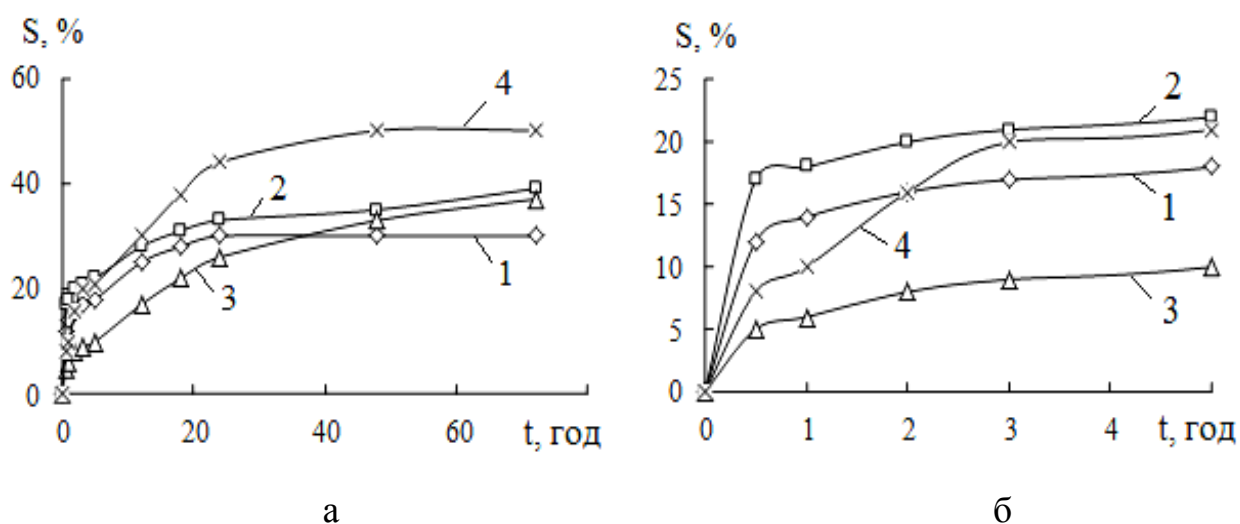


Рис. 5.2. Кінетика сорбції урану (VI) з його ферумвмісних розчинів зразками *КС-0* (1), *КС-1* (2), *КС-2* (3), *КС-3* (4) (а); початкові ділянки кривих (б). Витрата сорбентів 2 г/дм^3 . Значення рН розчинів сорбатів 2.

Це, ймовірно, пов'язано з одночасною сорбцією катіонів Fe^{3+} , які утворюють частково недисоційовані іонні пари з функціональними групами сорбенту. Таким чином, механізм сорбції включає також обмін катіонів Fe^{3+} на катіони UO_2^{2+} . Іншими словами, сорбція з багатокомпонентних розчинів здійснюється не тільки завдяки обміну $H^+ \rightarrow UO_2^{2+}$ і $H^+ \rightarrow Fe^{3+}$, але також завдяки заміщенню сорбованих катіонів Fe^{3+} на катіони UO_2^{2+} . Такий обмін протікає більш повільно, ніж обмін з іонами H^+ .

Найбільший ступінь сорбції катіонів уранілу із ферумвмісних розчинів в початковий період протікання процесу (30-270 хв) знайдений для сорбенту *КС-1*, а після 720 хв – для сорбенту *КС-3*. Найменша швидкість сорбції знайдена для зразка *КС-2* (рис. 5.2). Одержані результати пояснюються складом і структурою сорбентів (табл. 3.2).

Отже, для підвищення ступеня вилучення урану (VI) і поліпшення кінетичних характеристик сорбції необхідним є пошук шляхів інтенсифікації процесу вилучення сполук урану (VI) з багатокомпонентних розчинів за допомогою органо-неорганічних сорбентів.

Одним з шляхів інтенсифікації сорбції є встановлення раціональної витрати сорбентів. Так, при збільшенні витрати сорбентів від 2 до 10 г/дм³ спостерігається суттєве підвищення ступеня вилучення урану з багатокомпонентних розчинів за допомогою органо-неорганічних іонітів незалежно від часу сорбції для всіх досліджених сорбентів (рис. 5.3). При використанні зразків *КС-0*, *КС-1* максимальний ступінь сорбції урану (VI) має місце при їх витраті 10 г/дм³ і досягає 91-92 % (після проведення сорбції протягом 3 год) і 99,5 % (30 год). Однак при збільшенні часу сорбції до 48 год при витраті сорбентів 5 г/дм³ сполуки урану (VI) можна вилучити на 90% при використанні зразка *КС-3* і всього на 60-66% при використанні зразків *КС-0*, *КС-1* (рис. 5.3). Незалежно від витрати сорбенту і часу сорбції найменший ступінь вилучення ураніл-іонів має місце при використанні зразка *КС-2*, що містить у своєму складі найбільші частинки – агломерати *ГФЦ*, які блокують пори органічної складової, що ускладнює сорбцію сполук урану (VI).

Аналіз наведених залежностей показує, що зразок *КС-3* доцільно використовувати для ефективного вилучення сполук урану (VI) з комбінованих розчинів у тому випадку, якщо час сорбції не грає визначальної ролі, а головним є кількість сорбенту, який використовується, а зразки *КС-0*, *КС-1*, навпаки, якщо час сорбції обмежений, а витрата сорбентів не має значення (рис. 5.3).

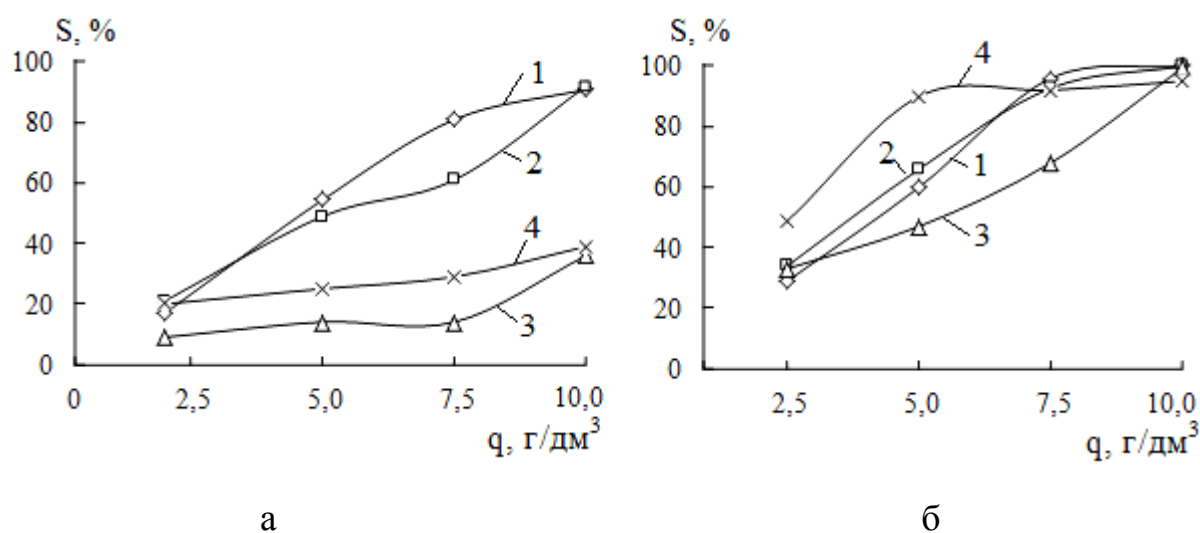


Рис. 5.3. Вплив витрати (q) сорбентів *КС-0* (1), *КС-1* (2), *КС-2* (3), *КС-3* (4) на ступінь сорбції (S) урану (VI) з ферумвмісних розчинів. Час сорбції, год: 3 (а), 48 (б). Значення рН розчинів сорбатів 2.

При зміні рН досліджених розчинів від 2 до 4 спостерігається не тільки підвищення ступеня сорбційного вилучення урану (VI), але і збільшення швидкості процесу (рис. 5.4-5.6).

Зростанню ступеня сорбції урану (VI) при підвищенні рН розчинів сорбату від 2 до 4 сприяє гідроліз іонів Fe^{3+} з утворенням катіонних гідросокомплексів [209] і збільшення ступеня дисоціації фосфорнокислих груп ГФЦ. З рис. 5.5 видно, що зміна рН розчинів сорбатів від 2 до 4 при витраті сорбенту 5 г/дм^3 еквівалентна збільшенню витрати сорбенту до 10 г/дм^3 при вилученні ураніл-іонів з розчинів з рН 2.

Однак при очищенні виробничих розчинів і стічних вод не завжди є можливим зміна рН цих розчинів з технологічної та економічної точок зору.

Тому питання про доцільність оптимізації сорбційного вилучення сполук урану із ферумвмісних модельних розчинів за допомогою вивчених іонітів шляхом зміни рН модельних розчинів або підвищення витрати сорбентів слід вирішувати індивідуально в кожному конкретному випадку.

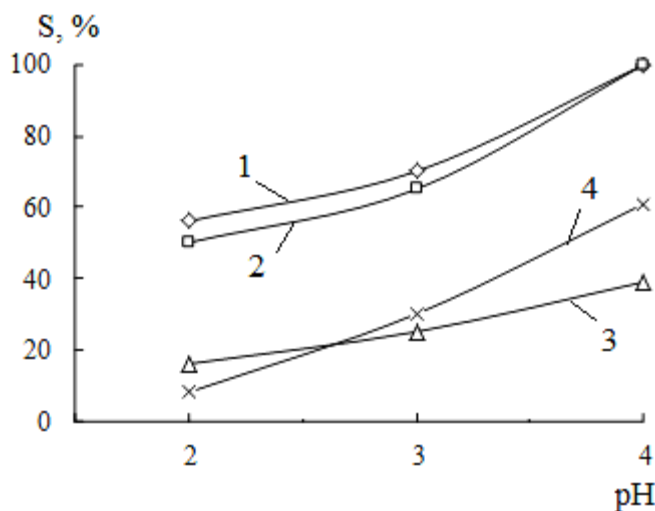


Рис. 5.4. Вплив рН розчинів сорбатів на ступінь сорбції (S) урану (VI) зразками *КС-0* (1), *КС-1* (2), *КС-2* (3) і *КС-3* (4) з ферумвмісних розчинів. Час сорбції 3 год. Витрата сорбентів 5 г/дм³.

Кінетичні характеристики процесу сорбції сполук урану (VI) і феруму (III) з багатокомпонентних розчинів за допомогою органо-неорганічних іонітів (час досягнення сорбційної рівноваги, час напівобміну, константи швидкості сорбції, коефіцієнти зовнішньої і внутрішньої дифузії) залежать від складу сорбенту і його витрати, а також від рН розчинів сорбату.

Час досягнення сорбційної рівноваги (рис. 5.1, 5.2, 5.5) змінюється в межах від 1 год до > 96 год. Так, наприклад, найменший час досягнення сорбційної рівноваги (1 год) спостерігається при сорбції феруму (III) з багатокомпонентних розчинів з рН 2 при витраті сорбенту 10 г/дм³ (*КС-1*), а найбільший (> 96 год) – при сорбції урану (VI) з розчинів з рН 2 зразком *КС-2* при його витраті 2 г/дм³.

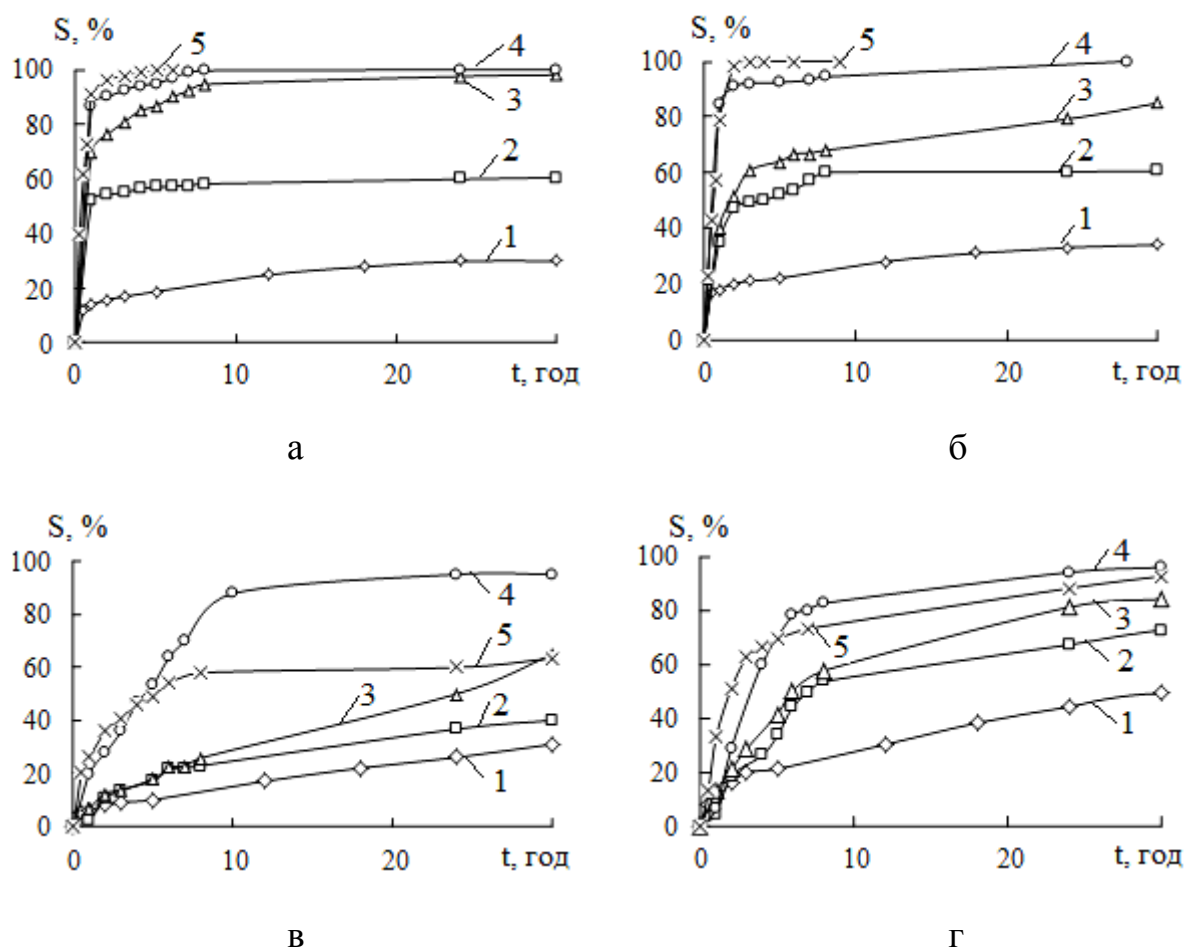


Рис 5.5. Кінетика сорбції урану (VI) з ферумвмісних розчинів зразками *KC-0* (а), *KC-1* (б), *KC-2* (в), *KC-3* (г). Витрата сорбентів, г/дм³: 2 (1); 5 (2, 5); 7,5 (3); 10 (4). Значення рН розчинів сорбатів: 2 (1-4), 4 (5).

Найменший час напівобміну (рис. 5.6) для більшості вивчених систем має місце при використанні в якості сорбенту немодифікованого іоніту (зразок *KC-0*). У цілому необхідно зазначити, що даний параметр знижується по мірі зменшення $\Gamma\Phi\Omega$ у складі сорбенту, зростання його витрати і підвищення рН розчинів від 2 до 4 (рис. 5.6).

Отримані результати можна пояснити, якщо врахувати збільшення розміру гранул композиційних сорбентів порівняно з немодифікованою смолою, а також особливості взаємодії ураніл-іонів з $\Gamma\Phi\Omega$. Відомо [151], що сорбція іонів важких металів неорганічними іонітами протікає набагато повільніше, ніж органічними іонообмінними смолами, особливо, якщо вона ускладнена хімічною взаємодією сорбату і сорбенту.

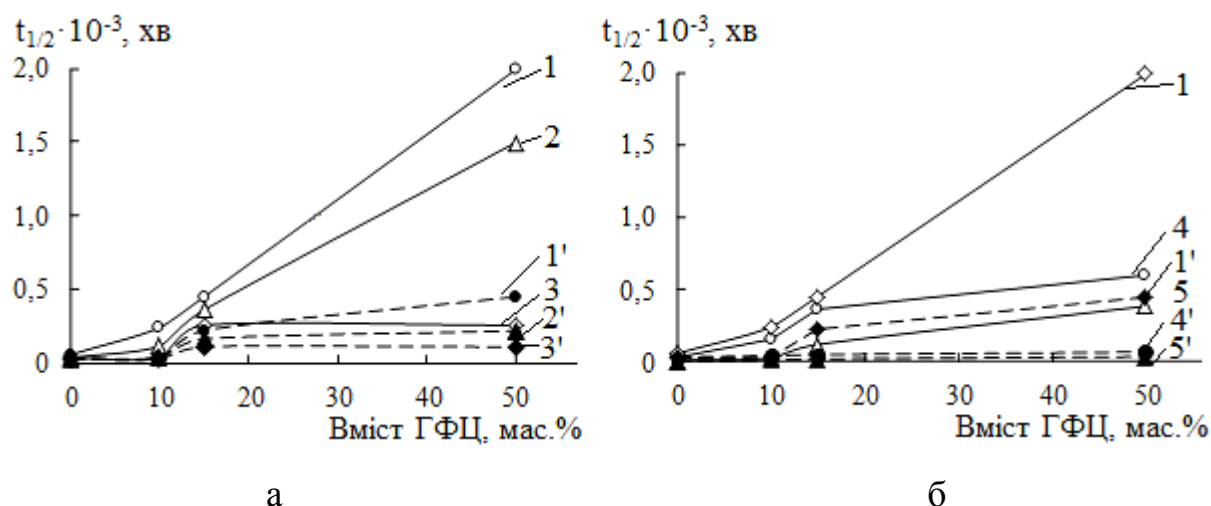


Рис. 5.6. Вплив вмісту ГФЦ у складі сорбентів на час напівобміну ($t_{1/2}$) U (VI) (1-5) і Fe (III) (1'-5'). Витрата сорбентів, г/дм³: 5 (1, 1'); 7,5 (2, 2'); 10 (3, 3'). Значення рН розчинів сорбатів: 2 (1-3, 1'-3'); 3 (4, 4'); 4 (5, 5').

Згідно [3] швидкість іонообмінних процесів (dn/dt) можна виразити наступним чином:

$$dn / dt = D \cdot S \cdot \text{grad } C,$$

де n – кількість речовини сорбованих іонів, D – коефіцієнт дифузії; S – площа сфери, через яку здійснюється перенесення іонів.

Величина S відповідає або гідродинамічно нерухомому шару розчину на поверхні частинок іоніту (зовнішня, або плівкова дифузія), або внутрішній поверхні частинок іоніту (внутрішня, або гелева дифузія). Таким чином, швидкість сорбції зростає зі збільшенням величини S , тобто з підвищенням витрати сорбенту. Цікаво зазначити (рис. 5.6 а), що при максимальній витраті сорбентів зразок *КС-1* демонструє такий самий час напівобміну, як і немодифікований катіоніт (*КС-0*), а зразок *КС-3* – як і зразок *КС-2*. Це вказує або на повільнішу дифузію сорбату в гранулах зразка *КС-3* (внутрішня дифузія), або на нижчі значення $\text{grad } C$ (зовнішня дифузія). Слід зазначити, що швидкість сорбції феруму в меншій мірі залежить від витрати іонітів, ніж швидкість сорбції урану.

Збільшення рН розчинів сорбатів від 2 до 4 призводить до зростання швидкості сорбції як Fe (III), так і U (VI) (рис. 5.6 б), причому при рН 4

значення швидкості сорбції урану і феруму зразком *КС-1* стають співставними.

Таким чином, інтенсифікувати процес сорбційного вилучення урану (VI) з багатокомпонентних розчинів за допомогою органо-неорганічних іонітів можна шляхом раціонального підходу до вибору витрати сорбентів, рН розчинів сорбату, часу сорбції та цілеспрямованого вибору іонітів на підставі відомостей щодо їх складу і пористої структури полімерної матриці.

Для отримання кількісних характеристик кінетики сорбції експериментальні інтегральні кінетичні криві сорбції (рис. 5.1, 5.2, 5.5) були описані за допомогою моделей дифузійної (рівняння 1.1, 1.2) та хімічної кінетики (рівняння 1.4, 1.5). Також враховували зв'язок константи швидкості зовнішньої дифузії β з коефіцієнтом зовнішньої (плівкової) дифузії (D_{II}) [108]:

$$\beta = \frac{3D_{II}}{r_0 \cdot \delta \cdot K_D}, \quad (5.1)$$

де r_0 – середній радіус частинок сорбенту; δ – товщина плівки, яка покриває зерно іоніту (δ приймали рівною 10 мкм); K_D – коефіцієнт розподілу іонів, що сорбуються;

та зв'язок константи швидкості обміну B , що характеризує внутрішньодифузійний механізм, з коефіцієнтом внутрішньої (гелевої) дифузії (D_I) [108]:

$$B = \frac{D_I \pi^2}{r_0^2}, \quad (5.2)$$

де r_0 – середній радіус частинок сорбенту.

Якщо врахувати, що і зовнішня, і внутрішня дифузія описуються кінетичним рівнянням першого порядку, константа швидкості (K) якого пов'язана з часом напівобміну ($t_{1/2}$) виразом:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}, \quad (5.3)$$

то, розв'язуючи спільно рівняння (5.1) і (5.3), (5.2) і (5.4) відповідно для D_{II} і D_I , отримуємо:

$$D_{II} = \frac{0,23 \cdot r_0 \cdot \delta \cdot K_D}{t_{1/2}}, \quad (5.4)$$

$$D_{II} = \frac{0,07 \cdot r_0^2}{t_{1/2}} \quad (5.5)$$

Отже, коефіцієнт плівкової дифузії можна розрахувати за рівняннями (5.1) чи (5.4), а коефіцієнт гелевої дифузії – за рівняннями (5.2) чи (5.5). Результати розрахунків кінетики сорбції сполук урану (VI) вихідним катіоном (КС-0) і органо-неорганічними іонами (КС-1-КС-3) з використанням дифузійних моделей, представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Кінетичні характеристики сорбції сполук урану (VI) з ферумвмісних розчинів органо-неорганічними сорбентами (дифузійні моделі)

Сорбент	$r_0 \cdot 10^4$, м	Зовнішня дифузія			Внутрішня дифузія		
		$\beta \cdot 10^5$, с ⁻¹	$D_{II} \cdot 10^{10}$, м ² /с	R ²	$B \cdot 10^5$, с ⁻¹	$D_{II} \cdot 10^{13}$, м ² /с	R ²
Витрата сорбенту 2 г/дм ³							
КС-0	2,66	2,66	0,06	0,997	-	-	-
КС-1	3,19	1,67	0,06	0,993	-	-	-
КС-2	4,42	1,17	0,05	0,995	-	-	-
КС-3	3,18	2,01	0,11	0,994	-	-	-
Витрата сорбенту 5 г/дм ³							
КС-0	2,66	30,80	1,72	0,969	2,35	1,70	0,999
КС-1	3,19	18,33	1,18	0,930	3,33	3,43	0,931
КС-2	4,42	1,56	0,12	0,942	0,88	1,75	0,952
КС-3	3,18	3,33	0,22	0,968	0,90	0,93	0,990
Витрата сорбенту 10 г/дм ³							
КС-0	2,66	-	-	-	7,00	5,05	0,909
КС-1	3,19	-	-	-	2,00	2,07	0,907
КС-2	4,42	4,66	0,80	0,982	4,45	8,83	0,999
КС-3	3,18	9,50	1,94	0,997	3,00	3,10	0,999

Аналіз розрахунків за допомогою моделей псевдопершого і псевдодругого порядків (табл. 5.3, 5.4) показав, що кінетика сорбції феруму (III) і урану (VI) підпорядковується рівнянню псевдодругого порядку при використанні зразків *КС-0* і *КС-1* і псевдопершого порядку при використанні зразків *КС-2* і *КС-3*.

Таблиця 5.3

Кінетичні характеристики сорбції Fe (III) з багатокомпонентних розчинів
органонеорганічними іонами
(моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Сор- бент	$A_{p(експ.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
		$A_{p(розр.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	$k_1 \cdot 10^5$, с ⁻¹	R ²	$A_{p(розр.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	k_2 , дм ³ /(моль·с)	R ²
Витрата сорбенту 5 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	88,12	5,84	6,02	0,961	88,32	2,89	0,999
<i>КС-1</i>	88,62	7,52	6,52	0,759	88,73	2,56	0,999
<i>КС-2</i>	71,41	70,44	1,31	0,978	86,32	0,05	0,985
<i>КС-3</i>	87,42	87,32	5,23	0,989	91,70	0,07	0,989
Витрата сорбенту 7,5 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	59,51	1,71	14,83	0,966	60,04	30,92	0,999
<i>КС-1</i>	59,50	26,31	21,72	0,904	60,03	2,19	0,999
<i>КС-2</i>	56,53	50,62	4,73	0,929	62,04	0,12	0,996
<i>КС-3</i>	58,41	58,01	7,11	0,944	66,02	0,11	0,992
Витрата сорбенту 10 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	44,50	0,39	5,73	0,980	45,03	55,82	0,999
<i>КС-1</i>	44,61	0,18	5,01	0,996	45,03	105,48	0,999
<i>КС-2</i>	44,31	42,48	12,31	0,979	56,04	0,02	0,990
<i>КС-3</i>	44,54	45,02	25,24	0,969	48,02	0,42	0,987

Враховуючи вміст неорганічної складової (*ГФЦ*) в зразках (табл. 3.2), можна припустити, що катіони металів взаємодіють з функціональними

групами полімерної складової (зразки *КС-0*, *КС-1*) або з функціональними групами як полімерної, так і неорганічної складової (зразки *КС-2*, *КС-3*).

Таблиця 5.4

Кінетичні характеристики сорбції U (VI) з багатокомпонентних розчинів
органо-неорганічними сорбентами
(моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Сор- бент	$A_{p(експ.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
		$A_{p(розр.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	$k_1 \cdot 10^5$, c^{-1}	R^2	$A_{p(розр.)}$ $\cdot 10^5$, моль/Г	k_2 , $дм^3/(моль \cdot с)$	R^2
Витрата сорбенту 5 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	2,54	0,43	37,0	0,961	2,55	38,0	0,999
<i>КС-1</i>	2,54	0,63	31,7	0,952	2,63	13,8	0,999
<i>КС-2</i>	2,60	2,26	10,2	0,989	2,56	0,82	0,864
<i>КС-3</i>	3,79	3,04	15,2	0,901	4,38	0,54	0,813
Витрата сорбенту 5 г/дм ³ , рН 4							
<i>КС-0</i>	4,50	2,59	40,3	0,921	4,75	27,7	0,999
<i>КС-1</i>	4,48	4,88	50,8	0,988	5,06	11,7	0,997
<i>КС-2</i>	2,81	2,23	7,67	0,948	2,94	6,17	0,999
<i>КС-3</i>	4,15	3,06	5,67	0,891	4,40	2,83	0,999
Витрата сорбенту 7,5 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	2,37	1,08	76,7	0,912	2,80	15,3	0,999
<i>КС-1</i>	2,52	1,41	35,2	0,937	2,33	8,94	0,999
<i>КС-2</i>	1,88	1,73	13,7	0,997	1,93	1,17	0,922
<i>КС-3</i>	2,34	2,44	43,3	0,996	1,95	1,00	0,997
Витрата сорбенту 10 г/дм ³ , рН 2							
<i>КС-0</i>	2,10	3,15	70,2	0,909	2,11	65,8	0,999
<i>КС-1</i>	1,98	1,82	86,7	0,827	2,12	3,67	0,999
<i>КС-2</i>	2,00	1,97	46,7	0,983	2,53	0,33	0,959
<i>КС-3</i>	2,01	2,26	90,3	0,992	2,60	43,5	0,987

Сорбція урану (VI) з хлоридних і нітратних ферумвмісних розчинів катіонітом *ФІБАН К-1* характеризується високою швидкістю: рівновага в

системі сорбент-розчин встановлюється протягом 10-15 хв і досягається тим швидше, чим більша витрата сорбенту (табл. 5.5). У зв'язку з наявністю в розчині великого надлишку іонів Fe^{3+} та конкурентною сорбцією катіонів Fe^{3+} і UO_2^{2+} , для досягнення високого (90-92%) ступеня сорбції урану (VI) з ферумвмісних розчинів необхідно збільшити витрату сорбенту до 10 г/дм³ (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Ступінь сорбції (S) урану (VI) з ферумвмісних розчинів катіонітом *ФІБАН К-1*

Час сорбції, хв	Витрата сорбенту, г/дм ³			
	5,0	7,5	10,0	15,0
	S , %			
Сорбція урану (VI) з хлоридних розчинів, які містять U (VI) і Fe (III)				
2	37	69	86	89
3	43	74	89	90
5	46	76	90	92
7	47	77	91	93
10	47	77	92	93
15	47	77	92	93
Сорбція урану (VI) з нітратних розчинів, які містять U (VI) і Fe (III)				
2	32	67	83	85
3	37	70	86	87
5	40	71	89	91
7	42	73	90	92
10	42	74	90	92
15	42	74	90	92

Встановлено (табл. 5.6), що сорбція урану катіонітом *ФІБАН К-1* з хлоридних і нітратних модельних розчинів, що містять Fe (III), описується моделлю псевдодругого порядку.

Зі збільшенням витрати катіоніту *ФІБАН К-1* значення констант швидкості k_1 знижуються, а k_2 зростають. У той самий час, величини

рівноважної сорбції та початкової швидкості сорбції проходять через максимум, відповідно, при витраті сорбенту 7,5 і 10 г/дм³.

Таблиця 5.6

Кінетичні характеристики сорбції урану(VI) з ферумвмісних розчинів катіонітом *ФІБАН К-1* (моделі псевдопершого і псевдодругого порядків)

Витрата сорбенту, г/дм ³	$A_{p(експ.)} \cdot 10^5$, моль/г	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку			
		$A_{p(розр.)} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	R ²	$A_{p(розр.)} \cdot 10^5$, моль/г	$k_2 \cdot 10^{-4}$, г/(моль·с)	$h \cdot 10^6$, моль/(г·с)	R ²
Сорбція урану (VI) з хлоридних розчинів, які містять U(VI) і Fe(III)								
5,0	1,97	1,50	11,83	0,992	2,05	0,17	0,69	0,999
7,5	2,16	0,77	10,00	0,955	2,22	0,26	1,27	0,999
10,0	1,92	0,24	6,33	0,965	1,95	0,56	2,15	0,999
15,0	1,30	0,12	6,00	0,998	1,32	1,11	1,92	0,999
Сорбція урану (VI) з нітратних розчинів, які містять U(VI) і Fe(III)								
5,0	1,76	1,04	8,67	0,962	1,90	0,13	0,47	0,998
7,5	2,07	0,46	7,67	0,984	2,12	0,33	1,48	0,999
10,0	1,89	0,54	10,50	0,996	1,94	0,43	1,60	0,999
15,0	1,29	0,17	4,80	0,993	1,29	0,72	1,24	0,999

Звертає на себе увагу той факт, що сорбція урану катіонітом *ФІБАН К-1* з ферумвмісних розчинів здійснюється дещо швидше з хлоридних розчинів. І навпаки, швидкість сорбції урану цим самим іонітом з розчинів, що не містять надлишок ферум (III) хлориду, вища для нітратних модельних розчинів.

Ступінь сорбції урану (VI) з модельних розчинів, що імітували технологічні води, які утворюються при обробці «бідних» уранових руд сульфатною кислотою (див. розділ 2.1) і мають рН 2,6, досягає 80% (аніоніт *ФІБАН А-6*, витрата 5 г/дм³, час сорбції 20 хв) і 62% (*Zr,Si-2*, витрата 0,4 г/дм³, час сорбції 7 год), а з модельних розчинів, що імітували карбонатні шахтні

води з рН 8,4 (див. розділ 2.1) – 99% (*ФІБАН А-6*, витрата 2 г/дм³, час сорбції 15 хв) і 55% (*Zr,Si-2*, витрата 0,4 г/дм³, час сорбції 7 год).

Наведені значення характеристик сорбції урану аніоном *ФІБАН А-6* лише трохи поступаються аналогічним величинам для сорбції сполук урану з однокомпонентних (за металом) розчинів при тих самих умовах дослідів.

Оптимізувати процес сорбції сполук урану цирконій-кремнеземними сорбентами можна шляхом підлужування сульфатних модельних розчинів до рН 6-8 і підкислення початково карбонатних модельних розчинів до рН 4 при тривалості сорбції 5 год. За цих умов досліджень ступінь сорбції сполук урану з модельних розчинів досягає 97%.

Висновки до Розділу 5

Розв'язання проблеми, пов'язаної з вилученням сполук урану з багатокомпонентних розчинів, дозволило рекомендувати для використання цирконій-кремнеземні, органо-неорганічні та волокнисті іоніти *ФІБАН* за раціональних умов проведення сорбції. Знайдено шляхи інтенсифікації вилучення сполук урану із комбінованих багатокомпонентних розчинів. Встановлено, що уран можна вилучити на 90-92% з ферумвмісних хлоридних і нітратних розчинів органо-неорганічними іонітами та волокнистим катіоном *ФІБАН К-1*, збільшуючи витрату сорбентів до 5 г/дм³ (зразок *КС-3*) та до 10 г/дм³ (зразки *КС-0*, *КС-1*, *ФІБАН К-1*) при часі сорбції 5-10 хв (*ФІБАН К-1*), 3 год (*КС-0*, *КС-1*) та 48 год (*КС-3*). Регулювання рН (до рН 4 (хлоридні та початково карбонатні розчини), до рН 6-8 (сульфатні розчини)) дає змогу підвищити ступінь сорбції урану з модельних багатокомпонентних розчинів органо-неорганічними та цирконій-кремнеземними сорбентами до 97-99%.

Показано, що зразок *КС-3*, який містить 15% *ГФЦ* та отриманий семиразовою модифікацією вихідного катіоніту *ГФЦ*, доцільно використовувати для ефективного вилучення урану (VI) з ферумвмісних розчинів, якщо визначальною є кількість сорбенту, а не час сорбції. Навпаки,

зразок *КС-1*, який містить 10% *ГФЦ* та отриманий одноразовою модифікацією вихідного катіоніту *ГФЦ*, доцільно використовувати, якщо час сорбції обмежений, а витрата сорбенту не має значення.

Встановлено, що органо-неорганічні іоніти можна використовувати для комплексної очистки розчинів від іонів UO_2^{2+} та Fe^{3+} , оскільки відбувається одночасна сорбція цих іонів з розчинів.

Основний зміст розділу опубліковано в роботах [167, 169, 190, 210].

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 іонами 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 (органічно-неорганічні сорбенти).

2. Виявлено взаємозв'язок між ефективністю сорбції урану дослідженими іонами та їх колоїдно-хімічними властивостями, 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 ($0,26 \text{ мг/дм}^3$). Встановлено, що досліджені сорбенти можуть бути регенеровані 1 М розчинами H_2SO_4 і $NaHCO_3$ практично повністю (на 99%). 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 властивостями, 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 H_3PO_4) або моделі псевдопершого порядку (інші вивчені сорбенти).

5. Ізотерми сорбції урану дослідженими сорбентами проаналізовано за допомогою моделей Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича. Розрахунки констант сорбційних рівнянь та термодинамічних параметрів сорбції ($-\Delta G_{сорб.}^0 = 27,8 \div 45,8$ 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 (органічно-неорганічні іоніти); іонного обміну та поверхневого комплексоутворення (ФІБАН).

6. Вперше доведено ефективність використання досліджених сорбентів для комплексної очистки багатокomпонентних 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/дм³) 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).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zagorodni A. A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications / A. A. Zagorodni. – Elsevier, 2006. – 496 p.
2. Киселев А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Я. И. Яшин. – М. : Химия, 1986. – 272 с.
3. Helfferich F. Ion Exchange / F. Helfferich. – New York : Dover, 1995. – 836 p.
4. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л. : Химия, 1983. – 295 с.
5. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость : учебное пособие / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 128 с.
6. Курс физической химии, т. II / [под ред. Я. И. Герасимова]. – М. : Химия, 1973. – 624 с.
7. Иониты в химической технологии / [под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова]. – Л. : Химия, 1982. – 416 с.
8. Rieman W. Ion Exchange in Analytical Chemistry / W. Rieman, H. Walton. – Oxford : Pergamon Press, 1970. – 310 p.
9. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 586 с.
10. Kosandrovich E. G. Fibrous Ion Exchangers / E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials; eds. Inamuddin, M. Luqman. – Dordrecht, Heidelberg, New York, London : Springer, 2012. – P. 299-371.
11. Салдадзе К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
12. Тарасевич Ю. И. Комплексообразующие сорбенты на основе дисперсных материалов для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Ю. И. Тарасевич, Г. М. Климова // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – Т. 35, № 3. – С. 167-170.

13. Loureiro J. M. Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications / J. M. Loureiro, M. T. Kartel. – Berlin : Springer, 2009. – 370 p.

14. Sengupta S. Chelating ion exchangers embedded in PTFE for decontamination of heavy-metal-laden sludges and soils / S. Sengupta, A. K. SenGupta // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* –2001. – V. 191. – P. 79-95.

15. Zhao G. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review / G. Zhao, X. Wu, X. Wang // *Open Colloid Sci. J.* – 2011. – V. 4. – P. 19-31.

16. Бортун А. И. Комплексообразование при сорбции ионов Cu, Co, Ni аморфными фосфатами титана и циркония / А. И. Бортун, А. П. Квашенко // *Журн. прикл. химии.* – 1990. – Т. 64, № 7. – С. 1963-1966.

17. Дзязько Ю. С. Взаимодействие сорбированных ионов Ni (II) с аморфным гидрофосфатом циркония / Ю. С. Дзязько, В. В. Трачевский, Л. М. Рождественская [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 1-6.

18. Тобілко В. Ю. Сорбція іонів урану та кобальту термічно модифікованими шаруватими силікатами / В. Ю. Тобілко, Б. Ю. Корнілович, Т. І. Денисова [та ін.] // *Доповіді НАН України.* – 2010. – № 5. – С. 150-155.

19. Anirudhan T. S. Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium(VI) from water and nuclear industry wastewater / T. S. Anirudhan, P. G. Radhakrishnan // *J. Environ. Radioact.* – 2009. – V. 100. – P. 250-257.

20. Anirudhan T. S. Kinetics, thermodynamics and surface heterogeneity assessment of uranium(VI) adsorption onto cation exchange resin derived from a lignocellulosic residue / T. S. Anirudhan, P. G. Radhakrishnan // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255. – P. 4983-4991.

21. Müller K. Sorption of U(VI) at the TiO₂-water interface: An in situ vibrational spectroscopic study / K. Müller, H. Foerstendorf, T. Meusel [et. al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2012. – V. 76. – P. 191-205.

22. Мясоедова Г. В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55-63.

23. Rao T. P. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination—an overview / T. P. Rao, P. Metilda, J. M. Gladis // Talanta. – 2006. – V. 68, N 4. – P. 1047-1064.

24. Bhalara P. D. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment / P. D. Bhalara, D. Punetha, K. Balasubramanian // J. Environ. Chem. Eng. – 2014. – V. 2, N 3. – P. 1621-1634.

25. Корнілович Б. Ю. Еколого-хімічні та гігієнічні аспекти захисту навколишнього середовища при видобутку та переробці уранових руд (огляд літератури) / Б. Ю. Корнілович, Ю. Й. Кошик, Л. М. Спасьонова, В. Ю. Тобілко // Вода : Гигиена и экология. – 2013. – Т. 3-4, № 1. – С. 106-116.

26. Путилина В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Уран: Аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Новосибирск : ГПИТБ СО РАН, 2014. – 127 с.

27. Kalina M. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass / M. Kalina, W. N. Wheelerb, G. Meinrath // J. Environ. Radioact. – 2005. – V. 78. – P. 151-177.

28. Tan L. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites / L. Tan, Q. Liu, X. Jing [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 273. – P. 307-315.

29. Li Z. J. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite / Z. J. Li, L. Wang, L. Y. Yuan [et. al.] // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 290. – P. 26-33.

30. Sun Y. B. Simultaneous adsorption and reduction of U (VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron / Y. B. Sun, C. C. Ding, W. C. Cheng, X. K. Wang // J. Hazard. Mater. – 2014. – V. 280. – P. 399-408.

31. Yuan D. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by amidoxime functionalized superparamagnetic polymer microspheres prepared by a controlled radical polymerization in the presence of DPE / D. Yuan, L. Chen, X. Xiong [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 285. – P. 358-362.

32. Fan F. L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄@SiO₂ composite particles / F. L. Fan, Z. Qin, J. Bai [et. al.] // J. Environ. Radioact. – 2012. – V. 106. P. 40-46.

33. Zhao Y. Synthesis of amidoxime-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI) / Y. Zhao, J. Li, L. Zhao [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2014. – V. 235. – P. 275-283.

34. Tan L. Synthesis of Fe₃O₄-TiO₂ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI) / L. Tan, X. Zhang, Q. Liu [et. al.] // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2015. – V. 469. – P. 279-286.

35. Hritcu D. Magnetic chitosan composite particles: evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions / D. Hritcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M. I. Popa // Carbohydr. Polym. – 2012. – V. 87, N 2. – P. 1185-1191.

36. Zhang J. Effect of environmental conditions on the sorption of uranium on Fe₃O₄@MnO₂ hollow spheres / J. Zhang, Z. Guo, Y. Li [et. al.] // J. Mol. Liq. – 2016. – V. 223. – P. 534-540.

37. Тобілко В. Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / В. Ю. Тобілко. – К., 2016. – 194 с.

38. Кулюхин С. А. Влияние комплексообразующих лигандов на сорбцию U(VI), ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. А. Румер [и др.] // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 427-431.

39. Климович И. В. Синтетические аналоги гидроталькита в процессах локализации радиоактивных элементов из растворов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.14 / И. В. Климович. – М., 2013. – 182 с.

40. Пшинко Г. Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексонами / Г. Н. Пшинко, А. А. Косоруков, Л. Н. Пузырная, С. А. Кобец // Радиохимия. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 512-515.

41. Пшинко Г. Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексоцианоферрат(II)-ионами / Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, Б. П. Яцик, А. А. Косоруков // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 526-530.

42. Милютин В. В. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности : дис. ... доктора хим. наук : 02.00.14 / В. В. Милютин. – М., 2008. – 227 с.

43. Ma S. Efficient uranium capture by polysulfide/layered double hydroxide composites / S. Ma, L. Huang, L. Ma [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137, N 10. – P. 3670-3677.

44. Tan L. Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material / L. Tan, Y. Wang, Q. Liu [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 259. – P. 752-760.

45. Стрелко В. В. Сорбционно-коагуляционная очистка жидких радиоактивных отходов от урана и трансурановых элементов / В. В. Стрелко, В. В. Милютин, Т. С. Псарева [и др.] // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2016. – № 26. – С. 96-102.

46. Закутевский О. И. Сорбенты для аккумуляции и поглощения радионуклидов и урана из водных растворов / О. И. Закутевский, Т. С. Псарева, В. В. Стрелко [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 199-204.

47. Zakutevskii O. I. Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates / O. I. Zakutevskii, T. S. Psareva, V. V. Strelko // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – V. 85, N 9. – P. 1366-1370.

48. Wanga R. Microwave-induced synthesis of pyrophosphate $Zr_{1-x}Ti_xP_2O_7$ and TiP_2O_7 with enhanced sorption capacity for Uranium (VI) / R. Wanga, J. Yea, A. Rauf [et. al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – V. 315. – P. 76-85.

49. Родионова А. А. Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu / А. А. Родионова, Е. А. Захарченко, Н. П. Молочникова, Е. А. Тюпина // *Успехи в химии и хим. технол.* – 2014. – Т. 28, № 6 (155). – С. 92-94.

50. Родионова А. А. Изучение возможности использования оксида графена для твердофазного выделения радионуклидов из азотнокислых растворов / А. А. Родионова, Е. А. Захарченко, Е. А. Тюпина // *Успехи в химии и хим. технол.* – 2015. – Т. 29, № 6 (165). – С. 13-14.

51. Liu Y. Removal of Uranium(VI) from aqueous solutions by CMK-3 and its polymer composite / Y. Liu, Q. Li, X. Cao [et. al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 285. – P. 258-266.

52. Cheng H. Adsorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide nanosheets supported on sepiolite / H. Cheng, K. Zeng, J. Yu // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – V. 298, N 1. – P.599-603.

53. Shao D. D. Poly(amidoxime)-reduced graphene oxide composites as adsorbents for the enrichment of uranium from seawater / D. D. Shao, J. X. Li, X. K. Wang // *Sci. China Chem.* – 2014. – V. 57, N 11. – P. 1449-1458.

54. Shao D. PANI/GO as a super adsorbent for the selective adsorption of uranium (VI) / D. Shao, G. Hou, J. Li [et. al.] // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 255. – P. 604-612.

55. Turanov A. N. Adsorption of lanthanides(III), uranium(VI) and thorium(IV) from nitric acid solutions by carbon inverse opals modified with tetraphenylmethylenediphospine dioxide / A. N. Turanov, V. K. Karandashev, V. M. Masalov [et. al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 405. P. 183-188.

56. Захарченко Е. А. Сорбционное выделение U(VI), Pu(IV), Am(III) из азотнокислых растворов твердофазными экстрагентами на основе углеродных нанотрубок Таунит и полистирольных носителей / Е. А. Захарченко, Д. А.

Маликов, Н. П. Молочникова [и др.] // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 26-29.

57. Abdeen Z. Uranium (VI) adsorption from aqueous solutions using poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube composites / Z. Abdeen, Z. F. Akl // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 74220-74229.

58. Yakout S. M. Adsorption of uranium in the presence of different ions, humic acid and effect of thorium on uranium adsorption by activated carbon / S. M. Yakout, A. A. Abdeltawab // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 55, N 8. – P. 2209-2220.

59. Yakout S. M. Evaluation of mineral and organic acids on the selective separation of radioactive elements (U and Th) using modified carbon / S. M. Yakout // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, N 7. – P. 3292-3297.

60. Yi Z. J. Uptake of hexavalent uranium from aqueous solutions by using coconut husk activated carbon / Z. J. Yi, J. Yao, Y. F. Kuang [et. al.] // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, N 4. – P. 1749-1755.

61. Wang X. Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15 / X. Wang, G. Zhu, F. Guo // Ann. Nucl. Energy. – 2013. – V. 56. – P. 151-157.

62. Wei Y. Positively charged phosphonate-functionalized mesoporous silica for efficient uranium sorption from aqueous solution / Y. Wei, L. Zhang, L. Shen, D. Hua // J. Mol. Liq. – 2016. – V. 221. – P. 1231-1236.

63. Meng H. Preparation and characterization of surface imprinted polymer for selective sorption of uranium (VI) / H. Meng, Z. Li, F. Ma [et. al.] // J. Radiochem. Nucl. Chem. – 2015. – V. 306. – P. 139-146.

64. Поляков Е. В. Сорбционные свойства силикатных материалов на основе Ca_2SiO_4 / Е. В. Поляков, А. Г. Цветохин, Н. М. Барышева [и др.] // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 422-426.

65. Милютин В. В. Сорбция ионов актинидов мезопористыми фосфорсодержащими кремнеземами / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Н. А. Некрасова [и др.] // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 3. – С. 223-226.

66. Mishra A. Evaporation induced self assembled microstructures of silica nanoparticles and *Streptococcus lactis* cells as sorbent for uranium (VI) / A. Mishra, J. S. Melo // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 414. – P. 33-40.

67. Nilchi A. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles / A. Nilchi, T. S. Dehaghan, S. R. Garmarodi // *Desalination.* – 2013. – V. 321. – P. 67-71.

68. Cakir P. Investigation of strontium and uranium sorption onto zirconium-antimony oxide/polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) composite using experimental design / P. Cakir, S. Inan, Y. Altas // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 271, N 3. – P. 108-119.

69. Красноперова А. П. Сорбционное извлечение U(VI) из водных сред субмикронными частицами ZnS / А. П. Красноперова, К. Н. Беликов, Д. С. Софронов [и др.] // *Методы и объекты химического анализа.* – 2013. – Т. 8, № 4. – С. 194-198.

70. Wang F. Selective adsorption of uranium (VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution / F. Wang, Q. Liu, R. Li [et. al.] // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2016. – V. 490. – P. 215-221.

71. Zagorodnyaya A. Regularities of rhenium and Uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin / A. Zagorodnyaya, Z. Abisheva, A. Sharipova [et. al.] // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* – 2015. – V. 36, N 6. – P. 391-398.

72. Kitagaki T. Uranium separation from a simulant fuel debris solution using a benzimidazole-type anion exchange resin / T. Kitagaki, T. Kaneshiki, M. Nomura, T. Suzuki // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 2016. – V. 53, N 10. – P. 1639.

73. Милютин В. В. Сорбция ионов РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраоктилдигликольамида / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Н. А. Некрасова [и др.] // *Радиохимия.* – 2015. – Т. 57, № 5. – С. 438-441.

74. Широков С. С. Извлечение урана из бериллийсодержащих растворов органическими сорбентами / С. С. Широков, О. В. Холопова, С. К. Савин [и др.] // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 3. – С. 223-226.

75. Рычков В. Н. Сорбция урана из растворов подземного выщелачивания сильноосновными анионитами / В. Н. Рычков, А. Л. Смирнов, К. Р. Горцунова // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 35-38.

76. Rahmani-Sani A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid / A. Rahmani-Sani, A. Hosseini-Bandegharai, S.-H. Hosseinib [et. al.] // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 286. – P. 152-163.

77. Elabd A. A. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR 120 / A. A. Elabd, W. I. Zidan, M. M. Abo-Aly [et. al.] // J. Environ. Radioact. – 2014. – V. 134. – P. 99-108.

78. Zidan W. I. Batch and column studies on uranium adsorption by Amberlite XAD-4 modified with nano-manganese dioxide / W. I. Zidan, M. M. Abo-Aly, O. A. Elhefnawy, E. Bakier // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – V. 304, N 2. – P. 645-653.

79. Gao Q. Radiation synthesis of a new amidoximated UHMWPE fibrous adsorbent with high adsorption selectivity for uranium over vanadium in simulated seawater / Q. Gao, J. Hu, R. Li [et. al.] // Radiat. Phys. Chem. – 2016. – V. 122. – P. 1-8.

80. Zhang S. “Stereoscopic” 2D super-microporous phosphazene-based covalent organic framework: Design, synthesis and selective sorption towards uranium at high acidic condition / S. Zhang, X. Zhao, B. Li [et. al.] // J. Hazard. Mater. – 2016. – V. 314. – P. 95-104.

81. Heshmati H. Kinetic, isotherm, and thermodynamic investigations of uranium(VI) adsorption on synthesized ion-exchange chelating resin and prediction with an artificial neural network / H. Heshmati, M. Torab-Mostaedi, H. G. Gilani, A. Heydari // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 55, N 4. – P. 1076-1087.

82. Рагимли М. А. Сорбция урана из карбонатсодержащих растворов карбоксилированным волокнистым сорбентом / М. А. Рагимли, А. Н. Нуриев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 438-445.

83. Лызлова Е. В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / Е. В. Лызлова. – Озерск, 2014. – 147 с.

84. Yu H. W. Recovery of uranium ions from simulated seawater with palygorskite/amidoxime polyacrylonitrile composite / H. W. Yu, S. S. Yang, H. M. Ruan [et. al.] // Appl. Clay Sci. – 2015. – V. 111. – P. 67-75.

85. Huang J. The sorption of Cd(II) and U(VI) on sepiolite: A combined experimental and modeling studies / J. Huang, Z. Wu, L. Chen, Y. Sun // J. Mol. Liq. – 2015. – V. 209. – P. 706-712.

86. Liu J. Fluorine effects on U(VI) sorption by hydroxyapatite / C. Zhao, Z. Zhang, J. Liao [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 288. – P. 505-515.

87. Ortaboy S. Kinetics and equilibrium modeling of uranium(VI) sorption by bituminous shale from aqueous solution / S. Ortaboy, G. Atun // Ann. Nucl. Energy. – 2014. – V. 73. – P. 345-354.

88. Richter C. Macroscopic and spectroscopic characterization of uranium(VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca^{2+} / C. Richter, K. Müller, B. Drobot [et. al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2016. – V. 189. – P. 143-157.

89. Yusan S. Modeling of mass transfer of uranium on different nanoadsorbents for the remediation of contaminated aquatic system / S. Yusan, S. Erenturk // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 56, N 5. – P. 1171-1176.

90. Rihs S. Uranyl sorption onto birnessite: A surface complexation modeling and EXAFS study / S. Rihs, C. Gaillard, T. Reich, S. J. Kohler // Chem. Geology. – 2014. – V. 373. – P. 59-70.

91. Лавриненко О. М. Взаємодія феригідриту з розчинами-забруднювачами навколишнього середовища / О. М. Лавриненко // Мінерал. журн. – 2013. – Т. 35, № 1. – С. 24-37.

92. Reinoso-Maset E. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model / E. Reinoso-Maset, J. Ly // J. Environ. Radioact. – 2016. – V. 157. – P. 136-148.

93. Милютин В. В. Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U и Pu на природных и модифицированных глинах / В. В. Милютин, В. М. Гелис, Н. А. Некрасова [и др.] // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 1. – С. 71-74.

94. Han R. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect / R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu // J. Environ. Radioact. – 2007. – V. 93, N 3. – P. 127-143.

95. Shakur H. R. Selective removal of uranium ions from contaminated waters using modified-X nanozeolite / H. R. Shakur, K. R. E. Saraee, M. R. Abdi, G. Azimi // Appl. Radiat. Isot. – 2016. – V. 118. – P. 43-55.

96. Mahmoud M. A. Kinetics studies of uranium sorption by powdered corn cob in batch and fixed bed system / M. A. Mahmoud // J. Adv. Res. – 2016. – V. 7, N 1. – P. 79-87.

97. Kushwaha S. Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study / S. Kushwaha, M. Padmaja, P. Sudhakar // J. Environ. Radioact. – 2013. – V. 126. – P. 115-124.

98. Menacer S. Uranium removal from aqueous solutions by adsorption on Aleppo pine sawdust, modified by NaOH and neutron irradiation / S. Menacer, A. Lounis, B. Guedioura, N. Bayou // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, N 34. – P. 16184-16195.

99. Khalili F. Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil – Jordan / F. Khalili, G. Al-Banna // J. Environ. Radioact. – 2015. – V. 146. – P. 16-26.

100. Anirudhan T. S. Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of

uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles / T. S. Anirudhan, J. R. Deepa, B. Jayan // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 273, N 1. – P. 390-400.

101. Villalobos-Rodriguez R. Iron influence on uranium removal from water using cellulose acetate membranes doped with activated carbon / R. Villalobos-Rodriguez, K. Ruiz Cuilty, M. E. Montero-Cabrera [et. al.] // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 56, N 13. – P. 3476-3485.

102. Bai J. Selective uranium sorption from salt lake brines by amidoximated *Saccharomyces cerevisiae* / J. Bai, X. Yin, Y. Zhu [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2016. – V. 283. – P. 889-895.

103. Naseem Z. Sorption of uranium (VI) by *Trapa bispinosa* from aqueous solution: effect of pretreatments and modeling studies / Z. Naseem, H. N. Bhatti, S. Sadaf [et. al.] // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, N 24. – P. 11121-11132.

104. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Л. : Химия, 1980. – 152 с.

105. Дистанов У. Г. Природные сорбенты СССР : научное издание / У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова [и др.]. – М. : Недра, 1990. – 208 с.

106. Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л. : Химия, 1970. – 336 с.

107. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – М. : Химия. – 208 с.

108. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підручник / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик; під ред. А. К. Запольського. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.

109. Бойд Г. Е. Хроматографический метод разделения ионов / Г. Е. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. – М. : Химия, 1949. – 333 с.

110. Weber W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / W. J. Weber, J. C. Morris // J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. – 1963. – V. 89, N 2. – P. 31-60.

111. Lagergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances / S. Lagergren // *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. – 1898. – V. 24. – P. 1-6.

112. Ho Y. S. Pseudo-second-order model for sorption process / Y. S. Ho, G. McKay // *Proc. Biochem.* – 1999. – V. 34. – P. 451-465.

113. Zeldowitsch J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 / J. Zeldowitsch // *Acta Physicochim.* – 1934. – URSS. – V. 1, N 2. – P. 364-449.

114. Sprynskyy M. Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution / M. Sprynskyy, T. Kowalkowski, H. Tutu [et. al.] // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 171. – P. 1185-1193.

115. Руденко А. С. Нанокпозиционные неорганические сорбенты для извлечения из растворов ионов 3d-металлов / А. С. Руденко, Ю. С. Дзязько, А. В. Пальчик // *Укр. хим. журн.* – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 25-31.

116. Pimneva L. A. Investigation of sorption kinetics and interaction mechanisms of cuprum, barium and yttrium ions in carboxylic cation exchanger КБ-4ПХ2 phase / L. A. Pimneva, Ye. L. Nesterova // *Fundam. Res.* – 2008. – № 4 – P. 24-28.

117. Коломиец Д. Н. Сорбция урана сильноосновными анионитами из сернокислых минерализованных растворов / Д. Н. Коломиец, И. Д. Трошкина, М. Ф. Шереметьев, Л. В. Коноплева // *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т. 78, № 5. – С. 736-740.

118. Алосманов Р. М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом / Р. М. Алосманов // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия.* – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 145-148.

119. Калиниченко И. Е. Моделирование процессов сорбции U(VI) на основе закономерностей кинетики реакций в растворах / И. Е. Калиниченко, Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, С. А. Кобец // *Химия и технология воды.* – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 130-137.

120. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. [для вузов] / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.

121. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – V. 40. – P. 1361-1403.

122. Freundlich H. M. F. Over the adsorption in solution / H. M. F. Freundlich // J. Phys. Chem. – 1906. – V. 57. – P. 385-471.

123. Temkin M. J. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts / M. J. Temkin, V. Pyzhev. – Acta Physicochim. URSS. – 1940. – V. 12. – P. 327-356.

124. Sips R. On the structure of a catalyst surface / R. Sips // J. Phys. Chem. – 1948. – V. 16. – P. 490-495.

125. Redlich O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. L. Peterson // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. – P. 1024-1026.

126. Когановский А. М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. – К. : Наук. думка, 1978. – 176 с.

127. Борин Л. Л. Термодинамика гетерогенных процессов с участием анионных комплексов актиноидов / Л. Л. Борин. – М. : Энергоатомиздат. – 208 с.

128. Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective / C. Koretsky // J. Hydrol. – 2000. – V. 230, N 3-4. – P. 127-171.

129. Lutzenkirchen J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation / J. Lutzenkirchen // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 195. – P. 149-155.

130. Zhao D. L. Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength and temperature / D. L. Zhao, S. J. Feng, C. L. Chen [et. al.] // Appl. Clay Sci. – 2008. – V.41. – P. 17-23.

131. Niu Z. W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite / Z. W. Niu, Q. H. Fan, W. H. Wang [et. al.] // *Appl. Radiat. Isot.* – 2009. – V. 67. – P. 1582-1590.

132. Галкин Н. П. Технология переработки концентратов урана / Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верятин. – М. : Изд. глав. упр. по использ. атомн. энерг. при Совете Министров СССР, 1960. – 161 с.

133. Громов Б. В. Введение в химическую технологию урана : учебник / Б. В. Громов. – М. : Атомиздат, 1978. – 336 с.

134. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Ю. В. Смирнов, З. И. Ефимова, Д. И. Скороваров, Г. Ф. Иванов; под ред. Д. И. Скороварова. – М. : Атомиздат, 1979. – 280 с.

135. Корнилов А. Н. Отходы уранодобывающей промышленности (радиационно-гигиенические аспекты) / А. Н. Корнилов, С. Г. Рябчиков. – М. : Энергоатомиздат, 1992. – 168 с.

136. Добыча и переработка урановых руд в Украине : Монография / [М. И. Бабак, Ю. И. Кошик, О. К. Авдеев и др.]; под ред. А. П. Чернова. – К. : АДЕФ-Украина, 2001. – 238 с.

137. Landa E. R. Uranium mine tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations / E. R. Landa // *J. Environ. Radioact.* – 2004. – V. 77. – P. 1-27.

138. Корнілович Б. Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості / Б. Ю. Корнілович, О. Г. Сорокін, В. М. Павленко, Ю. І. Кошик. – К., 2011. – 156 с.

139. Азаренков Н. А. Ядерная энергетика: учеб. пос. / Н. А. Азаренков, Л. А. Булавин, И. И. Залюбовский [и др.]. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 535 с.

140. Gapel G. Speciation of actinides / G. Gapel; eds. R. Cormelis, J. A. Caruso, H. Crews, K. G. Heumann // *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health.* – Chichester, UK : Wiley, 2005. – P. 509-563.

141. Перлова О. В. Флотоэкстракционное выделение урана (VI) с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в уайт-спирите / О. В. Перлова, А. А. Ширькалова // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 4. – С. 385-400.

142. Jude E. Recovery of uranium compounds in mine water by ion flotation / E. Jude, N. Fratilla // 10 Int. Miner. Process. Congr., London, 1973 : proceedings. – London, 1974. – P. 707-715.

143. Schnell H. An Overview of Uranium Production from Unconventional Resources / H. Schnell // Nuclear Fuel Cycle and Materials Section. Uranium Production Cycle : technical meeting on Uranium from unconventional resources, Vienna, 4-6 Nov. 2009 : proceedings. – Vienna, IAEA Headquarters.

144. Ярошенко Н. А. Солубилизационные композиции для темплатного синтеза мезопористых сорбентов / Н. А. Ярошенко, В. Г. Ильин // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1787-1794.

145. Трофименко С. И. Новый эффективный метод темплатного синтеза мезопористого Zr,Si-сорбента / С. И. Трофименко, Н. Н. Цыба, Н. А. Ярошенко // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 887-891.

146. Ярошенко Н. А. Влияние коллоидно-химических свойств темплата на формирование структуры кремнеземных мезопористых молекулярных сит / Н. А. Ярошенко, В. В. Стрелко, В. Г. Ильин // Коллоидн. журн. – 2008. – Т. 70, № 3. – С. 420-428.

147. Ярошенко Н. А. Эффект солубилизации при битемплатном синтезе гомологического ряда органокремнеземных мезофаз и мезопористых молекулярных сит / Н. А. Ярошенко, А. В. Швец, В. В. Стрелко, В. Г. Ильин // Коллоидн. журн. – 2003. – Т. 65, № 4. – С. 563-568.

148. Дзязько Ю. С. Электропроводящие свойства гелевого ионита, модифицированного наночастицами гидрофосфата циркония / Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева, Ю. М. Вольфович [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 234-241.

149. Volfkovich Yu. M. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics / Yu. M. Volfkovich, V. E. Sosenkin // Russ. Chem. Rev. – 2012. – V. 81, N 10. – P. 936-950.

150. Volfkovich Yu. M. Experimental methods for investigation of porous materials and powders. Porous materials and powders used in different fields of science and technology / Yu. M. Volfkovich, A. N. Filippov, V. S. Bagotsky. – London : Springer-Verlag, 2014. – 328 p.

151. Dzyazko Yu. S. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions / Yu. S. Dzyazko, L. N. Ponomaryova, Yu. M. Volfkovich [et. al.] // Sep. Sci. Technol. – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140-2149.

152. Soldatov V. S. Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers / V. S. Soldatov // Solvent Extr. Ion Exch. – 2008. – N 26. – P. 457-513.

153. Саввин С. Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. – М. : Атомиздат, 1966. – 256 с.

154. Биненко В. И. Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды. Лабораторный практикум / В. И. Биненко, С. В. Петров. – СПб. : Изд-во РГГМУ, 2008. – 112 с.

155. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / [под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга]. – М. : Изд-во МГУ, 1973. – 448 с.

156. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии : учеб. пос. / [под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского]. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

157. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

158. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул : справоч. изд. / Л. Беллами; пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.

159. Семушин А. М. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов : Справоч. пос. / А. М. Семушин, В. А. Яковлев, Е. В. Иванова. – Л. : Химия, 1980. – 96 с.

160. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок : [учеб. пос. для вузов] / А. К. Чарыков. – Л. : Химия, 1984. – 168 с.

161. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с.

162. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – СПб. : Химия, 1992. – 280 с.

163. Лебедева И. И. Влияние состава реакционной среды на структурно-текстурные характеристики мезопористого диоксида кремния / И. И. Лебедева, Н. Б. Кондрашова, В. И. Карманов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – С. 1308-1311.

164. Anacker E. W. Micelle Formation of Cationic Surfactants in Aqueous Media / E. W. Anacker // Cationic Surfactants; ed. E. Jungerman. – New York : Marcel Dekker, 1970. – P.203-288.

165. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

166. Volkovich Yu. M. Ion exchange membranes and activated carbon / Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, Yu. S. Dzyazko // Колективна монографія “Environmental Protection: from Sorbents to Membranes”; під ред. Н. Кабай, Ю. С. Дзязько, М. Арда, К. О. Каздобіна. – К., 2016. – P. 33-42.

167. 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.

168. Nicotera I. NMR investigation of water and methanol mobility in nanocomposite fuel cell membranes / I. Nicotera, A. Khalfan, G. Goenaga [et. al.] // Ionics. – 2008. – V. 14. – P. 243-253.

169. 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.

170. 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. Volfkovich, 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.

171. 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.

172. Безбородов А. А. Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на аэросиле / А. А. Безбородов, А. Г. Кобылянская, В. А. Жоров // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 4. – С. 1002-1004.

173. Скопенко В. В. Координационная химия. Практикум / В. В. Скопенко, В. В. Григорьева; [учеб. пос. для студ. хим. фак. унив.]. – К. : Вища шк. Головное изд-во, 1984. – 232 с.

174. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М. : Атомиздат, 1979. – 118 с.

175. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

176. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М. : Мир. – 1986. – 488 с.

177. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.

178. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. – М. : Химия, 1980. – 272 с.

179. Волжинский А. И. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов / А. И. Волжинский, В. А. Константинов. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

180. Kozai N. Apparent diffusion and chemical species of neptunium (V) in compacted Na-montmorillonite / N. Kozai, K. Inada, T. Kozaki, S. Sato // J. Cont. Hydrol. – 2001. – V. 47. – P. 149-158.

181. Сабодина М. Н. Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенно-геохимического барьера на основе глин : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук : спец. 02.00.14 «Радиохимия» / М. Н. Сабодина. – М., 2008. – 26 с.

182. Дзязько Ю. С. Іонообмінні та транспортні властивості високогідратованих матеріалів на основі фосфатів та діоксидів цирконію : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора хім. наук : спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / Ю. С. Дзязько. – К., 2013. – 42 с.

183. Комплексные соединения урана / [под ред. И. И. Черняева]. – М. : Наука, 1964. – 491 с.

184. Самойлов В. И. Анализ состояния технологии сорбционного извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах / В. И. Самойлов, А. Т. Садуакасова, Н. А. Куленова // Междунар. журн. эксперим. образования. – 2015. – № 5. – С. 80-87.

185. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов; под ред. Б. Н. Ласкорина. – М. : Атомиздат, 1977. – 303 с.

186. Zhang H. Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate / H. Zhang, Z. Tao // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. – 2002. – V. 254, N 1. – P. 103–107.

187. 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.

188. 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.

189. 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.

190. 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. – Р. 74-79.

191. 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.

192. 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. молодих вчених та студ. з актуальних питань сучасної хімії з міжнар. участю, Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р. : матер. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 41.

193. 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.

194. 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.

195. 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.

196. WHO. Guidelines for drinking-water quality, third ed. Incorporating the First and Second Addenda, V. 1. Recommendations, Geneva, 2008.

197. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. Ю. Назаренко, Е. Ф. Некряч; [5-е изд. доп. и перераб.]. – К. : Наук. думка, 1987. – 829 с.

198. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справочник / А. Л. Бандман, Г. А. Гудзовский, Л. С. Дубейковская [и др.]; под ред. В. А. Филова. – Л. : Химия, 1988. – 512 с.

199. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). – К., 1997. – 127 с.

200. 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.

201. 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.

202. 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.

203. 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.

204. 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.

205. 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.

206. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / [под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой]. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

207. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2 / П. Эткинс. – М. : Мир, 1980. – 581 с.

208. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г. А. Крестов. – Л. : Химия, 1984. – 272 с.

209. Hoffmann P. Speciation of Iron / P. Hoffmann // Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. – Chichester, UK : Wiley, 2005. – P. 200-215.

210. 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.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А
Сорбційна здатність сорбентів різної природи по відношенню до сполук урану (VI)

№	Сорбент	Характеристики сорбенту	Сорбційна ємність (ступінь сорбції)	Умови сорбції				Механізм	Десорбція	Джерело
				$C_0(U)$	Витрата сорбенту, г/дм ³	pH _{опт.}	t _p ; кінетична модель			
Неорганічні сорбенти										
1.	Композит CoFe ₂ O ₄ на вуглецевих нанотрубках	S _{пит.} =170,3 м ² /Г; r _{пор} =10,4 нм; pH _{ІЕТ} =4,5	212,7 мг/Г	50 мг/дм ³	0,1	5-6	360 хв; ПС-2*	Не вивчали	0,5 М NaHCO ₃ S _{дес.} =90%; 3 цикли сорбції-десорбції	[28]
2.	Композит (1) на основі наночастинок Fe(0) (2) та відновленого оксиду графену (3)	S _{пит.} =218,9 м ² /Г (1), S _{пит.} =9,7 м ² /Г (2), S _{пит.} =167,8 м ² /Г (3); d _{част.} =30-100 нм	3800 мг/Г (1), 8173 мг/Г (2) (87%), 341 мг/Г (3)	100-700 мг/дм ³	0,08	5	24 год	Відновлювальне осадження U ₃ O ₇ ; гідролітичне осадження U(VI) на поверхні Fe(0)	Не вивчали	[29]
3.	Композит (1) на основі Fe(0) (2) та відновленого оксиду графену (3)	Розмір шарів 3-40 нм	140 мг/Г (1), 180 мг/Г (3)	0,5 ммоль/дм ³	2,5	6-8	24 год; ПС-2 (1), ПС-1 (2)	Одночасне відновлення до U(IV) та сорбція	Не вивчали	[30]
4.	Сорбент амідоксим-Fe ₃ O ₄ /дифенілетилен - гліцидил метакрилат - акрилова кислота - метилметакрилат	d _{част.} =10 нм (Fe ₃ O ₄); d _{част.} =800 нм (композит)	200,5 мг/Г	1-160 мг/дм ³	0,4	4,5	180 хв; ПС-2	Хемосорбція – утворення хелату ураніл-іонів з амідоксимними групами	0,1 М HCl- 0,1 М ЕДТА; 5 циклів сорбції-десорбції	[31]
5.	Магнітний нанокompозит Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	Не вивчали	52 мг/Г	20-200 мг/дм ³	2,5	6	180 хв; ПС-2	Не вивчали	0,01 М HCl, S _{дес.} =98%; 3 цикли сорбції-десорбції	[32]
6.	Магнітні мікросфери (1) Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ , модифіковані амідоксимом (2)	d _{част.} =20 нм (1), d _{част.} =200 нм (2)	105 мг/Г	0,1-0,2 ммоль/дм ³ 25-50 мг/дм ³	0,4	5-7	360 хв; ПС-2	Внутрішньосферне поверхневе комплексоутворення	1 М HCl, S _{дес.} =97%, 6 год-2 тижні; 5 циклів сорбції-десорбції	[33]

7	Магнітний нанокон- позит Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	S _{пит.} =143,2 м ² /Г, r _{пор} =4,5 нм	91,1-118,8 мг/Г	Не вивчали	1,0	6	240 хв; ПС-2	Не вивчали	0,1 М НСІ, S _{дес.} =93%; 3 цикли сорбції- десорбції	[34]
8.	Магнітний композит Fe(II) - хітозан	Не вивчали	666,7 мг/Г	10-100 мг/дм ³	0,25	4	120 хв	Фізична адсорбція	0,1 М NaCl, Na ₂ CO ₃ , НСІ, HNO ₃ ; S _{дес.} =78-89%	[35]
9.	Fe ₃ O ₄ -MnO ₂ у вигляді порожни- стих сфер	d _{част.} =600-800 нм	13,9 мг/Г, 85-92%	8 мг/дм ³	0,6	7	180 хв; ПС-2	Не вивчали	Не вивчали	[36]
10.	Наночастинки Fe(0) (1), монтморилоніт (2), композит 10% Fe(0) (3), композит FeO(OH) (4)	S _{пит.} =89,2 м ² /Г, r _{пор} =1,8нм (2); S _{пит.} =169,9 м ² /Г, r _{пор} =2,3 нм (4)	76,2 мг/Г (1), 19,1 мг/Г (2), 42,8 мг/Г (3), 49,0 мг/Г (4)	25 мг/дм ³	2,0	6 (1), 6-8 (4)	60 хв	Сорбційно- відновлювальний механізм, поверхневе комплексоутворе- ння	0,1 М HNO ₃ або Трилон Б; S _{дес.} =55%	[37]
11.	Шаруватий подвій- ний гідроксид (ШПГ) Mg і Al, модифікований полісульфідом	Не вивчали	330 мг/Г	22-1478 мг/дм ³	1,0	6,8- 7,4	180 хв	Утворення аніонних комплексів UO ₂ ²⁺ з S ₄ ²⁻ всередині шарів ШПГ; утворення нерозчинного UO ₂ S ₄	Не вивчали	[43]
12.	ШПГ Ni і Al (1), трьохвимірні гібрид- ні матеріали Ni-Al / ШПГ / графен (2)	S _{пит.} = 85,0 м ² /Г (1); S _{пит.} = 56,8 м ² /Г (2); d _{пор} = 4,52-4,53 нм	277,8 мг/Г	25-130 мг/дм ³	0,5	4-6	180 хв; ПС-2	Поверхневе комплексоутво- рення	ЕДТА, Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ S _{дес.} =63-89%; 3 цикли сорбції- десорбції	[44]
13.	Фосфат титану (1), фосфатосилікат ти- тану (2), фосфат цирконію (3)	S _{пит.} =347-390 м ² /Г	4,5 ммоль/Г (1), 1,6 ммоль/Г (2)	-	0,5	5,5-6	-	Іонообмінно- осаджувальний механізм	Не вивчали	[46]

14.	Наноструктуровані TiP_2O_7 (1), ZrP_2O_7 (2), $Zr_{0,5}Ti_{0,5}P_2O_7$ (3)	Не вивчали	309,8 мг/Г (1), 105,8 мг/Г (2), 175 мг/Г (3)	0,6-1 ммоль/дм ³	0,5	5	60 хв; ПС-2	Не вивчали	Не вивчали	[48]
15.	Композит (1) на основі СМК-3 (2) та поліаніліну (3)	$S_{пит.}=1074,3$ м ² /Г (2), $S_{пит.}=223,7$ м ² /Г (3); $d_{пор}=0,29-1,02$ нм (3)	118,3 (1); 50,12 (2)	50 мг/дм ³	0,2	7 (1); 6 (2)	40 хв; ПС-2	Координаційна взаємодія ураніліонів з аміногрупами поліаніліну	1 М НСІ, $S_{дес.}=98\%$, 10 циклів сорбції-десорбції	[51]
16.	Композит на основі сепіоліту та наносарів оксиду графену	Не вивчали	161,29 мг/Г	10-100 мг/дм ³	-	5-9	24 год	Іонний обмін при низьких рН; поверхнєве комплексоутворення в лужних розчинах	Не вивчали	[52]
17.	Композит на основі відновленого оксиду графену та поліамідоксиму	$S_{пит.}=2600$ м ² /Г	872 мг/Г 65-86%	Морська вода складного складу	0,05	4	48 год	Протонування-депротонування функціональних груп поліамідоксиму; гідроліз UO_2^{2+}	0,1 М НСІ; $S_{дес.}=100\%$; 8 циклів сорбції-десорбції	[53]
18.	Композит на основі оксиду графену та поліаніліну	Не вивчали	1960 мг/Г (рН 5), 610 мг/Г (рН 3,5)	50 мг/дм ³	0,05	5-7	24-48 год	Електростатична взаємодія, утворення водневих і координаційних зв'язків карбоксильних та аміногруп з UO_2^{2+}	0,1 М НСІ; 6 циклів сорбції-десорбції	[54]
19.	Вуглецеві сорбенти, модифіковані тетрафенілметилендифосфіндіоксидом	$S_{пит.}=178-621$ м ² /Г; $d_{пор}=0,7-8,8$ нм	[4,76]	$4 \cdot 10^{-6}$ М	1,0	3М HNO_3	60 хв	Десольватація	0,1 М 1-гідроксиган-1,1-дифосфонова кислота	[55]
20.	Композит вуглецеві нанотрубки/ полівініловий спирт	Не вивчали	121,9-232,6 мг/Г	100-1000 мг/ дм ³	0,6	3	120 хв	Фізична адсорбція	0,1 М ЕДТА, HNO_3 , H_2SO_4 ; 3 цикли сорбції-десорбції	[57]

21.	Активоване вугілля на основі лущиння кокосового горіха	Не вивчали	6,67 мг/Г (93%)	200 мг/дм ³	40,0-45,0	6	150 хв; ПС-1	Не вивчали	Не вивчали	[60]
22.	Активоване вугілля на основі рисової соломи, немодифіковане (1) і модифіковане КОН (2) та HNO ₃ (3)	S _{пит.} =71,35 м ² /Г, r _{пор} =1,55 нм (1); S _{пит.} =143,3 м ² /Г, r _{пор} =2,45 нм (2); S _{пит.} = 87,2 м ² /Г, r _{пор} =2,79 нм (3)	20-84,2%	100 мг/дм ³	1,0	5,5	40 хв	Не вивчали	HCl	[58, 59]
23.	Неорганічний мезопористий матеріал на основі силікагелю SBA-15	S _{пит.} =721 м ² /Г; d _{пор} =6,09 нм	200 мг/Г	25-200 мг/дм ³	0,2-0,7	5,5-6	30 хв; ПС-2	Зовнішньосферне комплексоутворення	3 М HNO ₃ , S _{дес.} =95%, 5 циклів сорбції-десорбції	[61]
24.	Композит (1) на основі SBA-15 (2) та фосфонатних сполук	S _{пит.} =151,1 м ² /Г (1), S _{пит.} =496,8 м ² /Г (2); d _{пор} =5,7-6,6 нм	95%	10 ⁻⁵ моль/дм ³	1,0	6-7	60 хв	Не вивчали	1 М HCl, S _{дес.} =95%; 5 циклів сорбції-десорбції	[62]
25.	Силікагель (1), модифікований аміно- та вінільними групами (2)	S _{пит.} =304,3 м ² /Г (1), S _{пит.} =326,4 м ² /Г (2)	22,58 мг/Г (1), 35,92 мг/Г (2)	5-120 мг/дм ³	0,5-5,0	4-6	20 хв; ПС-2	Хемосорбція	Не вивчали	[63]
26.	Композит на основі силікагелю та <i>Streptococcus lactis</i>	Не вивчали	169,5 мг/Г	50-600 мг/дм ³	1,0	5	10 хв; ПС-2	Хемосорбція	Не вивчали	[66]
27.	Кристалічний наноструктурований SnO ₂	S _{пит.} =27,5 м ² /Г; d _{пор} =3-17 нм; r _{част.} <30 нм	66,67 мг/Г	10 ⁻⁶ моль/дм ³	10,0	6-7	300 хв; ПС-2	Не вивчали	Не вивчали	[67]
28.	Композит на основі Zr-Sb оксидів та поліакрилонітрилу	Не вивчали	60,66 мг/Г	20-100 мг/дм ³	Не вивчали	4,5-5,5	150 хв	Не вивчали	Не вивчали	[68]
29.	Призматичні сульфіді	Не вивчали	127,23 мг/Г	100 мг/дм ³	1,0	6-8	360 хв; ПС-2	Хемосорбція	Na ₂ CO ₃	[70]
Органічні сорбенти										
30.	Аніоніт типу бензімідазолу	d _{пор} =0,45 мкм	log K _d =0,8-3,2	-	50	C _{HCl} = 1-9 М	120 хв	Аніонний обмін	Не вивчали	[72]

31.	Композит на основі амберліту XAD-16 та кармінової кислоти	$S_{\text{пит.}}=825 \text{ м}^2/\text{г};$ $d_{\text{пор}}=14,4 \text{ нм}$	188,79- 196,66 мг/г	25-100 мг/дм ³	1,0	5	100 хв; ПС-1, ПС-2, <u>внутрішня дифузія</u> , модель Єловича	Не вивчали	Не вивчали	[76]
32.	Композит на основі амберліту IR 120 (1) та Ni(OH) ₂ (2) або Co(OH) ₂ (3)	Не вивчали	312 мг/г (1), 439 мг/г (2), 451 мг/г (3)	10-1000 мг/дм ³	0,5-1,0	3,5	80-90 хв; ПС-2, внутрішня дифузія	Поверхнєве комплексоутворення з OH-групами гідроксидів; іонний обмін з функціональними групами амберліту	0,1 М HNO ₃ , $S_{\text{дес.}}=96\%$	[77]
33.	Композит на основі амберліту XAD-4 та наночастинок MnO ₂	$S_{\text{пит.}}=725 \text{ м}^2/\text{г}$	50 мг/г	100-500 мг/дм ³	1,0-2,5	3,7	390 хв; ПС-2, внутрішня дифузія	Хімічна взаємодія ураніліонів з функціональними групами композиту	0,5-1,5 М HNO ₃ , $S_{\text{дес}} < 75\%$, 1,5 М HCl - кількісно	[78]
34.	Сорбент на основі фосфазену	$S_{\text{пит.}}=27,2 \text{ м}^2/\text{г};$ $d_{\text{пор}}=1,0-2,1 \text{ нм}$	0,71-0,84 ммоль/г	0,45 ммоль/дм ³	0,2	4,5	1000 год	Внутрішня дифузія та ситовий ефект	Не вивчали	[80]
35.	Хелатні іонообмінні смоли	$S_{\text{пит.}}=6,7 \text{ м}^2/\text{г};$ $d_{\text{пор}}=2,9 \text{ нм}$	366 мг/г	20 мг/дм ³	0,4	3	120 хв; ПС-2, внутрішня дифузія, модель Єловича	Не вивчали	Не вивчали	[81]
Природні сорбенти										
36.	Композит палигорскіт/ амідоксим або поліакрилонітрил	Не вивчали	78,13 мг/г	10-60 мг/дм ³	0,5	5	210 хв; ПС-2	Хемосорбція (поверхнєве комолекусоутворення)	0,1 М HCl; 5 циклів сорбції-десорбції	[84]
37.	Сепіоліт	$S_{\text{пит.}}=17,74 \text{ м}^2/\text{г},$ $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}=6,2$	16,32 мг/г	10 мг/дм ³	1,2	6-7	24 год; ПС-2	Іонний обмін; поверхнєве комп-	Не вивчали	[85]

								лексоутворення		
38.	Гідроксиапатит, фтор-гідроксиапатит	$pH_{\text{ІЕТ}}=6,7-6,8$	775-961 мг/г	20-150 мг/дм ³	0,1	3	75 хв; ПС-2	Поверхнєве комплексоутворення; іонний обмін	Не вивчали	[86]
39.	Бітумні сланці	$S_{\text{питт.}}=11 \text{ м}^2/\text{г}$	0,1-0,15 ммоль/г	0,1-1 ммоль/дм ³	5,0	3,7-4,7	ПС-2, зовнішня та внутрішня дифузія	Специфічна адсорбція та іонний обмін	Не десорбується морською водою	[87]
40.	Мінерали ортоклаз (1) та мусковіт (2) у присутності Ca^{2+}	$S_{\text{питт.}}=0,083 \text{ м}^2/\text{г}$ (1), $S_{\text{питт.}}=0,66 \text{ м}^2/\text{г}$ (2)	85% (1), 90% (2)	$10^{-5}-10^{-6}$ моль/дм ³	50,0	6-6,5	Не вивчали	Комплексоутворення у фазі сорбенту	Не вивчали	[88]
41.	Цеоліт, вкритий MgO	Не вивчали	15,1	25-400 мг/дм ³	5,0	5-6	180 хв	Не вивчали	Не вивчали	[94]
42.	Цеоліти NaX, CaX, MgX, MnX ZnO, композит NaX/ZnO	$d_{\text{част.}}=5-15 \text{ нм}$ (ZnO)	99,7%	20 мг/дм ³	20,0	7,56	60 хв; ПС-2	Не вивчали	Не вивчали	[95]
43.	Порошкоподібний адсорбент з початків кукурудзи	Не вивчали	7,22 мг/г (98%)	25-100 мг/дм ³	30,0	5	60 хв; ПС-2, модель Томаса	Взаємодія функціональних груп сорбенту з U(VI) - доведено ІЧ	Не вивчали	[96]
44.	Інсольобілізована гумінова кислота з ґрунту Йорданії	Не вивчали	2,62 мг/г	30 мг/дм ³	1,0	3	6 год; ПС-2	Хемосорбція	1 М HNO_3 ; $S_{\text{дес.}}=62,7\%$	[99]
45.	Наноккомпозит на основі наноцелюлози/нанобентоніту та полікарбонівих кислот	Не вивчали	48 мг/г (100мг/дм ³), 125 мг/г (250 мг/дм ³)	100-1000 мг/дм ³	2,0	5,5	120 хв; ПС-2	Іонний обмін, доведений ІЧ	0,1 М HCl; 6 циклів сорбції-десорбції	[100]

* ПС-1, ПС-2 – підпорядкування кінетики сорбції моделям псевдопершого і псевдодругого порядків

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

9. Пат. на корисну модель № 107149 Україна, МПК С02 F 1/28, С02 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.

10. Пат. на корисну модель № 114816 Україна, МПК С02 F 1/28, С02 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.

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. 43-44. (заочна участь)

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. (очна участь)

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. (заочна участь)

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. (заочна участь)

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. (*заочна участь*)

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. – К. : NaUKMA, 2015. – P. 165-166. (*очна участь*)

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 internat. particip., Kyiv, 17-18 May 2016 : proceedings. – К., 2016. – P. 29. (*очна участь*)

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-химический форум, Минск, 17-19 мая 2016 г. : матер. форума. – Минск : Ковчег, 2016. – С. 105-109. (*очна участь*)

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. Volfkovich, 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. (*заочна участь*)

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. – Р. 74-79. (очна участь)

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. – Р. 91. (очна участь)

ДОДАТОК В

ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ІНТЕРХІМ"

ТДВ "ІНТЕРХІМ"

Україна, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86
тел. (048) 7772950, факс: (0482) 340803
E-mail: INFO@INTERCHEM.COM.UA



ДОВІДКА

про практичне використання результатів
дисертаційних досліджень Перлової Наталії Олександрівни

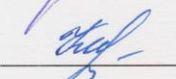
Дійсним підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Перлової Н.О. на тему: «Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами», представленої на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії), є актуальними, представляють практичний інтерес для реалізації сорбційного методу очистки технологічних розчинів та стічних вод і можуть бути використані при проектуванні очисних споруд ТДВ «ІНТЕРХІМ».

Використання результатів дисертаційної роботи Перлової Н.О. дозволить підвищити ефективність очистки технологічних розчинів та стічних вод, знизити експлуатаційні витрати на проведення очистки технологічних розчинів та стічних вод за рахунок багаторазового використання запропонованих сорбентів.


Директор з виробництва
ТДВ "ІНТЕРХІМ", к.х.н.


І.Б. Стельмах

Начальник виробничо-технічного відділу


О.О. Ковшикова

Завідуючий сектором очисних споруд


С.В. Коломієць



ДОДАТОК Г

«Затверджую»

Ректор Одеського національного
університету імені І.І. Мечникова
проф. Коваль І.М.

«06» 12 2016 р.



«Затверджую»

технічний директор ПАТ
«Гідросила МЗТГ»
Омельяненко Ю.В.

«06» 12 2016 р.



АКТ

впровадження результатів науково-дослідних та технологічних робіт
листопад 2016 р., м. Мелітополь

Даний акт складено про промислові напівзаводські випробування сорбційного вилучення йонів купруму(II), нікелю(II), феруму(III), хрому(VI) з промислових стічних вод. Випробування проводились з 7 листопада по 11 листопада 2016 р. за участю співробітників Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та Мелітопольського державного педагогічного університету. Запропонований метод був здійснений шляхом реалізації статичної одноступеневої адсорбції на установці періодичної дії з використанням волокнистих іонітів ФІБАН К-1 та А-6.

Встановлено, що катіони купруму(II), нікелю(II), феруму(III) можуть бути вилучені з промислових стічних вод волокнистим катіонітом ФІБАН К-1, а аніони хрому (VI) – волокнистим аніонітом ФІБАН А-6 більш повно і з більш високою швидкістю у порівнянні з відомим методом, що використовується на підприємстві. Показано, що використані сорбенти можуть бути регенеровані 1 М розчинами H_2SO_4 (ФІБАН К-1) чи $NaHCO_3$ (ФІБАН А-6), що дозволяє їх використовувати повторно та багаторазово, а також концентрувати розчини солей купруму(II), нікелю(II), феруму(III), хрому(VI) для подальшої переробки та утилізації. Одержані результати дозволяють повертати очищену воду в технологічний процес, зменшувати експлуатаційні витрати, полегшити роботу біологічних очисних споруд.

На основі викладеного можна рекомендувати метод сорбційного вилучення йонів купруму(II), нікелю(II), феруму(III), хрому(VI) з використанням іонітів ФІБАН з промислових стічних вод, що містять вище перераховані забруднювачі.

Від замовника

Майстер гальванічної
дільниці

Т.К. Попова

Від виконавця (ОНУ та МДПУ)

д.х.н., проф. Сазонова В.Ф.

к.х.н., доц. Хромишева О.О.

к.х.н., доц. Перлова О.В.

аспірант Перлова Н.О.

ДОДАТОК Д



про використання результатів дисертаційних досліджень
Перлової Наталії Олександрівни
„Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами”
в навчальному процесі

За підсумками виконання науково-дослідної роботи Перлової Наталії Олександрівни по темі дисертації, яка виконувалась в межах планової держбюджетної теми №240 «Розробка теоретичних основ та оптимізація колоїдно-хімічних методів концентрування токсичних та цінних компонентів розчинів» (номер держреєстрації 0112U004414), відповідно до наказу ОНУ від № 939-18 від 04.04.2012 згідно тематичного плану кафедральних науково-дослідних робіт університету впроваджено у 2016 році нову лабораторну роботу «Вилучення йонів f-елементів з водних розчинів за допомогою волокнистих іонітів ФІБАН» до затвердженого курсу «Хімія навколишнього середовища (водний басейн)» для студентів 2 курсу хімічного факультету.

Зам. декана з наукової роботи
Тимчук А.Ф. Тимчук А.Ф..

Декан хімічного факультету
Менчук В.В. Менчук В.В.

Науковий керівник д/б теми № 240
Сазонова В.Ф. Сазонова В.Ф.

Завідувач кафедри
(де впроваджені результати НДР)
Сазонова В.Ф. Сазонова В.Ф.

Науковий керівник дисертаційної роботи
Сазонова В.Ф. Сазонова В.Ф..