

УДК 544.723:546.791.6

О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, Н.А.Перлова

## РАВНОВЕСИЕ И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) ЦИРКОНИЙ-КРЕМНЕЗЕМНЫМ НАНОСОРБЕНТОМ

Изучена сорбция соединений урана (VI) из сульфатных и карбонатных растворов цирконий-кремнеземным наносорбентом. Экспериментальные изотермы сорбции описаны известными сорбционными уравнениями (Генри, Ленгмюра, Харкинса–Юра, Дубинина–Радужкевича). Рассчитаны константы этих уравнений и термодинамические характеристики процесса сорбции. Предложен механизм сорбции соединений урана (VI), подтвержденный электрофоретическими исследованиями, расчетами с использованием уравнения Дубинина–Радужкевича, результатами изучения десорбции.

**ВВЕДЕНИЕ.** По запасам урана Украина занимает шестое место в мире и первое в Европе [1]. Разведанные украинские запасы урана составляют 131 тыс. т [1, 2], причем это “бедные” руды, содержащие 1 % чистого урана (месторождения Кировоградской области), тогда как в канадских или австралийских рудах — 3–7 % чистого урана. Увеличение объемов добычи урана в Украине к 2030 году в 8 раз (с 0.8 до 6.4 тыс. т в год) [1, 2] приведет к возрастанию объема шахтных вод и сбросных растворов заводов по переработке уранового сырья [3, 4]. Поэтому актуальной является проблема разработки эффективных и доступных методов извлечения небольших количеств соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов. Ее решение позволит, с одной стороны, предотвратить выброс в открытые водоемы токсичных соединений урана [5, 6], а с другой — рекуперировать уран, находящийся в шахтных водах и сбросных растворах. Особого внимания в этом отношении заслуживает сорбционный метод.

Исследования последних лет [7–18] в области сорбции урана из водных сред посвящены, в основном, получению новых сорбентов и изучению их сорбционной активности при извлечении соединений урана (VI) из идеальных растворов [7–12], сточных [13, 14] и грунтовых [15] вод, жидких радиоактивных отходов [15, 16]. Работы по изучению равновесия и термодинамики [9–11, 17] сорбции урана (VI) немногочисленны. Описание изотерм сорбции ограничивается применением сорбционных уравнений Ленгмюра [9–11, 17], Фрейндлиха [9, 10], что снижает возможность установления механизма сорбции.

Цель данной работы — изучение равновесия и механизма сорбции соединений урана (VI), присутствующих в разбавленных сульфатных и карбонатных растворах, цирконий-кремнеземным наносорбентом.

Сорбатами были присутствующие в  $(0.1–2.0) \cdot 10^{-4}$  М сульфатных и карбонатных растворах ионы уранила, его сульфатные, карбонатные и гидроксокомплексы. Концентрация сульфат- и карбонат-ионов составляла  $0.02$  моль/дм<sup>3</sup>. При выборе объектов исследования исходили из того, что с подобными системами часто приходится сталкиваться в практике очистки технологических растворов и сточных вод предприятий уранодобывающей промышленности [3, 4, 19] после сернокислотного или содового выщелачивания урановых руд.

Для приготовления растворов использовали химически чистые реактивы —  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2SO_4$  и  $NaHCO_3$ . Опыты проводили при естественных значениях pH — 2 (сульфатные растворы), 8 (карбонатные растворы) и ранее определенных [20] оптимальных для сорбции значениях pH — 7 (сульфатные растворы) и 4 (первоначально карбонатные растворы). При естественных значениях pH уран (VI) находился [21] в сульфатных растворах в виде смеси сульфатных комплексов уранила  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$  (6.5 %),  $[UO_2(SO_4)]$  (46.3 %) и уранил-ионов (46.3 %), а в карбонатных — в смеси карбонатных комплексов уранила  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  (87 %) и  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  (13 %). В растворах с оптимальными значениями pH уран (VI) содержался в сульфатных растворах преимущественно в виде смеси нейтральных и катионных гидроксокомплексов уранила

© О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, Н.А.Перлова, 2014

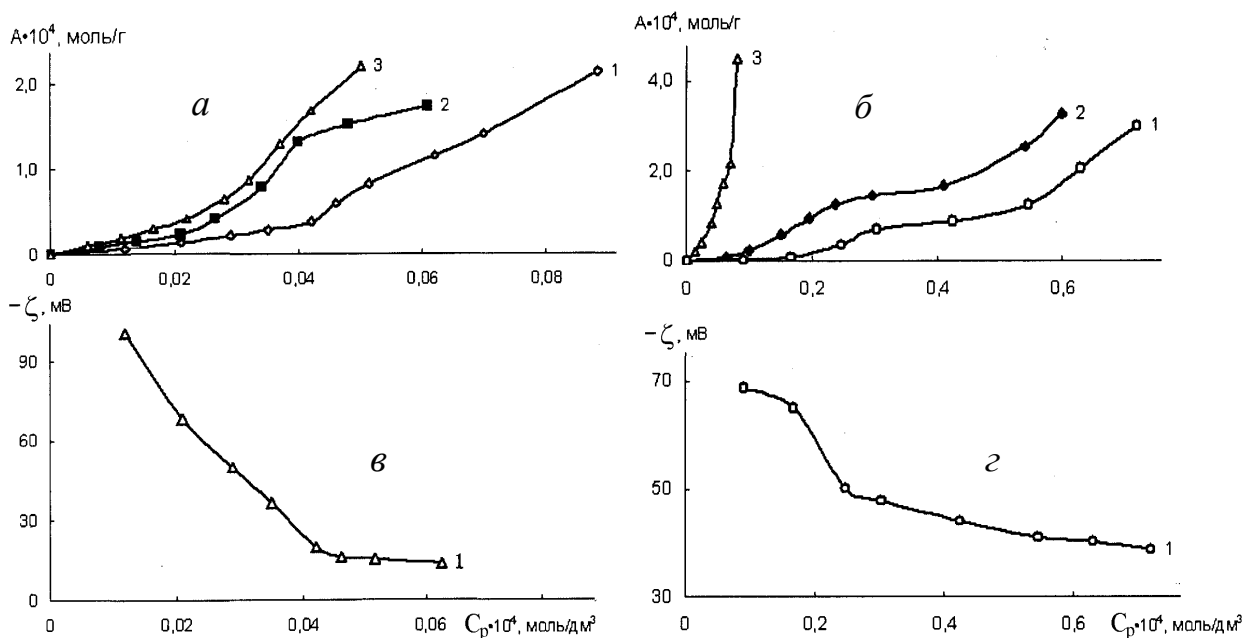


Рис. 1. Изотермы сорбции соединений урана (VI) из его первоначально карбонатных с pH 4 (а) и сульфатных растворов с pH 7 (б); зависимость электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц сорбента после сорбции соединений урана (VI) от равновесной концентрации ( $C_p$ ) сорбата (в, г).  $T, K$ : 293 (1), 303 (2), 313 (3).

$UO_2(OH)_2$  (86.3%),  $UO_2OH^+$  (13.7%), а в первоначально карбонатных растворах — уранил-иона  $UO_2^{2+}$  (99 %) и его гидроксокомплекса  $UO_2OH^+$  (1 %) [21].

В качестве сорбента применяли опытный образец цирконий-кремнеземного наносорбента, синтезированный по методике [22], с удельной поверхностью  $1020 \text{ м}^2/\text{г}$ , имеющий в своем составе 29 % оксида циркония [23]. Область значений pH, соответствующая изоэлектрическому состоянию поверхности сорбентов, лежала в пределах 3.0–3.5 [20].

Опыты по сорбции соединений урана (VI) исследуемым сорбентом проводили в режиме покоя при температурах  $20 \pm 2$ ,  $30 \pm 2$  и  $40 \pm 2$  °C в течение 3–7 ч (время установления сорбционного равновесия определено ранее [24]): в стеклянную колбу емкостью  $100 \text{ см}^3$  с 0.03 г сорбента заливали  $75 \text{ см}^3$  исследуемого раствора, закрывали притертой пробкой и помещали в термостат. После сорбции соединений урана (VI) фазы разделяли ультрафильтрацией с помощью пергаментного ультрафильтра, предварительно замоченного в дистиллированной воде в течение 40 мин — времени, оптимального для его эффективной работы. Ультрафильтрат анализировали на содержание урана (VI) фотометрически (КФК-

2МП) по стандартной методике [25] с использованием в качестве реагента арсеназо III при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 1 см.

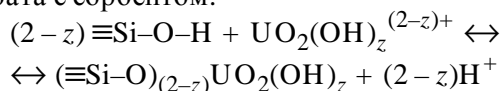
Для проведения опытов по десорбции применяли образцы сорбента после сорбции соединений урана (VI), высушенные на воздухе до постоянной массы. Образцы ( $0.03 \text{ г}$ ) помещали в стеклянную колбу емкостью  $100 \text{ см}^3$ , заливали дистиллированной водой ( $75 \text{ см}^3$ ) с естественными или оптимальными значениями pH, закрывали притертой пробкой и оставляли в покое при температуре  $20$  °C на 6 ч.

После сорбции соединений урана (VI) определяли электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) частиц сорбента микроэлектрофоретически [26] и удельную электрическую проводимость его суспензий кондуктометрически (Эконикс Эксперт 002). pH растворов измеряли с помощью универсального иономеров ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для изменения pH использовали 0.1 М растворы KOH (сульфатные растворы урана VI) и HCl (карбонатные растворы урана VI).

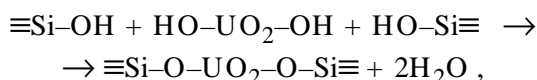
Исследования показали, что сорбция соединений урана (VI) из растворов с оптимальными pH (рис. 1) описывается изотермами, прямоли-

нейными на начальном участке, причем протяженность этого участка уменьшается с ростом температуры. При дальнейшем увеличении равновесной концентрации сорбата величина сорбции резко возрастает. На наш взгляд, это обусловлено образованием новых сорбционных центров на поверхности сорбента и, как следствие, с изменением состояния сорбата в поверхностном слое (например, в результате поверхностного полимерного гидролиза уранил-ионов [27]).

Частицы сорбента после сорбции соединений урана (VI) из растворов с оптимальными pH заряжены отрицательно (рис. 1,2). Электрокинетический потенциал частиц сорбента после сорбции соединений урана (VI) при увеличении равновесной концентрации урана (VI) сначала резко уменьшается, что соответствует начальным прямолинейным участкам на изотермах сорбции, после чего при дальнейшем росте равновесной концентрации урана (VI) практически не изменяется. Последнее соответствует резкому возрастанию величины сорбции. Полученные данные позволяют предположить, что на первоначальном участке сорбируются одиночные молекулы и ионы сорбата за счет электростатического взаимодействия сорбата с сорбентом. При равновесной концентрации урана (VI), большей  $0.3 \cdot 10^{-4}$  (сульфатные растворы) и  $0.042 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (первоначально карбонатные растворы), вероятно, происходит ионообменное взаимодействие [28] сорбата с сорбентом:



и сополимеризация сорбата и сорбента [28]:



что приводит к резкому возрастанию величины сорбции при практически постоянном значении электрокинетического потенциала частиц сорбента после сорбции соединений урана (VI).

Изотермы сорбции соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями pH (рис. 2) можно отнести к изотермам L-типа по классификации Джайлса [29]. В этом случае силы взаимодействия между сорбатом и сорбентом больше сил взаимодействия частиц сорбата между собой. При сорбции соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями pH

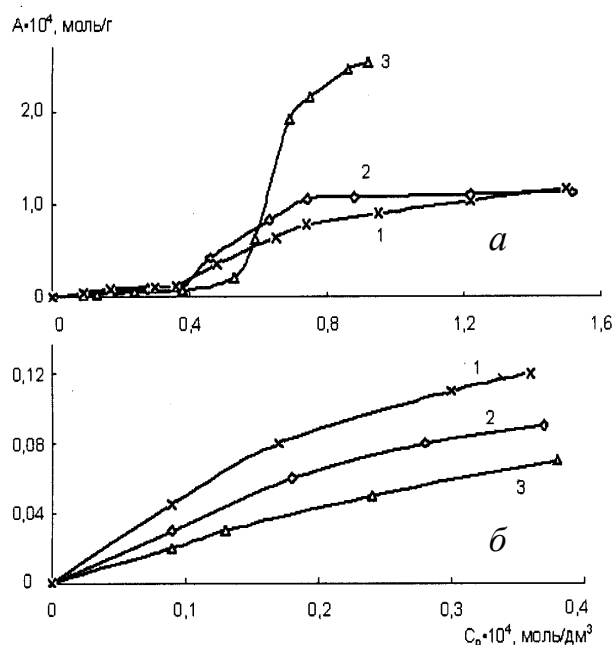


Рис. 2. Изотермы сорбции соединений урана (VI) из его сульфатных растворов с pH 2 (а); начальные участки изотерм (б). Т, К: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

изотермы имеют ступенчатый вид, что, возможно, свидетельствует об изменении ориентации сорбата в поверхностном слое [29].

При увеличении температуры сорбция соединений урана (VI) из сульфатных и карбонатных растворов с оптимальными значениями pH возрастает (рис. 1), а из карбонатных растворов с естественным значением pH 8 — снижается (рис. 2). Это говорит о различном характере сорбции — в первом случае преимущественно химическом, а во втором — в основном физическом. С возрастанием температуры сорбция соединений урана (VI) из сульфатных растворов с естественным значением pH 2 при малых равновесных концентрациях сорбата снижается (рис. 3,б), а при более высоких — возрастает (рис. 3,а), что, по-видимому, связано с изменением характера и механизма сорбции сульфатных комплексов уранила при изменении равновесной концентрации сорбата.

С целью получения количественных характеристик сорбционного взаимодействия соединений урана (VI) с цирконий-кремнеземным сорбентом мы попытались к экспериментально полученным изотермам сорбции применить некоторые известные сорбционные уравнения (Генри,

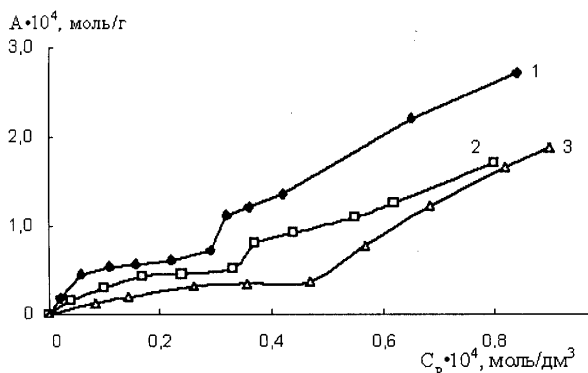


Рис. 3. Изотермы сорбции соединений урана (VI) из его карбонатных растворов с рН 8.  $T$ , К: 293 (1), 303 (2), 313 (3).

Ленгмюра, Харкинса–Юра, Дубинина–Радушкевича). Соответствие того или иного уравнения сорбции характеру экспериментальной зависимости проверяли с помощью линейных форм уравнений:

– Генри:  $A = K_G \cdot C_p$ ,

где  $K_G$  – константа Генри,  $\text{дм}^3/\text{г}$ ;  $C_p$  – равновесная концентрация сорбата в растворе,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ;  $A$  – удельная адсорбция,  $\text{моль}/\text{г}$ ;

– Ленгмюра:  $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}$ ,

где  $A_\infty$  – предельная адсорбция,  $\text{моль}/\text{г}$ ;  $K$  – константа адсорбционного равновесия,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ;

– Харкинса–Юра:  $\ln C_p = K_1 - K_2/A^2$ ,

где  $K_1$  – константа интегрирования;  $K_2 = \beta \cdot S^2 / (2RT)$  – константа агрегатного состояния поверхностного слоя сорбата [30];  $\beta$  – величина, обратная коэффициенту сжимаемости пленки сорбата;  $S$  – удельная поверхность сорбента,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;

– Дубинина–Радушкевича [31]:  $\ln A = \ln A_\infty - \epsilon^2/E^2$ ,

где  $E$  – характеристическая энергия сорбции,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;  $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_p)$  – сорбционный потенциал, или потенциал Поляни.

С учетом выражения для сорбционного потенциала уравнение Дубинина–Радушкевича в линейной форме имеет вид:

$$\ln A = \ln A_\infty - \frac{R^2 T^2}{E^2} [\ln(1 + 1/C_p)]^2.$$

Уравнение Дубинина–Радушкевича более общее, чем уравнение Ленгмюра, так как в нем не учитывается условие однородности поверхнос-

ти сорбата и постоянство сорбционного потенциала [31, 32]. Для расчета характеристической энергии сорбции строили график в координатах  $\ln A = f[\ln(1 + 1/C_p)]^2$ , определяли тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, который равнялся  $-(R^2 T^2)/E^2$ , и рассчитывали величину  $E$ .

Установлено, что изотермы сорбции урана из карбонатных растворов с рН 8 и из сульфатных растворов с рН 2 на начальных участках хорошо описываются уравнением Ленгмюра, а для описания изотерм сорбции урана из растворов с рН 4 (исходные карбонатные растворы) и рН 7 (сульфатные растворы) оно не применимо, так как отрезок, отсекаемый на оси ординат, отрицательный, что противоречит его физическому смыслу.

В табл. 1–4 приведены численные значения констант уравнений Генри, Ленгмюра, Харкинса–Юра, Дубинина–Радушкевича, рассчитанные с помощью соответствующих уравнений, а в табл. 2 – термодинамические характеристики сорбции (величины свободной энергии  $\Delta G_{\text{сорб}}^0$ , энтальпии  $\Delta H_{\text{сорб}}^0$  и энтропии  $\Delta S_{\text{сорб}}^0$  сорбции), рассчитанные по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{сорб}}^0 &= -RT \ln K; \\ \ln K &= -\frac{\Delta H_{\text{сорб}}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}; \\ \Delta S_{\text{сорб}}^0 &= \frac{\Delta H_{\text{сорб}}^0 - \Delta G_{\text{сорб}}^0}{T}. \end{aligned}$$

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показал, что значения констант Генри для сорбции соединений урана (VI) из растворов с оптимальными значениями рН значительно выше, чем для сорбции соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями рН.

Величины констант сорбционного равновесия  $K$ , характеризующие способность сорбата концентрироваться сорбентом, уменьшаются при увеличении температуры, что указывает на экзотермичность процесса сорбции (табл. 2) и, следовательно, на ее преимущественно физический характер при сорбции соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями рН. Значения величины  $\Delta G_{\text{сорб}}^0$ , являющейся мерой сродства сорбата к сорбенту, достаточно велики ( $-22.76$  –  $-28.42$   $\text{кДж}/\text{моль}$ ), что свидетельствует о заметном сродстве соединений урана (VI) к изучаемому сорбенту. Сорбция соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями рН сопро-

вождается увеличением упорядоченности системы ( $\Delta S_{\text{сорб}}^0 < 0$ ).

При использовании уравнения Харкинса–Юра прямолинейная зависимость в координа-

Т а б л и ц а 1

**Результаты обработки экспериментальных изотерм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом (уравнение Генри)**

T, K	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	$K_T$ , дм <sup>3</sup> /г
Сульфатные растворы, pH 2			
293	0–0.170	0.998	0.47
303	0–0.180	0.999	0.33
313	0–0.240	0.996	0.21
Сульфатные растворы, pH 7			
292	0–0.091	1.0	0.22
303	0–0.064	1.0	1.31
313	0–0.014	1.0	1.43
Карбонатные растворы, pH 8			
293	0–0.058	0.998	7.70
303	0–0.170	0.983	2.11
313	0–0.260	0.975	1.22
Первоначально карбонатные растворы, pH 4			
293	0–0.040	0.979	9.20
303	0–0.027	0.966	15.38
313	0–0.022	0.999	18.87

П р и м е ч а н и е.  $\Delta C_p$  — интервал равновесных концентраций сорбата, в пределах которого выполняется сорбционное уравнение;  $R^2$  — коэффициент линейной корреляции.

Т а б л и ц а 2

**Результаты обработки экспериментальных изотерм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом (уравнение Ленгмюра) и термодинамические характеристики процесса сорбции**

T, K	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	$A_\infty \cdot 10^4$ , моль/г	$K \cdot 10^{-4}$ , дм <sup>3</sup> /моль	$-\Delta G_{\text{сорб}}^0$	$-\Delta H_{\text{сорб}}^0$	$-\Delta S_{\text{сорб}}^0$
					кДж/моль		Дж/(моль·К)
Сульфатные растворы, pH 2							
293	0–0.358	0.994	0.30	2.01	24.14	44.33	68.90
303	0–0.370	0.992	0.34	1.09	23.42	”	69.02
313	0–0.381	0.994	0.38	0.63	22.76	”	68.90
Карбонатные растворы, pH 8							
293	0–0.290	0.981	0.95	11.70	28.42	67.84	134.54
303	0–0.330	0.998	0.83	5.58	27.53	”	133.03
313	0–0.468	0.992	0.85	1.96	25.72	”	134.58

тах  $\ln C_p = f(1/A^2)$  наблюдается на двух участках изотерм — в области малых и больших равновесных концентраций сорбата. Каждому прямолинейному участку соответствует определенное значение константы  $K_2$  ( $K_2'$  и  $K_2''$ ) (табл. 3). На наш взгляд, это можно объяснить, если учесть физический смысл константы  $K_2$  [30] и предположить, что два значения  $K_2$  в пределах одной изотермы свидетельствуют об изменении состояния поверхностного слоя сорбата.

Расчеты с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича показали, что данная модель сорбции лучше других применима для описания экспериментальных изотерм сорбции соединений урана (VI) из растворов как с оптимальными, так и с естественными значениями pH. Полученные численные значения характеристической энергии сорбции (табл. 4) лежат в пределах 8–16 кДж/моль, что говорит об ионообменном механизме сорбции [33].

Поскольку уравнение Ленгмюра неприменимо для описания изотерм сорбции соединений урана (VI) из его карбонатных и сульфатных растворов с оптимальными значениями pH, термодинамические характеристики сорбции в этих системах рассчитать не удалось. Поэтому для подтверждения предложенного выше характера сорбции была изучена десорбция соединений урана (VI) дистиллированной водой после его сорбции исследуемым сорбентом из карбонатных и сульфатных растворов с оптимальными и естественными значениями pH. Результаты опытов по десорбции показали, что десорбция соединений урана (VI) из растворов с оптимальными значениями pH незначительна (степень десорбции составила 8–15 %). Напротив, десорбция соединений урана (VI) после его сорбции из растворов с естественными значениями pH намного выше (75–88 %). Следовательно, сорбция соединений урана (VI) носит смешанный характер, то есть из растворов с оптимальными значениями pH он преимущественно химический, а из растворов с естественными значениями pH — физический.

Комплекс проведенных исследований позволил установить следующий механизм сорбции соединений урана (VI) из карбонатных и сульфатных растворов. Сорбция соединений урана (VI) из растворов с оптимальными значениями pH носит смешанный (преимущественно хими-

ческий) характер и осуществляется в результате, во-первых, протекания химических реакций — ионного обмена катионов  $UO_3^{2+}$  и  $UO_2OH^+$  с атомами водорода силанольных групп сорбента, а также сополимеризации гидроксокомплексов уранила с силанольными группами сорбента, что подтверждено электрофоретическими исследованиями, характером влияния температуры на сорбцию соединений урана (VI), изучением десорбции, результатами расчетов по уравнению Дубинина–Радушкевича (при равновесных концентрациях сорбата, больших  $0.042 \cdot 10^{-4}$  (карбонатные растворы) и  $0.3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> при 293 К (сульфатные растворы)); а, во-вторых, вследствие электростатического взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента, что подтверждено электрофоретическими исследованиями (при равновесных концентрациях сорбата, меньших указанных выше).

Сорбция соединений урана (VI) из растворов с естественными значениями pH носит смешанный (преимущественно физический) характер, что доказано экспериментально влиянием температуры на сорбцию соединений урана (VI), термодинамическими расчетами с использованием уравнения Ленгмюра, изучением десорбции. Сорбция происходит благодаря ионообменному взаимодействию сорбента и сорбата, что подтверждено результатами расчетов по уравнению Дубинина–Радушкевича, и действию сил Ван-дер-Ваальса.

Т а б л и ц а 3

Результаты обработки экспериментальных изотерм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом (уравнение Харкинса–Юра)

T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	$K_2 \cdot 10^8$ , моль <sup>2</sup> /г <sup>2</sup>	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	$K_2 \cdot 10^8$ , моль <sup>2</sup> /г <sup>2</sup>
Сульфатные растворы, pH 2						
293	0.17–0.74	0.947	0.009	0.74–1.50	0.985	0.77
303	0.18–0.46	0.950	0.004	0.46–0.74	0.946	0.90
313	0.13–0.69	0.926	0.001	0.69–0.92	0.952	2.42
Сульфатные растворы, pH 7						
293	0.17–0.30	0.907	0.003	0.30–0.72	0.993	0.42
303	0.06–0.15	0.846	0.005	0.20–0.60	0.893	1.00
313	0.02–0.05	0.981	0.130	0.05–0.08	0.987	0.94
Карбонатные растворы, pH 8						
293	0.06–0.29	0.973	0.61	0.32–0.84	0.977	1.00
303	0.10–0.37	0.924	0.10	0.37–0.8	0.985	0.60
313	0.14–0.68	0.907	0.06	0.68–0.90	0.981	0.70
Первоначально карбонатные растворы, pH 4						
293	0.02–0.05	0.941	0.01	0.06–0.07	0.882	0.20
303	0.01–0.04	0.919	0.02	0.04–0.06	0.962	2.00
313	0.01–0.03	0.928	0.03	0.03–0.04	0.942	0.20

Т а б л и ц а 4

Результаты обработки экспериментальных изотерм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом (уравнение Дубинина–Радушкевича)

T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	E, кДж/моль	T, К	$\Delta C_p \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$R^2$	E, кДж/моль
Сульфатные растворы, pH 2				Карбонатные растворы, pH 8			
293	0.09–1.50	0.927	9.58	293	0.02–0.84	0.906	14.02
303	0.09–1.52	0.884	9.13	303	0.04–0.80	0.906	14.02
313	0.09–0.92	0.852	7.95	313	0.08–0.90	0.943	11.04
Сульфатные растворы, pH 7				Первоначально карбонатные растворы, pH 4			
292	0.09–0.72	0.975	7.27	293	0.01–0.09	0.972	8.98
303	0.06–0.29	0.987	8.57	303	0.01–0.06	0.959	9.91
313	0.02–0.07	0.995	10.38	313	0.01–0.05	0.959	10.97

П р и м е ч а н и е.  $\Delta C_p$  — интервал равновесных концентраций сорбата, в пределах которого выполняется сорбционное уравнение;  $R^2$  — коэффициент линейной корреляции.

Авторы выражают благодарность сотруднику Института физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины Н.А.Ярошенко за предоставление цирконий-кремнеземного сорбента для исследований.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено сорбцію сполук урану (VI) із сульфатних і карбонатних розчинів цирконій-кремнеземним наносорбентом. Експериментальні ізотерми сорбції описано відомими сорбційними рівняннями (Генрі, Ленгмюра, Харкінса–Юра, Дубініна–Радушкевича). Розраховано константи цих рівнянь, а також термодинамічні характеристики процесу сорбції. Запропоновано механізм сорбції сполук урану (VI), який підтверджено електрофоретичними дослідженнями, розрахунками з використанням рівняння Дубініна–Радушкевича, результатами вивчення десорбції.

**SUMMARY.** Sorption of uranium (VI) compounds from sulfate and carbonate solutions with zirconium-silica nanosorbent has been studied. The experimental sorption isotherms were described by some known sorption equations (Henry, Langmuir, Harkins–Jura, Dubinin–Radushkevich). The constants of these equations and thermodynamic characteristics of the sorption process were calculated. Mechanism of the uranium (VI) compounds sorption has been offered. It was confirmed by electrophoretic studies, calculations with the Dubinin–Radushkevich equation, the results of desorption study.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарицкий П.В. // Условия рудообразования. Науч. изд. -Миасс : Ин-т Мин. Уро РАН, 2006. -С. 243—245.
2. Бабак М.И. // Атомна енергетика та промисловість України. -1999. -№ 2. -С. 11—14.
3. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Под ред. Д.И.Скороварова. -М.: Атомиздат, 1979.
4. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.Н. Технология редких металлов в ядерной технике. -М.: Атомиздат, 1974.
5. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.Ю., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии -Киев : Наук. думка, 1987.
6. Бандман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: Справочник / Под ред. В.А.Филова. -Л.: Химия, 1988.
7. Псарева Т.С., Закутевский О.И., Стрелко В.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 12. -С. 130—135.
8. Рачкова Н.Г., Таскаев А.И. // Радиохимия. -2011. -53, вып.3. -С. 267—274.

9. Nilchi A., Shariati D.T., Rasouli G.S. // Desalination. -2013. -321. -P. 67—71.
10. Rumping Han, Weihua Zou, Yi Wang, Lu Zhu // J. Environmental Radioactivity. -2007. -93. -P. 127—143.
11. Turanov AN., Karandashev V.K., Masalov V.M. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2013. -405. -P. 183—188.
12. Стрелко В.В., Псарева Т.С., Закутевский О.И. и др. // Доп. НАН України. -2005. -№ 7. -С. 142—147.
13. Пишико Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. // Радиохимия. -2011. -53, вып. 3. -С. 257—262.
14. Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю., Павленко В.М. и др. // Химия и технол. воды. -2001. -23, № 4. -С. 410—418.
15. Руденко Л.И., Ральчук И.А., Хан В.Е. // Экологической и ресурсосбережение. -2006. -№ 5. -С. 57—60.
16. Закутевский А.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В. и др. // Химия, физика и технология поверхности. -2012. -3, № 2. -С. 199—204.
17. Пишико Г.Н., Кобец С.А., Боголепов А.А., Гончарук В.В. // Химия и технол. воды. -2010. -32, № 1. -С. 20—29.
18. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др. // Радиохимия. -2012. -54, вып.1. -С. 71—74.
19. Громов В.В. Введение в химическую технологию урана. -М.: Атомиздат, 1978.
20. Ярошенко Н.А., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А. // Журн. прикл. химии. -2012. -85, № 6. -С. 856—862.
21. Перлова О.В., Ширикалова А.А. // Химия и технол. воды. -2008. -30, № 3. -С. 385—400.
22. Ярошенко Н.А., Ильин В.Г. // Журн. прикл. химии. -2004. -77, № 11. -С. 1787—1794.
23. Трофименко С.И., Цыба Н.Н., Ярошенко Н.А. // Харьков. нанотехн. ассамблея. -Харьков, 26–30 мая, 2008. -С. 130.
24. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Ярошенко Н.А. // Журн. физ. химии. -2014. -88, № 6. -С. 1014—1019.
25. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. Уран и методы его определения. -М.: Атомиздат, 1964.
26. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского. -М.: Химия, 1986.
27. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых элементов. -М.: Изд-во АН СССР, 1960.
28. Безбородов А.А., Кобылянская А.Г., Жоров В.А. // Журн. физ. химии. -1976. -50, № 4. -С. 1002—1004.
29. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера: Пер. с англ. Б.Н.Тарасевича. -М.: Мир, 1986.
30. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
31. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1989.
32. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1984.
33. Riemann W., Walton H. Ion Exchange in Analytical Chemistry. -Oxford: Pergamon Press, 1970.