

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Л.М. Пузирної «Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01– екологічна безпека

### **Актуальність роботи.**

Одними з найбільш небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища є рідкі радіоактивні відходи (РРВ), що містять радіонукліди, та інші неорганічні екотоксиканти. Очищення шахтних вод уранопереробної промисловості, у складі яких головним забруднювачем є уран (VI), зокрема його рочинні карбонатні комплекси аніонної природи, є найсерйознішою проблемою екобезпеки. Саме тому подальший розвиток ядерної енергетики може бути гарантовано безпечним завдяки високим технологіям захисту водних ресурсів від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів.

Сорбційні методи вже довели свою ефективність при вилученні радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів з водних середовищ до низького рівня залишкових концентрацій з одночасним зменшенням кількості шламів, що утворюються. Крім того, зазначені методи є ключовими при створенні експрес-систем екологічного моніторингу природних вод, зокрема для підвищення їх чутливості визначення методами аналітичного контролю за рахунок попереднього концентрування на матрицях сорбентів.

На сьогодні існує широкий асортимент різних типів сорбентів, запропонованих для дезактивації РРВ. Однак, надзвичайно гострим питанням залишається підвищення селективності сорбційних матеріалів для вилучення з водних середовищ (особливо із підвищеною мінералізацією) широкого спектру різних форм екотоксикантів переважно аніонної природи. Враховуючи великий накопичений обсяг наукових розробок з даного питання та сучасний стан радіоактивного та хімічного забруднення водних середовищ, авторка орієтувала свою дисертацію на розробку поліфункціональних сорбційних матеріалів шаруватої та каналної структур, до яких належать подвійні гідроксиди (ШПГ) та гексаціаноферати металів. Зазначені сорбенти, у порівнянні з іншими класами, мають ряд переваг за селективністю до екотоксикантів на високому фоні макрокомпонентів, типових для природних і стічних вод, механічною, хімічною та радіаційною стійкістю, а також вони більш економічні та екологічні.

Цілеспрямований синтез і модифікування структури вказаних сорбційних матеріалів спеціальними реагентами з функціональними угрупованнями, враховуючи фізико-хімічні особливості їхньої будови (на основі положень «гіпотези аналогій» В.І. Кузнецова) дозволяє підвищити їх селективність, особливо щодо аніонних форм радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів, а також спрогнозувати доцільність застосування у процесах водоочищення/доочищення води. Крім того, особливості будови

досліджуваних матеріалів передбачають можливість їх утилізації після вилучення неорганічних екотоксикантів у вигляді добрив (при вилученні біоактивних елементів), як вторинної сировини для промисловості будівельних матеріалів (при вилученні важких і кольорових металів), а після вилучення радіонуклідів – у вигляді продуктів надійного захоронення, що мінімізує кількість відходів та підвищує екологічну безпеку довкілля.

Тому проблема, розглянута у представленій роботі, а саме – «створення наукового підходу до раціонального отримання та вивчення властивостей високоселективних поліфункціональних сорбційних матеріалів для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів, особливо їх мікрокількостей, з водних середовищ різного хімічного складу», є безумовно, *актуальною* для екологічної безпеки та фундаментальних засад сорбційних методів очищення.

### **Короткий аналіз змісту роботи.**

Представлена дисертація має традиційну структуру: анотація; список публікацій автора за обраною темою; зміст; перелік умовних позначень; вступ; шість розділів; висновки та список використаних джерел до кожного з них; загальні висновки; два додатки.

За матеріалами роботи опубліковано загалом 44 наукових праці, у тому числі 25 статей у наукових виданнях (22 – у фахових виданнях України (категорія «А») та іноземних держав, 3 – у інших наукових виданнях), із них 21 індексується у міжнародній наукометричній базі «Scopus», а також 1 патент України на корисну модель і тези 18 доповідей у збірниках матеріалів конференцій. Наведений у публікаціях матеріал повністю відображає результати та наукові положення дисертації.

Мова та стиль представлення автором матеріалу відповідають сучасним вимогам до написання наукових робіт – короткий аналіз літератури, постановочна частина, основний експериментальний матеріал, висновки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані щодо їх апробації та відображено власний внесок автора.

У **першому розділі** «Сорбенти на основі ШПГ та гексаціанофератів металів для вилучення радіонуклідів і інших неорганічних токсичних компонентів» розглянуто сучасні аспекти радіаційного та хімічного забруднення водних середовищ. Автором обґрунтовано (на підставі положень «гіпотези аналогій» В.І. Кузнецова) регулювання цілеспрямованого синтеза високоефективних і селективних сорбентів для очищення водних середовищ від радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів. Критичний аналіз існуючих матеріалів щодо сорбційного вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з вод неорганічними сорбентами шаруватої та каналної структури свідчить, що переважну більшість подібних сорбційних матеріалів отримано досить складними методами, які не завжди відтворюються та потребують додаткових витрат реагентів і

специфічних умов проведення синтезу. Це лімітує їх широке застосування у процесах очищення/доочищення значних об'ємів водних середовищ.

Таким чином, на основі проведеного аналізу літератури поставлена чітка *мета роботи* та завдання дослідження – «створення наукових засад сорбційного очищення вод від радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів високоселективними поліфункціональними сорбційними матеріалами».

У **другому розділі** «Об'єкти та методи дослідження» обґрунтований вибір основних об'єктів, наведені методики отримання поліфункціональних сорбентів і визначення їх хімічного складу, а також дослідження їх фізико-хімічних та сорбційних характеристик. Особливо ретельно охарактеризовані методи аналітичного контролю вмісту неорганічних екотоксикантів.

У **третьому розділі** «Інтеркальовані неорганічними та органічними лігандами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітні композити для очищення вод від аніонних та катіонних форм радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів» представлені результати сорбційного очищення вод, зокрема підвищеної мінералізації, від аніонних та катіонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів із водних середовищ різного хімічного складу. Враховуючи особливості хімічних властивостей досліджуваних сорбатів, запропоновані нові сорбенти, які містять у міжшаровому просторі органічні та неорганічні ліганди, а також феринопольні групи на поверхні шарів ШПГ, яким властива стійка взаємодія специфічних функціональних угруповань із зазначеними екотоксикантами. З'ясовано вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від U(VI). Досліджено вплив концентрацій основних макрокомпонентів природних вод –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , а також  $HCO_3^-$  та  $SO_4^{2-}$ , на сорбційне вилучення U(VI) поліфункціональними сорбентами.

Зроблено висновок, що для зразка [Mg,Al-Cit] сорбційна здатність щодо U(VI) у присутності значної кількості макрокомпонентів вища, ніж для інших досліджуваних форм ШПГ. Вивчено вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від  $^{137}Cs$ . При застосуванні [Zn,Al-FeCN] у досліджуваних модельних розчинах перед і після сорбційного вилучення  $Cs^+$  не виявлено зміни концентрації  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Це свідчить про відсутність утворення у міжшаровому просторі вказаного [Zn,Al-ШПГ] сполук змішаних гексаціанофератів іонів лужних і лужноземельних металів та іонів цезію, що корелює з рядом селективності гексаціанофератів по відношенню до лужних металів. При максимальній дозі  $4 \text{ г/дм}^3$  на [Zn,Al-CuFeCN] досягається 99,8 % вилучення  $^{137}Cs$  з поверхневих вод (навіть при вихідній активності води за  $^{137}Cs$  в  $1000 \text{ Бк/дм}^3$  досягається ГДК для питної води), що свідчить про високу ефективність даного сорбенту.

Визначено вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від неорганічних екотоксикантів. Переважаючим механізмом вилучення катіонних форм неорганічних екотоксикантів є їх комплексоутворення з гексаціаноферат (II)- та диетилентриамінпентаацетат-аніонами, які знаходяться у міжшаровому просторі даних поліфункціональних матеріалів. Встановлено, що зміщення вихідного значення рН в область, сприятливу для

реакцій гідролізу малорозчинних осадів, значно підвищує ефективність [Zn,Al-ШПГ], інтеркальованих диетилентриамінпентаацетат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, зокрема при вилученні Pb(II).

У четвертому розділі «Кальциновані Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ для сорбційного очищення вод від аніонних та катіонних форм радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів» наведені результати дослідження властивостей поліфункціональних кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ ([Zn,Al-КШПГ], [Mg,Fe-КШПГ], [Mg,Al-КШПГ]), синтезованих термічною обробкою вихідних карбонатних форм відповідних матеріалів, для сорбційного очищення вод від аніонних та катіонних форм радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів із водних середовищ різного хімічного складу.

Сорбція урану (VI) на кальцинованих ШПГ відбувається як за рахунок формування міцних залізовмісних потрійних поверхневих комплексів U(VI) у міжшаровому просторі, так і у результаті зв'язування з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також іонного обміну аніонних форм U(VI) («ефекту структурної пам'яті»). Крім того, ймовірним є механізм вилучення U(VI) як результат ізоморфного заміщення  $UO_2^{2+}$  на  $Mg^{2+}$  у складі сорбентів. Синтезованим сорбентам властива висока хімічна стійкість по відношенню до вилуговуючих реагентів, що сприяє подальшому надійному захороненню відпрацьованих сорбентів.

Встановлено, що сорбційна здатність до фосфат-аніонів досліджуваних поліфункціональних матеріалів зростає у ряду:  $[Mg_3Fe-КШПГ] \approx [Mg_2Fe-КШПГ] \gg [Mg_4Fe-КШПГ] > [Zn_2Al-КШПГ] > [Mg_4Fe-ШПГ] > [Mg_2Fe-ШПГ] > [Mg_3Fe-ШПГ]$ . Вилучення хромат- і фосфат-аніонів із водних розчинів на кальцинованих ШПГ відбувається за рахунок електростатичної взаємодії зазначених аніонів із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ. Також частина хромат- і фосфат-аніонів на досліджуваних ШПГ вилучається у результаті іонного обміну внаслідок регідратації кальцинованих форм ШПГ та відновлення їхньої первинної структури.

При застосуванні карбонатних форм для вилучення фосфат-аніонів сорбція відбувається шляхом іонного обміну між аніонами  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  та міжшаровими аніонами  $CO_3^{2-}$ . Крім того, у зв'язку з особливостями хімічної будови фосфат-аніонів, ймовірним є їх видалення у результаті утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів з гідроксильними групами на поверхні ШПГ. Виявлено, що збільшення вмісту реакційних центрів за рахунок підвищення дози поліфункціональних матеріалів при очищенні водних середовищ дозволяє зменшити вплив конкуруючих аніонів та підвищити ефективність вилучення неорганічних екотоксикантів.

У п'ятому розділі «Магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів» наведені результати дослідження поліфункціональних властивостей магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) ( $[Fe_3O_4/KZnHCFE]$ ) та, для порівняння – магнетиту ( $[Fe_3O_4]$ ), а також змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II)

([KZnHCFe]), як складових даного композиційного сорбенту, що частково містять аналогічні функціональні угруповання (гідроксо-, фериольні та гексаціанофератні групи), здатні до взаємодії з більшістю іонів металів (згідно положень «гіпотези аналогій»).

Досліджено вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від U(VI),  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ . Будова кристалічної ґратки та наявність цеолітоподібних каналів у гексаціанофератах металів зумовлюють іонообмінний характер поглинання та молекулярну сорбцію досліджуваних радіонуклідів. При використанні магнітного поліфункціонального сорбенту, що містить гексаціаноферат (II)-аніони, ступінь очищення водних середовищ зростає у ряду:  $^{137}\text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{U(VI)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > ^{90}\text{Sr}$ .

У шостому розділі «Поліфункціональні матеріали для сорбційного концентрування радіонуклідів, токсичних металів та фосфат-іонів з природних вод» наведені результати дослідження нових підходів до аналітичного визначення радіонукліду –  $^{137}\text{Cs}$ , та аніонних і катіонних форм неорганічних екотоксикантів – Cu(II), хромат- і фосфат-аніонів після їх сорбційного концентрування поліфункціональними матеріалами у природних водах. Запропоновані методики характеризуються високою відтворюваністю. Це дозволяє рекомендувати сорбційний матеріал –  $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}]$  для концентрування  $^{137}\text{Cs}$  з природних вод при подальшому прямому радіометричному визначенні.

Застосування сорбентів із магнітними властивостями для попереднього концентрування радіонуклідів, що дозволяє проводити розділення рідкої та твердої фаз методом магнітної сепарації, сприяє також підвищенню рівня безпеки. Поліфункціональні матеріали можна рекомендувати для попереднього сорбційного концентрування Cu(II) з природних поверхневих і підземних вод при її подальшому визначенні методом атомно-абсорбційної спектроскопії, хромат-аніонів – для їх визначення спектрофотометричним методом у водах різних типів, фосфат-аніонів – при визначенні у природних поверхневих водах. Враховуючи можливість десорбції зазначених аніонів кислотним розчиненням сорбентів, досліджені поліфункціональні матеріали можна рекомендувати для попереднього сорбційного концентрування хромат- і фосфат-аніонів з природних поверхневих і підземних вод з подальшим їх спектрофотометричним визначенням.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Автором запропоновано новий науково обґрунтований підхід до цілеспрямованого отримання поліфункціональних матеріалів, які містять органічні та неорганічні ліганди з функціонально-аналітичними угрупованнями на основі ШПГ, їх магнітних композитів і магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями шляхом очищення/доочищення водних середовищ із різним солевмістом від екологічно небезпечних компонентів аніонної та катіонної природи: радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів.

Доведено можливість регулювання селективності поліфункціональних сорбентів до неорганічних екотоксикантів шляхом варіювання природи та співвідношення катіонів M(II)/M(III) бруситоподібних шарів та

інтеркальованого ліганду, що спричиняє збільшення відстані між бруситоподібними шарами та заряду поверхні сорбентів. Обґрунтовано також вибір функціонально-аналітичних угруповань міжшарового ліганду ШПГ залежно від природи та форм існування екотоксикантів у водному середовищі, що забезпечує високу сорбційну здатність вказаних матеріалів щодо неорганічних екотоксикантів, а наявність магнітної складової – технологічність застосування у процесах водоочищення.

На підставі проведених систематичних досліджень та розрахованих форм знаходження радіонуклідів і важких металів, а також хромат- і фосфат-аніонів при різних рН водного середовища показано, що їх сорбція поліфункціональними сорбентами на основі ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, кальцинованих та магнітних форм, обумовлена декількома механізмами: комплексоутворення з лігандами у міжшаровому просторі сорбентів та на їх поверхні з гідроксильними та фериновими групами, аніонний обмін, ізоморфне заміщення та осадження гідроксидів та гідроксокарбонатів металів.

Механізм вилучення  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) обумовлений переважно іонообмінним характером поглинання й електростатичною взаємодією катіона даного радіонукліда з негативно зарядженими центрами на поверхні магнітного поліфункціонального матеріалу; вилучення  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  відбувається внаслідок їх комплексоутворення з  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ -аніонами у структурі поліфункціонального сорбенту та взаємодії з депротонованими поверхневими гідроксильними та фериновими групами вказаних сорбентів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані автором результати створюють передумови до практичного використання досліджуваних поліфункціональних матеріалів.

Запропоновано використання поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, а також їх кальцинованих форм для вилучення аніонних форм  $\text{U(VI)}$  із низькоактивних РРВ – шахтних вод уранопереробної промисловості.

Високоселективні властивості щодо вилучення радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , аніонних та катіонних форм  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) дозволяють рекомендувати його для застосування у процесах водоочищення (доочищення) великих об'ємів багатокомпонентних вод.

Запропоновано унікальні ШПГ з магнітними властивостями та магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для очищення РРВ у промислових масштабах із застосуванням методу магнітної сепарації для відокремлення відпрацьованої твердої фази сорбентів, що сприяє автоматизації процесів водоочищення та підвищенню безпеки роботи обслуговуючого персоналу.

Показано, що синтезовані поліфункціональні матеріали можна ефективно застосовувати при сорбційному концентруванні  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,

хромат- і фосфат-аніонів із природних водних середовищ із подальшим їх аналітичним визначенням.

### **Достовірність і повнота висвітлення результатів.**

Достовірність одержаних результатів та зроблених висновків забезпечується надійністю використаних традиційних і сучасних методик, коректністю оцінки отриманих даних, а також кількісним підтвердженням експериментальними результатами теоретичних положень. Розрахунок форм знаходження радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів, вплив рН розчинів та параметрів сорбції, визначення рН точки нульового заряду поверхні забезпечують науково обґрунтовані підходи щодо встановлення механізмів вилучення екотоксикантів із вод досліджуваними поліфункціональними матеріалами.

Автором особисто здійснено обґрунтування ідеї та напрямів дослідження, постановка задач роботи, вибір об'єктів і методів дослідження, критичний аналіз літератури, планування експериментальних досліджень та їх проведення безпосередньо самим здобувачем (або під його науковим супроводом), інтерпретація й узагальнення отриманих даних, формулювання положень та висновків дисертації.

Отримані автором результати опубліковані в авторитетних журналах, більшість з яких входить до міжнародної бази «Scopus», та доповідалися на конференціях. Автореферат відповідає змісту дисертації та у повній мірі розкриває її основні положення.

### **Зауваження до дисертаційної роботи:**

1. У розділі 2 при ідентифікації методом хімічного аналізу отриманих продуктів синтезу – ШПГ, інтеркальованих органічними лігандами, не зрозуміло, чи визначали вміст хлорид-іонів у сорбентах, які потрапляли до їх твердої фази у процесі синтезу при додаванні соляної кислоти.

2. У розрахунках при визначенні сорбційних характеристик поліфункціональних сорбційних матеріалів (особливо при сорбції мікрокількостей радіонуклідів) бажано користуватися коефіцієнтом розподілу ( $K_d$ ), що є основною термодинамічною характеристикою сорбенту. Також варто для характеристики селективності сорбційних матеріалів застосовувати коефіцієнт селективності ( $K^{M1/M2}$ ) сорбентів – співвідношення коефіцієнтів розподілу іонів.

3. У розділі 6 автором запропоновано поліфункціональні матеріали для сорбційного концентрування радіонуклідів, токсичних металів і фосфат-іонів із природних вод на рівні низьких концентрацій. Однак, у випадку хромат-аніонів не зрозуміло, яка збіжність між даними елементного аналізу при використанні мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою та спектрофотометрією.

4. Із дисертаційної роботи не зрозуміло, чи була спроба одночасно вилучати U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та неорганічні екотоксиканти з багатокомпонентних водних розчинів (наприклад, стічних вод уранопереробної промисловості) досліджуваними поліфункціональними матеріалами?

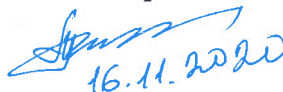
5. Чи здійснювала авторка передпідготовку досліджуваного радіоактивного водного середовища – стічної шахтної води уранопереробної промисловості? Адже відомо, що такі радіоактивні води містять завислі частинки та інші компоненти, органічні домішки, ПАР.

Зазначені зауваження не знижують загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

**Заключна оцінка роботи.** На основі викладеного вважаю, що представлена робота є цілком завершеним науковим дослідженням важливої проблеми для екологічної безпеки та створює наукове підґрунтя для подальшого розвитку фундаментальних і прикладних аспектів використання сорбційних процесів очищення вод від аніонних і катіонних форм радіонуклідів і неорганічних екотоксикантів поліфункціональними матеріалами на основі ШПГ, гексаціанофератів металів та їх композитів.

За обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення, високим рівнем, актуальністю, науковою новизною та практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, а також їх достовірністю дана робота є завершеним науковим дослідженням та повністю відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р., № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019 р., № 607 від 15.07.2020 р.) щодо докторських дисертацій, а її автор – Л.М. Пузирна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01– екологічна безпека.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України  
Завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів,  
доктор хімічних наук, професор

  
16.11.2020

Ю.О. Тарасенко

Власноручний підпис  
проф. Ю.О. Тарасенка засвідчую:  
Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка  
НАН України, канд. хім. наук



А.М. Дацюк