

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Факультет хімії та фармації

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Вилучення сполук урану (VI) сорбентами на основі оксидів багатовалентних металів і вуглецевих наноматеріалів»**

«Removal of uranium (VI) compounds from solutions by sorbents based on multi-metals oxides and carbon nanomaterials»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальність 102 Хімія

Іванова Інна Сергіївна

Керівник: к. х. н., доц. Перлова О. В. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Кіосе Т. О.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 6 від 19 грудня 2019 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №__
протокол № ____ від «____» _____ 2019 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри

_____ д. х. н., проф. Стрельцова О.О.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О.М.
(підпис)

Одеса – 2019

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І Мечникова і присвячена дослідженню закономірностей сорбції урану (VI) новими неорганічними сорбентами на основі сполук цирконію та наночастинок графен оксиду з водних та модельних розчинів. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за держбюджетною темою №170 «Розробка принципів керування процесами вилучення цінних компонентів та екотоксикантів з розчинів» (наказ ОНУ № 1473-18 від 22.06.2017, номер держреєстрації 01127U003787).

Мета роботи – визначити можливість використання нових сорбційних матеріалів на основі оксидів багатовалентних металів (на прикладі гідратованого діоксиду цирконію порівняно з гідрофосфатом цирконію) і вуглецевих наноматеріалів для вилучення сполук урану (VI) з модельних водних розчинів.

В роботі показано, що додавання ГО до неорганічної матриці істотно впливає на колоїдно-хімічні характеристики сорбентів порівняно з неорганічними матрицями, сприяє ефективності та швидкості сорбції урану при використанні ГФЦ і перешкоджає ним при використанні ГДЦ. При цьому зменшується оптимальна витрата сорбентів та уявна енергія активації процесу (ГДЦ-ГО, ГФЦ-ГО), розширюються межі рН розчинів та вихідних концентрацій урану (ГФЦ-ГО). Проведено моделювання кінетики та ізотерм сорбції. Встановлено, що найповніше (більш ніж на 90%) та найшвидше регенеруються сорбенти, що містять ГФЦ (ГФЦ, КС-ГФЦ, ГФЦ-ГО).

Можлива галузь використання: очистка природних вод та стічних вод підприємств, які перероблюють сировину, що містить сполуки урану (VI).

Ключові слова: сорбція, уран (VI), наноматеріали, оксид графену, регенерація сорбентів.

Дипломна робота викладена на 72 стор. Друкованого тексту, містить 17 рис., 18 табл., 132 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Поняття про наноматеріали. Класифікація наноматеріалів	6
1.2. Вуглецеві наноматеріали	9
1.3. Відомості про сорбцію сполук урану сорбентами на основі оксиду графену	11
1.4. Токсична дія урану та його сполук на живі організми	15
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	18
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	23
3.1. Характеристика сорбентів	23
3.2. Сорбція сполук урану сорбентами на основі сполук цирконію та графен оксиду	26
3.2.1. Вплив витрати сорбентів	26
3.2.2. Вплив рН розчинів	27
3.2.3. Вплив вихідної концентрації урану (VI) в розчинах	28
3.3. Кінетика сорбції	29
3.3.1. Вплив вихідної концентрації урану та температури на кінетику сорбції	30
3.3.2. Вплив рН та природи сорбенту на кінетику сорбції	34
3.4. Вивчення сорбції урану у рівноважних умовах	42
3.5. Сорбція урану з модельних розчинів, імітуючих воду хвостосховища	46
3.6. Десорбція урану та регенерація сорбентів	48
ВИСНОВКИ	55
ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ.....	57
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	59
ДОДАТКИ	73

ВСТУП

Сполуки урану (VI), які можуть потрапляти у відкриті водойми внаслідок функціонування підприємств атомної енергетики, заводів з видобутку та переробки уранових руд, представляють серйозну загрозу для навколишнього середовища. Згідно з літературними даними [1-3], вміст природного урану в воді не має перевищувати 40 мкг/дм³ (ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання») або, навіть, 15 мкг/дм³ (ВООЗ).

Актуальною задачею є пошук ефективних методів та сучасних матеріалів для вибіркового вилучення сполук урану зі складних сумішей, зокрема, природних та стічних вод. Особливої уваги в цьому відношенні заслуговує сорбційний метод завдяки своїй простоті, економічності та високій ефективності при вилученні цінних і токсичних компонентів з розбавлених розчинів.

Неорганічні іоніти, такі як гідратовані оксиди або гідрофосфати полівалентних металів, є перспективними матеріалами для сорбції урану (VI), оскільки вони стійкі до радіації. Раніше [4-7] співробітниками кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова було досліджено можливість використання неорганічних сорбційних матеріалів на основі сполук багатовалентних металів, зокрема, цирконію [4-6] та титану [7] для вилучення сполук урану з його модельних розчинів. Однак необхідним є вдосконалення складу і структури сорбентів для поліпшення їх функціональних властивостей, підвищення селективності, полегшення регенерації. Графен оксид (ГО) може бути рекомендований в якості модифікатора неорганічних матеріалів для поліпшення їх сорбційних властивостей, так як він характеризується високою сорбційною здатністю, викликаної розвиненою поверхнею, де розташовані карбоксильні і фенольні функціональні групи.

Мета роботи – визначити можливість використання нових сорбційних матеріалів на основі оксидів багатовалентних металів (на прикладі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) порівняно з гідрофосфатом цирконію (ГФЦ)) і вуглецевих наноматеріалів (ГО) для вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів.

Для досягнення поставленої мети слід було вирішити наступні завдання:

- 1) вивчити деякі колоїдно-хімічні властивості досліджуваних сорбентів (дисперсність, точку нульового заряду (ТНЗ);
- 2) вивчити вплив природи сорбенту, рН розчинів, вихідної концентрації урану та температури на ступінь та швидкість сорбції урану,
- 3) проаналізувати кінетичні залежності, застосовуючи рівняння формальної кінетики, дифузійні моделі та кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків;
- 4) проаналізувати ізоТЕРМИ сорбції урану (VI) з використанням сорбційних рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича;
- 5) встановити можливість вилучення урану з модельних розчинів, які імітували склад води уранових хвостосховищ;
- 6) встановити закономірності десорбції урану та регенерації сорбентів, що містять ГДЦ та ГФЦ.

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

Предмет дослідження: колоїдно-хімічні закономірності сорбційного вилучення сполук урану (VI) з модельних розчинів неорганічними сорбентами ГДЦ та ГФЦ, модифікованих оксидом графену.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що сорбційні наноматеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію або гідрофосфату цирконію і графен оксиду можуть бути використані для ефективного вилучення сполук урану (VI) з розбавлених водних розчинів, в тому числі таких, що імітують воду уранових хвостосховищ.

2. Показано, що додавання ГО до неорганічної матриці істотно впливає на адсорбційно-структурні та колоїдно-хімічні характеристики сорбентів порівняно з неорганічними матрицями – зменшує розмір частинок сорбентів, зміщує $pH_{ТНЗ}$, змінює питому поверхню, об'єм мікро- та макропор.

3. Знайдено, що наявність ГО у складі сорбентів сприяє ефективності вилучення та швидкості сорбції урану при використанні ГФЦ і перешкоджає ним при використанні ГДЦ.

4. Встановлено, що додавання ГО до неорганічних матриць зменшує оптимальну витрату сорбентів (на $0,5 \text{ г/дм}^3$) та уявну енергію активації процесу (ГДЦ-ГО, ГФЦ-ГО), розширює межі рН розчинів та вихідних концентрацій урану (ГФЦ-ГО).

5. Показано, що з позиції формальної кінетики сорбція урану на ГДЦ і ГФЦ перебігає за кінетичним рівнянням, порядок якого за ураном близький до другого, а на ГДЦ-ГО і ГФЦ-ГО - до 1,5 (рН 4) і до 1 (рН 7).

6. Знайдено, що значення уявної енергії активації сорбції урану досліджуваними сорбентами з розчинів з рН 4 лежать в межах $25,4 - 79,5 \text{ кДж/моль}$; сорбція урану досліджуваними сорбентами протікає в перехідній області з перевагою кінетичних процесів (ГДЦ) та з перевагою дифузійних процесів (ГФЦ-ГО).

7. Моделювання кінетики сорбції урану досліджуваними сорбентами з використанням дифузійних моделей та кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядків показало, що максимальна швидкість вилучення урану має місце у тих випадках, коли вона лімітується внутрішньої дифузії (тобто протікає з високою швидкістю зовнішньої

дифузії) та підпорядковується кінетичній моделі псевдодругого порядку (ГФЦ-ГО, ГДЦ).

8. Встановлено, що ізотерми сорбції урану з розчинів з рН 4 і рН 7 сорбентами, що містять сполуки цирконію та ГО, описуються моделями Ленгмюра, Фрейндліха (рН 4) і Дубініна-Радушкевича (рН 4, рН 7). Чисельні значення констант цих моделей, а також зміни вільної енергії Гіббса сорбції свідчать про високу спорідненість сполук урану до досліджених сорбентів, свідчать про самодовільне протікання сорбційного процесу та вказують на іонообмінний механізм сорбції урану з певним внеском хемосорбції.

9. Показано, що уран можна вилучити з модельних розчинів, які імітують підземні води в районі уранового хвостосховища поблизу м. Жовті води практично повністю при використанні ГФЦ і ГФЦ-ГО, проводячи сорбцію в статичному режимі протягом 100 годин.

10. Встановлено, що найповніше (більш ніж на 90%) регенеруються сорбенти, що містять ГФЦ (ГФЦ, КС-ГФЦ, ГФЦ-ГО). Сорбенти, що містять ГДЦ, можливо регенерувати на 70 (ГДЦ-ГО), 80 (ГДЦ) та 85% (АС-ГДЦ).

11. Результати роботи опубліковано у вигляді статті у фаховому виданні, що входить до бази даних Скопус, статей та тез доповідей у збірках матеріалів міжнародних та Українських наукових конференцій та семінарів.

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Перлова О.В. Неорганічні та полімерні модифіковані сорбенти: вилучення урану (VI) з водних розчинів та регенерація / О.В. Перлова, Ю.С. Дзязько, І.С. Іванова, О.О. Маліновська, О.В. Пальчик // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. -№ 6. – С. 125-132.
2. Perlova O.V. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water / O.V. Perlova, Yu.S. Dzyazko, A.V. Palchik, I.S. Ivanova [et. al.] // Applied Nanoscience. – 2019. (in press)
3. Perlova O.V. Polymer-inorganic cation-exchanger containing zirconium hydrophosphate. Regeneration of uranium-loaded form / O.V. Perlova, Yu.S. Dzyazko, N.O. Perlova, I.S. Ivanova, A.V. Palchik // Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» : зб. статей. – Київ, – 2018. - Р. 51-55.
4. Perlova O. Adsorption of U (VI) complexes on anion-exchange resins modified by hydrated zirconium oxide / O. Perlova, Yu. Dzyazko, I. Halutska, I. Ivanova, A. Palchick // III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption processes and technologies”, Kyiv, December 12-14, 2017. – Kyiv: NaUKMA, – 2017. – Р. 204-205.
5. Перлова О.В. Сорбенти на основі сполук цирконію та вуглецевих наноматеріалів для вилучення урану (VI) з водних розчинів / О. В. Перлова, Ю.С. Дзязько, І.С. Іванова, І.С. Мартовий, О.В. Пальчик // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» Матеріали конференції. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2019. - С. 221-222.
6. Перлова О. В. Кінетика сорбції урана (VI) з водних розчинів нанокompозитами на основі сполук цирконію та окисненого графену / О.В. Перлова, Ю.С. Дзязько., І.С. Іванова, В.М., Огенко, І.С. Мартовий// IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием), Иваново-Суздаль: Материалы конференции.– ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т.

ИВАНОВО. – 2019. - С.129-132.

7. Perlova O.V. Composites containing graphene nanoparticles for removal of U(VI) compounds from water/ O.V. Perlova, Yu.S. Dzyazko, V.M. Ogenko, I.S. Ivanova, A.V. Palchik. // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019). Abstract Book of participants of International Summer School and International research and practice conference, 27-30 August 2019, Lviv. Ed. By Dr. Olena Fesenko. – Kiev : LLC “Computer-publishing information center”, 2019. - P. 78.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. — К.: Держспоживстандарт України, 2007. — 36 с.
2. Смит Б. Новые факторы риска для здоровья от урана / Б. Смит, А. Макхиджани // Экология и жизнь.— 2007.— № 4.— С. 48 – 52.
3. WHO. Guidelines for drinking water quality. Recommendations. World Health Organization. Geneva, Switzerland, – 2004.— 515 p.
4. 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.
5. 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. Volfkovich, V. E. Sosenkin, V. V. Trachevskii, V. F. Sazonova, A.V. Palchik // Desalination and Water Treatment. – 2017. – 69. – P. 142–152.
6. Perlova O. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds / O. Perlova, Yu. Dzyazko, I. Halutska, N. Perlova, A. Palchik, // Springer Proceedings in Physics. – 2018. – 210. – P. 3 – 15.
7. О. В. Неорганічні та полімерні модифіковані сорбенти: вилучення урану (VI) з водних розчинів та регенерація / О. В. Перлова, Ю. С. Дзязько, І. С. Іванова, О. О. Маліновська, О. В. Пальчик // Вопросы химии и химической технологии.— 2018. —№.6. — С. 125-132.
8. Алымов М. И. Механические свойства нанокристаллических материалов / М. И. Алымов. — М.: МИФИ, 2004. — 32 с.
9. Алферов Ж. И. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж. И.Алферов, П. С. Копьев, Р. А. Сурис. и др. // Нано- и микросистемная техника. — 2003. — №8. — С. 3–13.

10. Карабасова Ю. С. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002. — 736 с.
11. Зеленский В. А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / В. А. Зеленский, М. И. Алымов — М.: МИФИ, 2005. — 52 с.
12. Геллер Ю. А. Материаловедение: учеб пособие / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадта. — М.: Металлургия, 1989. — 456 с.
13. Алфимов С. М. Развитие в России работ в области нанотехнологий / С. М. Алфимов, В. А. Быков, Е. П. Гребенников [и др.] // Нано- и микросистемная техника. — 2004. — № 8. — С. 2–8.
14. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. — 2000. V.48. — P.1-29.
15. Волков С. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, О. В. Решетняк. — К. : Наукова думка, 2008. — 424 с.
16. NANO 2004, 7th International Conference on Nanostructured Materials: book of abstracts : June 20-24, 2004, Wiesbaden (Germany). - Wiesbaden : DECHEMA, 2004. — 411 s.
17. Витязь П.А. Наноструктурные материалы / П. А. Витязь [и др.] // Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. — 289 с.
18. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. — М.: Техносфера, 2003. — 336 с.
19. Третьяков Ю. Д. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 368 с.
20. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. — М.: НППА «Истек», 2009. — 500 с.
21. Роко М. К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / М. К. Роко, Р. С. Уильямс, О. П. Аливисатос; пер. с англ. А. В. Хачояна, под ред. Р. А. Андриевского. — М.: Мир. — 2002. — 292 с.

22. Лиопо В. А. Геометрические параметры наночастиц / В. А. Лиопо // Низкоразмерные системы – 2: сб. науч. работ. – Гродно : ГрГУ, 2003. – Вып. 2. – С. 4–11.
23. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, – 2005. – 401 с.
24. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. ж. – 2002. – №5. – С. 50-56.
25. Бобровский С. В. О нанокompозитах / С. В. Бобровский // PC Week. – 2003. – № 44. – С. 46 – 52.
26. Балоян Б. М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян – М.: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша». – 2007. – 124 с.
27. Мищенко С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 172 с.
28. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 1–29.
29. Кривенко А. Г. Электрохимия наноструктурированного углерода / А. Г. Кривенко, Н. С. Комарова // Успехи химии. – 2008. – № 7. – С. 995–1010.
30. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение-1. – 2003. – 112 с.
31. Таланов В.М. Основы нанохимии и нанотехнологий / В.М. Таланов, Г.П. Ерейская.- М. : Химическая технология, 2014. — 524 с.
32. Михайлова А.А. Композиты углеродных нанотрубок и полианилина и их влияние на каталитические свойства нанесенных катализаторов / А. А. Михайлова, Е.К. Тусеева, А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфович, А.В. Крестинин, О.А. Хазова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. - №11. – С. 1368 – 1376.
33. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. -

М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.

34. Zhu Y. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 3906-3924.

35. Neto A.C. The electronic properties of graphene / A.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – V. 81. – P. 109-161.

36. Meng F.-L. Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors / F.-L. Meng., Z. Guo, X.-J. Huang // *Trends Anal. Chem.* – 2015. – V.68. – P. 37-47.

37. Choi B.G. Microwave-assisted synthesis of highly water-soluble graphene towards electrical DNA sensor / B.G. Choi, H. Park, M.H. Yang, Y.M. Jung, J.Y. Park, S.Y. Lee, W.H. Hong, T.J. Park // *Nanoscale.* – 2010. – P. 269-275.

38. Huang K. J. Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA / K.J. Huang, D.J. Niu, J.Y. Sun, C.H. Han, Z.W. Wu, Y.L. Li, X.Q. Xiong // *Colloids Surf. B. Biointerf.* – 2015. – V. 82. – P. 543-549.

39. Reddy D. Graphene field effect transistors / D. Reddy, L.F. Register, G.D. Carpenter, S.K. Banerjee // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 313.

40. Torrisi F. Inkjet-Printed Graphene Electronics / T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T.S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari // *ACSNano.* – 2012. – V. 6. – N. 4. – P. 2992-3006.

41. Карабасов Ю. С. Новые материалы / под ред. Ю. С. Карабасова – М.: МИСИС. – 2002. – 736 с.

42. Быков Ю. А. Конструкционные наноматериалы / Ю. А. Быков // *Металлургия машиностроения.* – 2011. – № 1. – С. 9–19.

43. Анищик В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.

44. Сидоренко Д. С. Получение и изучение углеродных нанотрубок / Д. С. Сидоренко [и др.] // *Вестник МИТХТ.* – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 52–59.

45. Утехина А. Ю. Органические наночастицы / А. Ю. Утехина, Г. Б. Сергеев // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 3. – С. 233–248.
46. Структурные особенности углеродных нанотрубок, выращенных различными методами / Ф. Ф. Комаров [и др.] // Доклады НАН Беларуси, – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 39–42.
47. Hummers W.S. Preparation of Graphitic Oxide / W.S. Hummers, R.E. Offeman // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 80. – P. 1339.
48. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite / B.C. Brodie // Ann. Chim. Phys. – 1860. – V. 59. – P. 466-471.
49. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitslure. Ber / L. Staudenmaier // Dtsch. Chem. Ges. – 1898. – V. 31. P. – 1481-1487.
50. Hudson M.J. Chemically prepared colloidal, oxidised graphite / M.J. Hudson, F.R. Hunter-Fujita, J.W. Peckett, P.M. Smith // J. Mater. Chem. – 1997. – V. 7. – № 2. – P. 301-305.
51. Loh K. P. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications / K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla // Nat. Chem. – 2010. – № 2(12). – P. 1015 – 1024.
52. Sitko R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide / R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik // Dalton Trans. – 2013. – V. 45. – P. 5682 – 5689.
53. Romanchuk A. Yu. Graphene oxide for effective radionuclide removal / A. Yu. Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, J. M. Tour // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – № 15. – P. 2321 – 2327.
54. Dreyer D.R. The chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 228-240.
55. Xiangxue W. Graphene oxides for simultaneous highly efficient removal of trace level radionuclides from aqueous solutions / W. Xiangxue, C. Zhongshan. // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – V.58 – P. 1766–1773.
56. Trran D. Q. Efficient Removal of Uranium from Aqueous Solution by Reduced Graphene Oxide– $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / D. Q. Trran, Pham H.T., Do H.Q

Ferrite // Polyaniline Nanocomposite. – 2017. – P. 36-57.

57. Guixia Z. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions / Z. Guixia, W. Tao, Y. Xin, Y. Shubin, L. Jiali, H Jun, T. Dalton // Journal of Hazardous Materials. -2012. – V. 416. – P 182-209.

58. Shubin Y. Adsorption and Desorption of U(VI) on Functionalized Graphene Oxides: A Combined Experimental and Theoretical Y. Shubin, K. Study, C. Yue // Environmental Science and Technology. – 2015. – V. 28. – P. 84-102.

59. Yun W. Uranium(VI) sorption on graphene oxide nanoribbons derived from unzipping of multiwalled carbon nanotubes / W. Yun, W. Zhengshang, G. Zexing, Y. Jijun, L. Jiali // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 78. – P. 657-681.

60. Chun L. Sorption of uranium from aqueous solutions with graphene oxide / L. Chun, Y. L. Wang , L. L. Chun // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2016. – V. 147. – P. 364-389.

61. Tao X. Efficient removal of radionuclide U(VI) from aqueous solutions by using graphene oxide nanosheets / X. Tao, X. Yao, L. Songsheng, W. Mingming // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014 – V. 56. – P. 27-39.

62. Song W. C. Simultaneous removal of uranium and humic acid by cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets / W. C. Song, D. D. Shao, S. S. Lu, X. K. Wang // Science China Chemistry. – 2014. – V. 57. – P. 1291–1299.

63. Zhang Z. Synthesis and application of sulfonated graphene oxide for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions / Z. Zhang, Y. Qiu, Y. Dai, P. Wang, B. Gao, Z. Dong, X. Cao, Y. Liu, Z. Le // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 182. – P. 41–52.

64. Chen H. Phosphorylation of graphehe oxide to improve adsorption of U(VI) from aquaeous solutions / H. Chen, Y. Wang, W. Zhao, G Xiong, X Cao, Y. Dai, Z. Le, Z. Zhang, Y. Liu // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2017. – V. 241. – P. 107–129.

65. Liu S. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using graphene oxide and its amine-functionalized composite / S. Liu, S. Li1,H. Zhang, L. Wu, L.

Sun, J. Ma // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 49. – P. 24–41.

66. Hongtuan L. Synthesis of polyethylenimine / graphene for the adsorption of U (VI) from aqueous solution / L. Hongtuan, Z. Yuauneheng, Y. Yang, K. Zeo // Applied Surface Science. – 2019. – V. 471. – P. 88-95.

67 Mohamud H. Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials / H. Mohamud, P. Ivanov, B. C. Russell, P. H. Regan, N. I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 316. – P. 839–848.

68. Liu H. Novel graphene oxide/bentonite composite for uranium(VI) adsorption from aqueous solution / H. Liu, S. Xie, J. Liao, T. Yan, Y. Liu, X. Tang, // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 11. – P. 356-368.

69. Song S. Self-assembly of graphene oxide/PEDOT:PSS nanocomposite as a novel adsorbent for uranium immobilization from wastewater / S. Song, K. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, C. Zhang, X. Wang, R. Zhang, J. Chen, T. Wen, X. Wang // Environmental Pollution. – 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpo.2019.04.020>.

70. Yu S. One-pot synthesis of graphene oxide and Ni-Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater S. Yu, J. Wang, S. Song, K. Sun, J. Li, X. Wang, Z. Chen, X. Wang // Sci China Chem. – 2017. 60, doi: 10.1007/s11426-016-0420-8.

71. Li X. Nanocomposites of polyaniline functionalized graphene oxide: synthesis and application as a novel platform for removal of Cd(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) in water / X. Li, K. Zhao, C. You, W. Linghu, F. Ye, M. Yu // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2017. – V. 17. – P. 516-521.

72. Li F. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide / F. Li, Z. Yang, H. Weng, G. Chen, M. Lin, C. Zhao // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 34. – P. 1178-1183.

73. Yu S. One-pot synthesis of graphene oxide and Ni-Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater S. Yu, J. Wang, S. Song, K. Sun, J. Li, X. Wang, Zh. Chen, X. Wang // Sci. China Chem.

– 2017. doi: 10.1007/s11426-016-0420-8

74. 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 // *Chemical Challenges in Nuclear Fuel Cycle*. – 2014. – V.57. №.11. – P 1449–1458.

75. Zhiwei Z. Colloids and Surfaces A, physicochemical and engineering aspects / Z. Zhiwei, L. Jiaying, W. Tao, S. Chongchong // *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – V. 482. – P.258-266.

76. Donglin Z. Interaction between U(VI) with sulfhydryl groups functionalized graphene oxides investigated by batch and spectroscopic techniques / Z. Donglin, C. Xuan, F. Shaojie, A. Ahmed, H. Tasawar // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 524. – P. 129-138.

77. Xia L. High performance of phosphate-functionalized graphene oxide for the selective adsorption of U (VI) from acidic solution / L. Xia, L. Jiaying, W. Xiangxue, C. Changlun // *J. Nuclear Materials*. – 2015. – V. 466. – P. 56-64.

78. Dadong S. PANI/GO as a super adsorbent for the selective adsorption of uranium (VI) / S. Dadong, H. Guangshun, W. Tao, W. Xiangke // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 255. – P.604 -612.

79. Jie D. Benzotriazole decorated graphene oxide for efficient removal of U (VI) / D. Jie, Y. Zijun, F. Lanqi, Z. Fuwan // *Journal Environmental Pollution*. – 2019. – V. 253. – P. 221-230.

80. Zexing G. The removal of uranium(VI) from aqueous solution by graphene oxide–carbon nanotubes hybrid aerogels / G. Zexing, W. Yun, J. T. Jijun, Y. Yang, N. Liu // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. – 2016. – V. 34. – P. 11-21.

81. Zhu J. Metal-organic frameworks (MIL-68) decorated graphene oxide for highly efficient enrichment of uranium / J. Zhu, H. Zhang, Q. Liu, C.Wang, Z. Sun, R. Li, P. Liu, M. Zhang, J. Wan // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2018. – P. 719-730.

82. Peipei Y. Interfacial growth of a metal-organic framework (UiO-66) on

functionalized graphene oxide as a suitable seawater adsorbent for extraction of uranium (VI) / Y. Peipei, L. Qi, Z. Hongsen, L. Rumin // *Journal of Materials Chemistry*. – 2019. – P. 234-248.

83. Qi Z. Synthesis of Fe-Ni/ graphene oxide composite and its highly efficient removal of uranium (VI) from aqueous solution / Z. Qi, D. Yi., L. Feifei, C. Changlum // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – V. 230. – P. 1305-1315.

84. Lichao T. Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material / T. Lichao, W. Yulan, L. Qi // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 259. – P. 752-760.

85. Chen L. One-step fabrication of amino functionalized magnetic graphene oxide composite for uranium(VI) removal / L. Chen, D. Zhao, S. Chen, X. Wang, C. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. V. – 101. – P. 901.

86. Pengfei Z. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U (VI) from aqueous solutions / Z. Pengfei, W. Shoufang, Z. Yaolin, W. Hai // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. V. – 220. – P. 45-52.

87. Shao L. Perhydroxy-CB[6] decorated graphene oxide composite for uranium(VI) removal / L. Shao, J. Zhong, Y. Ren, H. Tang, X. Wang // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. – 2016. – P. 7-18.

88. Zhao G. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions / G. Zhao, T. Wen, X. Yang, S. Yang, J. Liao, J. Hu, D. Shaoa, X. Wang // *Journal Dalton Transactions*. – 2018. – V. 41. – P. 6182.

89. Park J. Carboxylate-Functionalized Organic Nanocrystals for High-Capacity Uranium Sorbents / J. Park, J. Bae, K. Jin, J. Park // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2019. – P. 941-948.

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

91. 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.
92. Новиков Ю.П. Исследование процессов сорбционного концентрирования при выделении урана из морской воды / Ю.П. Новиков, В.М. Комаревский, Б.Ф. Мясоедова // 12-й Менделеев. Съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. №1. – М.: 1981. – С 178.
93. Putral A., Schwochau K. Anwendung von Kieselgel zur Abtrennung von Uran aus Meerwasser // Fresenius Z. anal. Chem. – 2008. – V. 291, № 3. – P. 210-212.
94. Abbazizadeh S. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution / S. Abbasizadeh, A. R. Keshtkar, M. A. Mousavian // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 220. – P. 161-171.
95. Tan L. Removal of uranium (VI) ions from aqueous solution by magnetic ferrite/ multiwalled carbon nanotubes composites / L. Tan, Q. Liu, X. Jing, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 273. – P. 307-315.
96. Wang J. Sorption of uranyl ions on TiO₂: Effects of pH, contact time, ionic strength, temperature and HA / J. Wang, B. He, X. Wei, P. Li, J. Liang, S. Qiang, Q. Fan, W. Wu // Journal of Environmental Sciences. – 2019. – V. 75. – P. 115-123.
97. 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.
98. 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.
99. 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.

100. 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.

101. Нуриев А. Н. Влияние механической обработки на структуру и сорбционные свойства титан-цирконийсодержащего сорбента при сорбции урана из моделирующих состав морской воды растворов / А. Н.Нуриев, М. А. Рагимли // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т.19, №3 – С. 400-407.

102. Liu H. Study on adsorption characteristics of uranyl ions from aqueous solutions using zirconium hydroxide / H. Liu, R. Wang, H. Jiang, H. Gong, X. Wu // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. – Т. 94, №38 – С. 400-407.

103 Jian L. Anchoring nZVI on metal-organic framework for removal of uranium (VI) from aqueous solution / L. Jian, L. Feng, Q. Jian, T. Yuan, X. Y Li // Journal of solid state chemistry. – 2019. – V. 269. – P. 16-23.

104. Slezak J. Uranium / J. Slezak. - Vienna, Publishing OECD, 2007. – P. 27.

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

106. Журавлев В.Ф. Токсикология радиотивных веществ / В.Ф. Журавлев [2-е изд. Перераб. и доп.]. – М.: Энергоатомиздат. – 1990. – 336 с.

107. Булдаков Л.А. Радиоактивные вещества и человек / Л.А. Булдаков. – М.: Энергоатомиздат. – 1990. – 186 с.

108. Балабуха В.С. Уран и бериллий. Проблемы выведения из организма/В.С. Балабуха, А.Т. Иванников, О.Г. Архипова, Л.И. Тихонова; [под ред. д.х.н. В.С. Балабуха]. – М.: Атомиздат. – 1976. – 216 с.

109. Моисеев А. А. Окружающая среда. Человек / А. А. Моисеев.– М.:

Атомиздат. – 1985. – 120 с.

110. Brine W. The toxicity of depleted uranium / W. Brine // *Int. J. Environ. Res. Public. Health*. – 2010. – V. 7. P. 303–313.

111. Баженов В. А. Вредные химические вещества: радиоактивные вещества. Справочник / В. А. Баженов, Л. А. Булдаков, И. Я. Василенко [и др.]; под ред. Л. А. Ильина, В. А. Филова. – Л.: Химия. – 1990. – 464 с.

112. 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.

113. 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.

114. 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.

115. Dzyazko Y. S. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and grapheme oxide for removal of organic and inorganic components from water / Y. S. Dzyazko, V. M. Ogenko, Y. M. Volfkovich, V. E. Sosenkin, T. V. Maltseva, T. V. Yatsenko // *Chem Phys Technol Surf*. – 2018. – V. 4. – P. 417-431.

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

117. Островский Г. М. Прикладная механика неоднородных средах / Г. М. Островский. – СПб: Наука, 2000. – 359 с.

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

119. Perlova O.V. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of

U(VI) compounds from water / O.V. Perlova, Yu.S. Dzyazko, A.V. Palchik, I.S. Ivanova [et. al.] // *Applied Nanoscience*. – 2019. (in press)

120. Szabo T. Enhanced acidity and pH dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides / T. Szabo, E. Tombacz, E. Illes, I. Dekany // *Desalination*. – 2018. – V. 44. – P. 537–545.

121. 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. – P. 849-855.

122. Перлова Н. О. Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами : дис. канд. хім. наук : 02.00.11 / Н.О. Перлова. – К., 2017. – 178 с.

123. 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.

124. 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.

125. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. – К. : Виша шк., 2005. – 671 с.

126. 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.

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

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

129. Чумак Л. В., Іванов С. В. Фізична хімія. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007. 648 с.

130. Helfferich F. Ion Exchange / F. Helfferich. – New York : Dover, 1995.

– 836 p.

131. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М. : Мир. – 1986. – 488 с.

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