

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

**Яцик Богдан Петрович**

УДК 504.062.2:[66.081+546.791]

**ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ  
СОРБЦІЙНИМИ ТА БАРОМЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Пшинко Галина Миколаївна,**  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
завідувач відділу аналітичної та радіохімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович,**  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу фізико-хімії нанопористих та нанорозмірних  
вуглецевих матеріалів

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Кашковський Володимир Ілліч,**  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
заступник директора з наукової роботи,  
завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу

Захист відбудеться «30» березня 2017 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «27» лютого 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Інтенсивна індустріалізація сучасного суспільства спровокувала значне підвищення рівня забруднення водних ресурсів планети різноманітними неорганічними токсикантами, серед яких найбільш екологічно-небезпечними та проблемними для вилучення є радіонукліди та важкі метали. Вказані забруднюючі компоненти через їхню значну розчинність у водному середовищі мають підвищену міграційну здатність та внаслідок радіаційної і хімічної токсичності чинять шкідливий вплив на живі організми, що викликає серйозну екологічну небезпеку для навколишнього середовища.

До сьогодні не існує універсального способу очищення вод, що дозволяє проводити одночасне вилучення екотоксикантів, присутніх як у вигляді катіонів, так і аніонів, тому провідну роль відіграють відомості про стан їх знаходження у гідрооб'єктах біосфери. При цьому наявність компонентів природного та техногенного походження з комплексоутворюючою здатністю, величина рН, а також загальний солевміст водних середовищ значно впливають на ефективність вилучення того чи іншого токсиканту.

У зв'язку з цим розробка та вибір ефективних способів вилучення радіонуклідів та важких металів для запобігання подальшого забруднення водних середовищ і зменшення негативного впливу на функціонування гідроекосистем є актуальним завданням сучасності, що має загальнодержавне стратегічне значення.

Найпоширенішим та досить ефективним, особливо на стадії доочищення до необхідного рівня концентрацій, є сорбційний метод. Серед перспективних сорбційних матеріалів з низькою вартістю провідне місце займають неорганічні шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або гідроталькітоподібні матеріали. Варто зазначити, що важливими перевагами вказаних сорбентів у порівнянні з іншими сорбційно активними шаруватими матеріалами, в першу чергу, є можливість здійснення не тільки катіонообмінних, а й аніонообмінних процесів за рахунок цілеспрямованої зміни їх властивостей, на відміну, наприклад, від природних алюмосилікатів, які переважно є катіонообмінниками. Це, в свою чергу, дає змогу ефективно застосовувати ШПГ для вилучення з водних середовищ аніонних та катіонних форм радіонуклідів та важких металів.

Перспективними у процесах очищення водних середовищ від радіонуклідів та важких металів є баромембранні методи, зокрема реагентно-підсилені (міцелярно-підсилена ультра- (МПУФ) або нанофільтрація (МНФ) та поєднання комплексоутворення з ультра- (КУУФ) або нанофільтрацією (КУНФ)), що дозволяють досягати високих ступенів вилучення токсикантів різних класів та форм існування у водному розчині. Однак їхнє широке застосування часто обмежене через відсутність наукового фізико-хімічного підходу до інтенсифікації процесів очищення вод.

Саме тому у даній роботі науково обґрунтовано шляхи вилучення урану (VI) та важких металів із забруднених водних середовищ такими методами, як сорбційний, з використанням різних форм ШПГ, та реагентно-підсиленими баромембранними методами, встановлено ефективність та селективність

зазначених способів у процесах очищення вод залежно від стану знаходження токсичних компонентів у водних об'єктах довкілля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України в рамках науково-дослідних робіт за темами: «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U000833, виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010-2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець).

**Мета** дослідження полягає у науковому обґрунтуванні застосування сорбційного методу з використанням ШППГ, а також реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення урану (VI) та важких металів із забруднених водних середовищ.

Відповідно до загальної мети необхідно було вирішити такі завдання:

– дослідити процес сорбційного вилучення U(VI), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ при використанні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШППГ;

– визначити умови ефективного сорбційного вилучення Cr(VI) з водних середовищ з різним значенням рН та солемісту при застосуванні кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ;

– дослідити процеси десорбції Cr(VI) на кальцинованій формі Zn/Al-ШППГ водними розчинами різних десорбуючих реагентів у статичних і динамічних умовах;

– визначити умови використання та оцінити ефективність методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення U(VI) та Cr(VI) з водних середовищ;

– обґрунтувати вибір типу комплексоутворюючих лігандів та міцелоутворюючих речовин при застосуванні методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення U(VI) та Cr(VI) з водних середовищ.

*Об'єкт дослідження* – процеси сорбційного вилучення U(VI) та Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) з використанням синтетичних матеріалів на основі Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ та реагентно-підсиленого баромембранного очищення водних середовищ від сполук урану (VI) та хрому (VI).

*Предмет дослідження* – неорганічні екотоксиканти – сполуки U(VI) та Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) в модельних водних розчинах, забруднених поверхневих, підземних та шахтних водах з різним солемістом, синтетичні сорбенти на основі Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ.

*Методи дослідження* – спектрофотометричний, атомно-абсорбційний, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП-МС), рентгенографічний,

сорбційний метод у статичних та динамічних умовах, математично-статистичний, методи ультра- та нанофільтрації.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше визначено умови сорбційного вилучення U(VI), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ при застосуванні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ. Показано, що вказаний сорбційний матеріал є досить ефективним при вилученні U(VI) у широкому діапазоні pH=3,0÷9,0 з водних середовищ з різним солевмістом. Встановлено, що гексаціанофератна форма Zn/Al-ШПГ є високо селективною для вилучення Cu(II) при її вихідній концентрації у водах більше 300 мкг/дм<sup>3</sup>, що дозволяє досягати значень, які відповідають нормативним показникам питної води.

Запропоновано кальциновані форми Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ для сорбційного вилучення з водних середовищ аніонних сполук Cr(VI). Визначено, що ефективність вказаних сорбентів відносно досліджуваного токсиканту обумовлена їх лужними властивостями. Показано, що суміш гідроксиду та карбонату натрію характеризується високою десорбційною здатністю щодо Cr(VI) з поверхні кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ.

На підставі систематичних досліджень встановлені умови ефективного вилучення з водних середовищ U(VI) та Cr(VI) методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано для сорбційного вилучення U(VI) із стічних шахтних вод уранопереробної промисловості ефективний сорбент – гексаціанофератну форму Zn/Al-ШПГ, що дозволяє вилучати як катіонні, так і аніонні форми екотоксиканту. Запропонований сорбент є перспективним для очищення стічних та природних вод від широкого спектру радіонуклідів та важких металів.

Показано ефективність застосування кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ для вилучення та концентрування Cr(VI) з метою його спектрофотометричного визначення на рівні, нижчому гранично допустимих концентрацій (ГДК) для питної води.

Встановлено доцільність застосування методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення з водних середовищ U(VI) та Cr(VI).

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі наукової літератури за темою дослідження, плануванні та проведенні експериментальної роботи, математичній обробці експериментальних даних. Постановка загальної задачі досліджень, трактування отриманих експериментальних результатів, підготовка публікацій та обговорення висновків дисертаційної роботи проводились спільно з науковим керівником – д.х.н. Пшинко Г.М. Дослідження щодо застосування Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ для сорбційного вилучення токсикантів з водних середовищ, планування експериментальної роботи, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів і підготовку матеріалів до друку здійснено спільно з к.х.н. Пузирною Л.М. Синтез Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ і рентгенографічні дослідження зразків сорбентів здійснено разом з к.х.н. Косоруковим О.О. Експерименти з баромембранних процесів вилучення U(VI) та Cr(VI) із водних

середовищ виконано разом з к.х.н. Криворучко А.П. і к.х.н. Юрловою Л.Ю. Друковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом зі співавторами.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, які представлені в дисертаційній роботі, доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях: конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2013); IX Всеукраїнська конференція по аналітичній хімії (Донець, Україна, 2013); IX міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми екології – 2013» (Гродно, Белоруссія, 2013); XIII Міжнародна студентська науково-практична конференція «Хімія і життя» (Новосибірськ, Росія, 2014); VI Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2015).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 14 робіт, у тому числі 9 статей у наукових виданнях, з них 8 – у фахових, та тези 5 доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 162 сторінках друкованого тексту, яка вміщує 48 рисунків, 18 таблиць. Список використаних джерел нараховує 246 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, наведено також особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

**Перший розділ** присвячено огляду даних наукової літератури щодо стану знаходження урану (VI) та важких металів у водних середовищах. Наведено нормативні токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу водних середовищ. Проаналізовано особливості існуючих сорбційних, мембранних та інших методів вилучення радіонуклідів та важких металів. Розглянуто їх основні переваги та недоліки. На основі аналізу даних літератури обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовано основні завдання дослідження.

У другому розділі приведено характеристику об'єктів дослідження та основні методики проведення сорбційно-десорбційних (у статичних та динамічних умовах) і баромембранних процесів з використанням тупикової комірки. Описано методи визначення концентрації токсикантів у водних розчинах.

Для проведення сорбційних експериментів синтезовано зразки неорганічних сорбентів: кальциновані форми Zn/Al- ( $Zn_4Al_2O_7$ ), Mg/Fe- ( $Mg_4Fe_2O_7$ ) та Mg/Al-ШПГ ( $Mg_4Al_2O_7$ ), карбонатна –  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot 8H_2O$  (Zn/Al- $CO_3$ ) та інтеркальована гексаціаноферат(II)-іоном форми Zn/Al-ШПГ –  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot [Fe(CN)_6]_{0,5} \cdot 8H_2O$  (Zn/Al-FeCN) методом співосадження з розчинів суміші солей відповідних металів при значенні рН=9,5–10,5. Кальцинацію

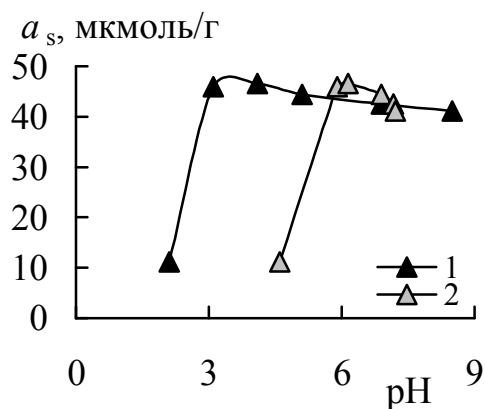
вихідних карбонатних форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ здійснювали у муфельній печі при 450 °С протягом 2 год. Всі вказані сорбційні матеріали були однофазними та мали на порошкових дифрактограмах дифракційні лінії, характерні для гідроталькитів складу 2:1.

При дослідженні баромембранних процесів методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації використовували поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої структури з молекулярною масою ( $M_r$ ) 10 (ПЕІ<sub>10</sub>) та 60 кДа (ПЕІ<sub>60</sub>), а також поліакриламід (ПАА) неіонної з  $M_r$  1,5 та 10 кДа, катіонної з  $M_r$  6000 кДа (ПР<sub>650TR</sub>) та аніонної природи з  $M_r$  14000 кДа (ПР<sub>2530</sub>); аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР): натрійдодецилсульфат (НаДДС) з  $M_r$  288 та натрійдодецилбензолсульфонат (НаДДСБС) з  $M_r$  348; неіонний ПАР – третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю (Тритон X-100) з  $M_r \sim 624$ .

**У третьому розділі** представлено результати дослідження вилучення як катіонних, так і аніонних форм U(VI) з водних розчинів сорбційним з використанням зразків Zn/Al-FeCN та реагентно-підсиленими баромембранними методами.

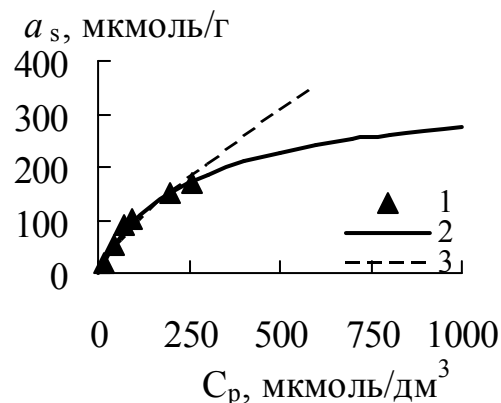
*Сорбційне вилучення U(VI) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ.* Встановлено, що сорбційна здатність зразків Zn/Al-FeCN відносно U(VI) різко зростає зі збільшенням значення рН вихідного розчину ( $pH_0$ ) від  $\approx 2,0$  (значення рН після сорбції ( $pH_{рівн}$ ) становить 4,5) до  $\geq 3,0$  ( $pH_{рівн} = 6,0$ ), що пов'язано зі зменшенням часткового розчинення ШПГ та конкуруючого впливу  $H^+$ -іонів (рис. 1). Очевидно, що основним механізмом сорбції U(VI) на Zn/Al-FeCN є утворення комплексних сполук U(VI) з гексаціаноферат(II)-іонами в міжшаровому просторі ШПГ. Ймовірно, вилучення досліджуваного іона металу в кислій та нейтральній області рН відбувається також внаслідок ізоморфного заміщення  $Zn^{2+}$  у складі сорбенту на  $UO_2^{2+}$  та за рахунок зв'язування U(VI) з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів. Подальше підвищення значення  $pH_0$  до 9,0 ( $pH_{рівн} = 7,3$ ) викликає незначне зниження сорбції U(VI) на Zn/Al-FeCN за рахунок збільшення концентрації аніонних форм U(VI) –  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ ,  $[(UO_2(CO_3)_3)]^{4-}$ , що утворюються при контакті досліджуваного водного розчину з повітрям. У цій області рН вилучення U(VI) відбувається в результаті іонного обміну аніонних форм U(VI) з гексаціаноферат(II)-аніонами у міжшаровому просторі сорбенту. Крім того, зазначені аніонні комплекси U(VI) можуть сорбуватись на зовнішній (спочатку позитивно зарядженій) поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, що надає їй негативний заряд. До того ж можливий також частковий обмін  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -аніонів у міжшаровому просторі на  $OH^-$ -аніони з водного розчину, що призводить до деякого зниження сорбційної здатності Zn/Al-FeCN.

Для зразка Zn/Al-FeCN отримана ізотерма сорбції U(VI) (рис. 2). В області низьких концентрацій U(VI) спостерігається практично повне поглинання токсиканту досліджуваним сорбентом, при подальшому збільшенні концентрації зазначеного іона металу відбувається насичення поверхні Zn/Al-FeCN. Граничне значення адсорбції U(VI), розраховане виходячи з рівняння Ленгмюра, становить 344,8 мкмоль/г.



1 – рН<sub>0</sub>; 2 – рН<sub>рівн</sub>.

Рисунок 1 – Вплив рН на вилучення U(VI) з водних розчинів сорбентом Zn/Al-FeCN



експериментальні дані при рН<sub>0</sub>=5,0 (1); отримані за рівняннями Ленгмюра (2) і Фрейндліха (3);

Рисунок 2 – Ізотерми сорбції U(VI) у водних розчинах на Zn/Al-FeCN

Досліджено вплив концентрації основних макрокомпонентів природних вод – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. У широкому діапазоні концентрацій цих компонентів у водному розчині (25÷200 мг/дм<sup>3</sup>) не спостерігається зменшення сорбції U(VI) на Zn/Al-FeCN. Гідрокарбонат-іони при низьких концентраціях (до 3 мг-екв/дм<sup>3</sup>) практично не впливають на вилучення U(VI). Збільшення концентрації HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-іонів до 5÷15 мг-екв/дм<sup>3</sup> у водному розчині викликає поступове зниження ступеня очищення водного середовища від U(VI), що пов'язано з домінуванням аніонних карбонатних форм U(VI), особливо [(UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>4-</sup>].

Для оцінки ефективності вилучення U(VI) в залежності від дози сорбенту Zn/Al-FeCN досліджено сорбцію вказаного токсиканту з шахтної води уранопереробного комбінату м. Жовті Води (рН<sub>0</sub>≈8,0), де U(VI) знаходиться переважно в аніонних карбонатних формах (табл. 1). Встановлено, що при 6 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення від U(VI) складає 85,5 % (рН<sub>рівн</sub>=7,5).

Таблиця 1 – Вплив дози сорбенту Zn/Al-FeCN на ступінь вилучення U(VI) з реальної стічної шахтної води при рН<sub>0</sub>≈8,0

Доза, г/дм <sup>3</sup>	рН <sub>рівн</sub>	СО, %
0,5	7,15	59,1
2,0	7,32	73,3
3,0	7,38	74,3
6,0	7,50	85,5

*Вилучення U(VI) баромембранними методами.* Досліджено особливості вилучення із водних середовищ U(VI) при застосуванні методів МПУФ та МПНФ. На рис. 3, 4 показано залежність коефіцієнту затримування U(VI) мембраною УПМ-20 (криві 1, 1') та трансмембранного потоку (криві 2, 2') від концентрації



NaДДС та NaДДБС. Максимальні коефіцієнти затримування U(VI) для досліджуваної мембрани отримано при концентрації NaДДС  $1,0 \text{ г/дм}^3$  та  $\text{pH}=5,5$ , що складає  $0,85$ , при застосуванні NaДДБС з концентрацією  $0,15 \text{ г/дм}^3$  та  $\text{pH}=5,5$  і  $7,5 - 0,77$  та  $0,82$ , відповідно.

На кривих залежностей для досліджуваної мембрани спостерігається максимум при концентраціях АПАР, близьких до ККМ (рис. 3, 4, криві 1, 1'). Надалі величини коефіцієнта затримування U(VI) знижуються, що обумовлено утворенням комплексів АПАР з U(VI) у діапазоні концентрацій NaДДС та NaДДБС, нижчих ККМ. Крім цього, визначальну роль, ймовірно, відіграє міцелоутворення у примембранному шарі, оскільки при вище наведених концентраціях досліджуваних АПАР у примембранному шарі їх концентрація може досягати ККМ внаслідок явища концентраційної поляризації. Тому коефіцієнт затримування досліджуваного токсиканту збільшується у зазначеному діапазоні.

При концентраціях АПАР, рівних ККМ або вищих, утворені міцели менш схильні до зв'язування металу, тому його концентрація у пермеаті зростає, відповідно ступінь очищення забрудненої води зменшується. Крім того, частина U(VI) проходить через пори ультрафільтраційної мембрани в пермеат разом з молекулами АПАР, не зв'язаних у міцели.

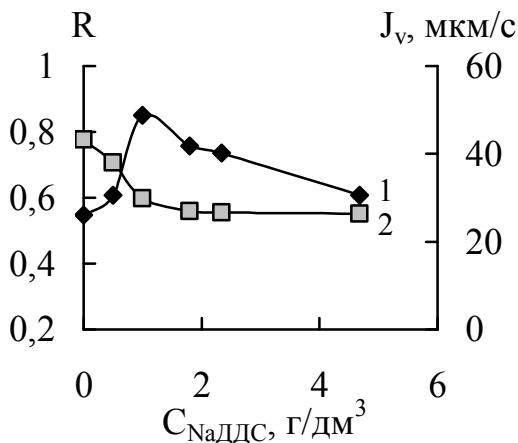


Рисунок 3 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від концентрації NaДДС при  $\text{pH}=5,5$  та тиску  $400 \text{ кПа}$

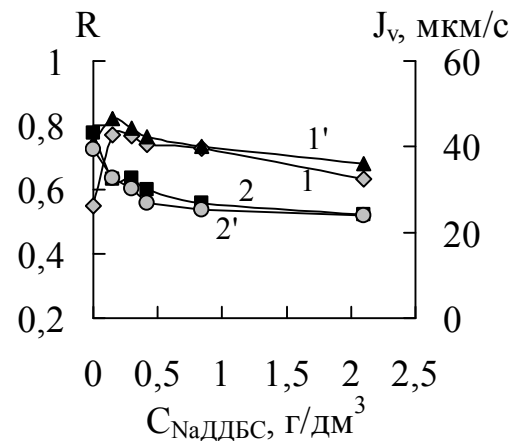


Рисунок 4 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1, 1') мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (2, 2') від концентрації NaДДБС при  $\text{pH}=5,5$  (1, 2) і  $7,5$  (1', 2') та тиску  $400 \text{ кПа}$

Встановлено, що максимальний коефіцієнт затримування U(VI) –  $0,99$  для мембрани ОПМН-П отримано при  $\text{pH}=5,5$  та  $7,5$  при концентрації NaДДС  $1,0 \text{ г/дм}^3$  (рис. 5, 6). Для досліджуваної мембрани при  $\text{pH}=5,5$ , спостерігається максимум при концентраціях NaДДС, близьких до ККМ (рис. 5, крива 1). Трансмембранний потік мембрани ОПМН-П зменшується від  $3,6 \text{ мкм/с}$  до  $2,5 \text{ мкм/с}$  (рис. 5, крива 2) при концентрації NaДДС  $1,0 \text{ г/дм}^3$  та вище при  $\text{pH}=5,5$

та від 2,2 мкм/с до 1,3 мкм/с при рН=7,5 (рис. 5, крива 2'). Результати експериментів, проведених із застосуванням NaДДБС при рН=7,5, свідчать про те, що U(VI) затримується мембраною ОПМН-П на 99,8–99,9 % у всьому діапазоні концентрацій вказаного АПАР (рис. 6), що обумовлено практично повною затримкою його досліджуваною нанofільтраційною мембраною.

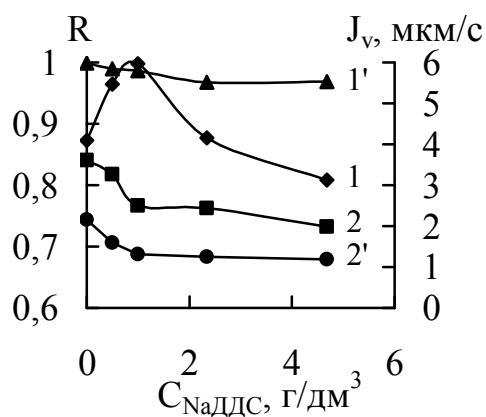


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1, 1') мембраною ОПМН-П та трансмембранного потоку (2, 2') від концентрації NaДДС при рН=5,5 (1, 2) і 7,5 (1', 2') та тиску 400 кПа

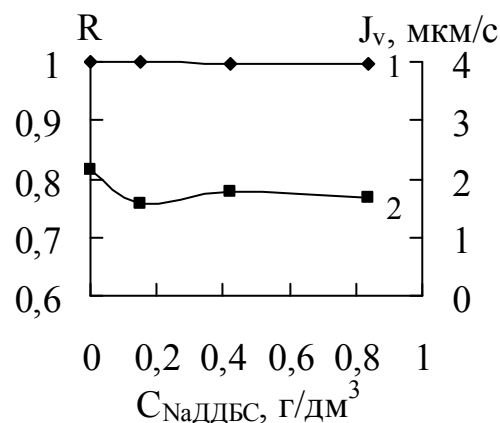


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1) мембраною ОПМН-П та трансмембранного потоку (2) від концентрації NaДДБС при тиску 400 кПа та рН=7,5

Встановлено, що при концентрації  $PP_{650TR}$  0,3 мг/дм<sup>3</sup> у водному розчині коефіцієнт затримування U(VI) мембраною УПМ-20 зростає до максимально можливих значень (0,999) у порівнянні з таким для  $PP_{2530}$  при концентрації 30 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 2). Очевидно, це обумовлено тим, що  $PP_{650TR}$  утворює більш стійкі комплекси з аніонними формами U(VI), ніж  $PP_{2530}$ , що сприяє більш ефективному затримуванню комплексів U(VI)– $PP_{650TR}$ . Ймовірно, на поверхні мембрани УПМ-20 формується динамічна мембрана з  $PP_{650TR}$  та його комплексів з U(VI). Трансмембранний потік у проведених дослідженнях зменшується від 14,6 до 10,2 мкм/с.

Таблиця 2 – Вплив концентрації  $PP_{650TR}$  на коефіцієнт затримування U(VI) та трансмембранний потік при рН=7,5

Концентрація $PP_{650TR}$ , мг/дм <sup>3</sup>	R	$J_v$ , мкм/с
0	0,75	14,6
0,1	0,99	12,8
0,3	0,999	12,6
30,0	0,99	10,2

У четвертому розділі наведено результати дослідження вилучення Cr(VI) сорбційним з використанням кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ та реагентно-підсиленими баромембранними методами. Cr(VI) – один з надзвичайно небезпечних токсикантів у поверхневих та стічних водах знаходиться у вигляді виключно складних кисневмісних аніонних форм ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  – в залежності від pH та концентрації) і тому є проблемним для вилучення, що сприяє його значній рухливості в екосистемах.

Сорбційне вилучення Cr(VI) кальцинованими формами Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ. Для очищення водних середовищ від зазначеного токсиканту сорбційний метод може бути використаний тільки із застосуванням аніонітів, зокрема кальцинованих форм ШПГ. Як видно з рис. 7, максимальні величини сорбції Cr(VI) на  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  спостерігаються в області  $\text{pH}_0 \leq 6,0$ , що відповідає  $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,4 \div 7,5$ , та на  $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  – при  $\text{pH}_0 \leq 5,0$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 9,8 \div 10,1$ ). При подальшому збільшенні значення  $\text{pH}_0$  ступінь вилучення Cr(VI) знижується, особливо на кальцинованій формі Mg/Al-ШПГ. Очевидно, це обумовлено як конкуруючим впливом зростаючої кількості  $\text{OH}^-$ -іонів у водному розчині (блокування зовнішньої поверхні досліджуваних сорбентів, з одного боку, і міжшарового простору – з іншого), так і утворенням різних форм Cr(VI). Так, при концентрації Cr(VI)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $\text{pH} = 5,0$  вказаний токсикант існує переважно (95 %) у вигляді  $\text{HCrO}_4^-$ , у діапазоні  $\text{pH} = 8,0 \div 10,0$  – у вигляді  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

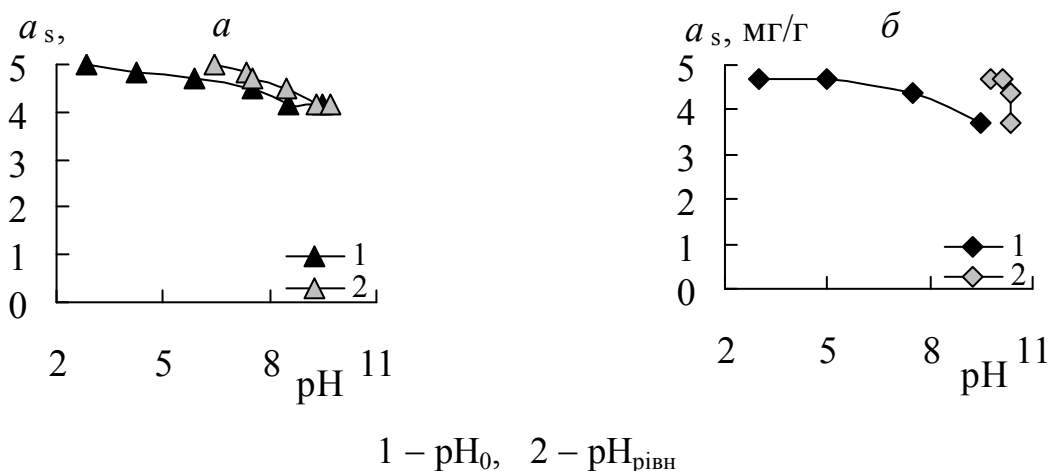
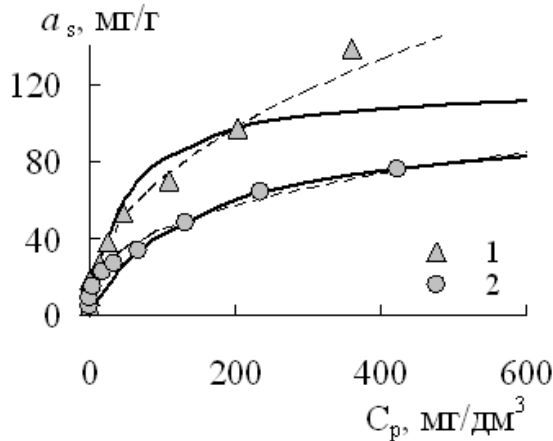


Рисунок 7 – Вплив pH водного розчину на величини сорбції Cr(VI) на  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  (а) та  $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  (б)

Варто зазначити, що чим вища валентність аніонів, сорбованих на зовнішній поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, яка має спочатку позитивний заряд, тим більш негативного заряду вона набуває, що обумовлює інгібування подальшої сорбції аніонів.

Вилучення Cr(VI) з водних розчинів кальцинованими формами ШПГ відбувається також у результаті іонного обміну в міжшаровому просторі в результаті регідратації зазначених сорбційних матеріалів.

Для сорбентів  $Zn_4Al_2O_7$  та  $Mg_4Fe_2O_7$  були отримані ізотерми сорбції  $Cr(VI)$  (рис. 8). В області низьких концентрацій  $Cr(VI)$  спостерігається практично



1 –  $Zn_4Al_2O_7$ ; 2 –  $Mg_4Fe_2O_7$

Рисунок 8 – Ізотерми сорбції  $Cr(VI)$  у водних розчинах на кальцинованих формах ШПГ. Символи – експериментальні дані; пунктир – ізотерми, отримані на основі рівняння Фрейндліха; лінія – те ж для рівняння Ленгмюра

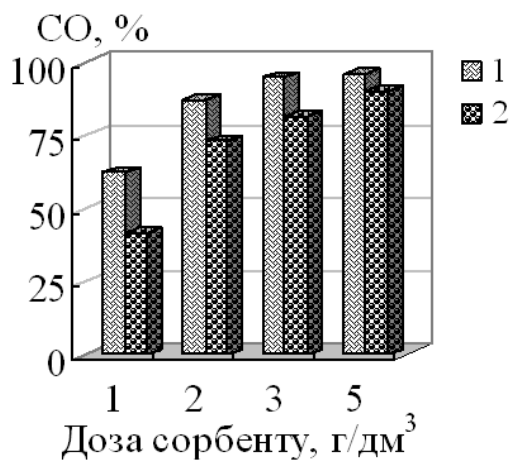
повне його поглинання поверхнею обох досліджуваних зразків, однак при подальшому збільшенні концентрації зазначеного іона металу величини його сорбції досягають більших значень на  $Zn_4Al_2O_7$ : граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для  $Zn_4Al_2O_7$  складають 120,5 мг/г, для  $Mg_4Fe_2O_7$  – 102,0 мг/г. Очевидно, це обумовлено різною величиною зміщення значень  $pH_0=5,0$  у лужну область (для сорбентів на основі гідроксидів  $Zn(II)$  та  $Al(III)$  –  $pH_{рівн}=7,5-8,2$ , для сорбентів на основі гідроксидів  $Mg(II)$  та  $Fe(III)$  –  $pH_{рівн}=9,2-10,4$ ). Таким чином, сорбція аніонів  $Cr(VI)$  на сорбенті з більш лужними властивостями зменшується внаслідок зростання концентрації  $OH^-$ -іонів. Варто також зазначити, що зі збільшенням вихідної концентрації

$Cr(VI)$  у водному розчині підвищується кількість біхромат-аніонів, що призводить до уповільнення сорбції на обох сорбентах, так як вилучення зазначеного токсиканта у вигляді  $Cr_2O_7^{2-}$  є, очевидно, стерично менш вигідним, ніж у вигляді  $HCrO_4^-$  та  $CrO_4^{2-}$ .

Досліджено вплив концентрації конкуруючих аніонів на вилучення зазначеного токсиканту з водних розчинів на  $Zn_4Al_2O_7$ . Практично не знижують сорбцію  $HCO_3^-$ -іони до їх концентрації 7 мг-екв/дм<sup>3</sup> та  $NO_3^-$ -іони – до 0,2 М. Збільшення дози досліджуваного сорбенту дозволяє зменшити вплив конкуруючих  $SO_4^{2-}$ -іонів і підвищити ефективність очищення водних розчинів від  $Cr(VI)$ : для  $Zn_4Al_2O_7$  (доза 3 г/дм<sup>3</sup>) при концентрації  $SO_4^{2-}$ -іонів 50 мг/дм<sup>3</sup> у водному розчині спостерігається практично повне вилучення (96 %) зазначеного токсиканту, а при дозі вказаного ШПГ 5 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення  $Cr(VI)$  з водних розчинів, що містять 100 мг/дм<sup>3</sup>  $SO_4^{2-}$ -іонів, досягає 90 % (рис. 9).

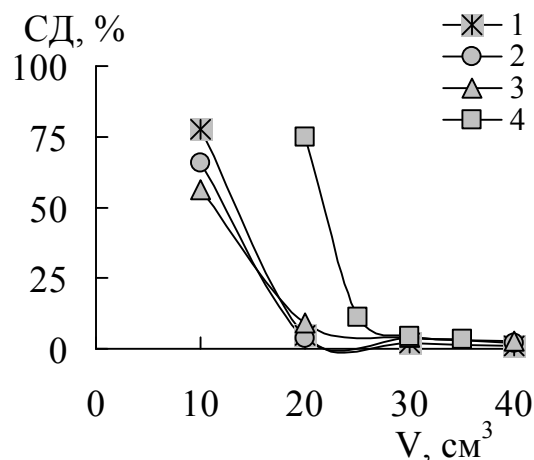
Досліджено десорбцію  $Cr(VI)$  з модельного хроматвмісного зразка кальцинованого  $Zn/Al$ -ШПГ. Як видно з рис. 10, максимальна кількість  $Cr(VI)$  десорбується при пропусканні через хроматографічну колонку вже перших 10 см<sup>3</sup> 0,1 М розчинів, що свідчить про швидкий іонний обмін між хромат-іонами, які знаходяться у міжшаровому просторі сорбенту і на його зовнішній поверхні, з  $OH^-$ -,  $CO_3^{2-}$ - і  $SO_4^{2-}$ -аніонами реагентів. Найбільш ефективним в якості десорбуючого реагенту для  $Cr(VI)$  виявився 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $NaOH$  (83,77 %

досліджуваного екотоксиканту вимивається після пропускання  $40 \text{ см}^3$ ), а також суміш  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaOH}$  із співвідношенням 1:1 (93,84 %).



$\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 50; 2 – 100

Рисунок 9 – Залежність ступеня очищення водних розчинів від  $\text{Cr(VI)}$  від дози сорбенту  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  та вмісту сульфат-іонів при  $\text{pH}_0=5,0$  та  $\text{C}_0^{\text{Cr(VI)}}=5,2 \text{ мг/дм}^3$



1 –  $\text{NaOH}$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
4 –  $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:1)

Рисунок 10 – Залежність ступеня десорбції  $\text{Cr(VI)}$  із зразку  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  від об'єму десорбуючих розчинів з концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$

Таким чином, за ефективністю десорбції  $\text{Cr(VI)}$  з кальцинованого  $\text{Zn/Al}$ -ШПГ в динамічних умовах десорбуючі реагенти з сумарною концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  можна розташувати в наступний ряд:  $(\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3) > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$ . Варто зазначити, що використання  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в якості десорбуючого реагенту дозволяє також регенерувати структуру кальцинованого  $\text{Zn/Al}$ -ШПГ до його вихідної карбонатної форми.

Враховуючи високу сорбційну здатність кальцинованої форми  $\text{Zn/Al}$ -ШПГ досліджено можливість його застосування для попереднього концентрування  $\text{Cr(VI)}$  з поверхневих і підземних вод з низьким рівнем концентрацій ( $1-10 \text{ мкг/дм}^3$ ) (табл. 3).

Запропонований сорбент дозволяє визначати  $\text{Cr(VI)}$  у природній воді, яка містить  $1 \text{ мкг/дм}^3$  (маса сорбенту  $0,500 \text{ г}$ , об'єм води  $0,5 \text{ дм}^3$ , повне розчинення хроматвмісного зразка  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  загальним об'ємом  $20 \text{ см}^3$ ), у той час як без концентрування можна визначити спектрофотометричним методом вміст досліджуваного токсиканту на рівні концентрацій  $15 \text{ мкг/дм}^3$ .

*Вилучення  $\text{Cr(VI)}$  баромембранними методами.* Досліджено вилучення із водних середовищ  $\text{Cr(VI)}$  при застосуванні КУУФ. При введенні  $\text{PEI}_{10}$  та  $\text{PEI}_{60}$  у модельні водні розчини  $\text{Cr(VI)}$  при ультрафільтраційному процесі спостерігається суттєве збільшення їх ступеня очищення (рис. 11, 12).

Таблиця 3 – Результати фотометричного визначення Cr(VI) у модельній та природній водах з використанням методу добавок ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )\*

Зразок води	Введено	Знайдено	Об'єм води для концентрування	$S_r^*$
	мкг/дм <sup>3</sup>		дм <sup>3</sup>	
модельна	1,8	1,7±0,03	6,0	0,02
модельна	7,0	7,1±0,29	2,0	0,01
модельна	10,0	10,1±0,30	0,5	0,02
підземна	-	1,8±0,11	5,0	0,05
підземна**	-	1,93	без концентрування	
водопровідна	1,0	0,9±0,08	5,0	0,09
водопровідна	2,5	2,6±0,03	1,0	0,01
р. Десна	-	2,2±0,09	5	0,03
р. Десна	1,0	3,2±0,15	5	0,04
р. Десна**	-	2,31	без концентрування	

\*  $n$  – кількість паралельних визначень,  $P$  – статистична імовірність,  $S_r$  – відносне стандартне відхилення.

\*\*Результати отримані методом ІЗП-МС.

Коефіцієнти затримування хромат-аніонів за допомогою ПЕІ<sub>10</sub> дещо більші, ніж з ПЕІ<sub>60</sub>. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що  $M_r$  ПЕІ<sub>10</sub> відповідає молекулярно-масовій межі затримування мембрани УПМ-20 (~ 20 кДа).

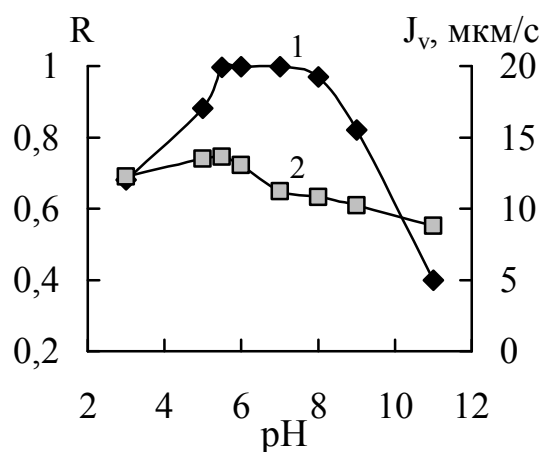


Рисунок 11 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від рН при мольному співвідношенні концентрацій ПЕІ<sub>10</sub>:Cr(VI) ≈ 8:1

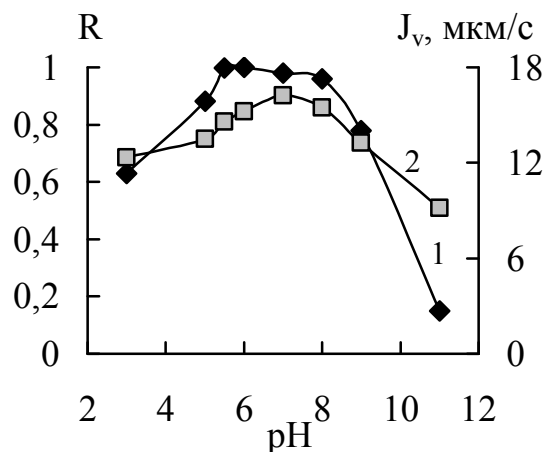


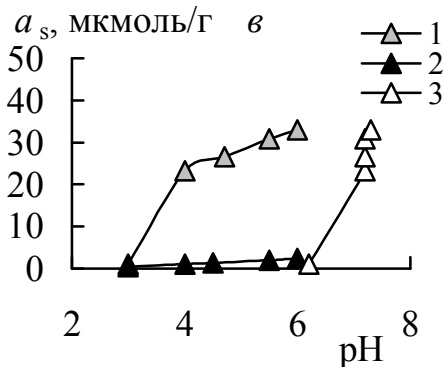
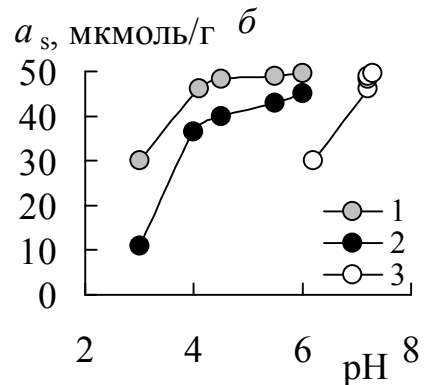
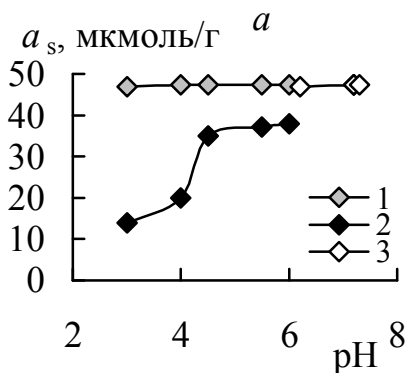
Рисунок 12 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від рН при мольному співвідношенні концентрацій ПЕІ<sub>60</sub>:Cr(VI) ≈ 8:1

Коефіцієнт затримування Cr(VI) з водних розчинів вказаною мембраною при рН=6,0 збільшується від 0,56 до максимально можливого – 0,999 (хромат-

аніони утворюють асоціати з четвертинними аміногрупами ПЕІ за рахунок сил електростатичної взаємодії в області  $pH=5,5-8,0$ . ПЕІ<sub>10</sub> та його асоціати Cr(VI)–ПЕІ<sub>10</sub> можуть потрапляти в пори мембрани УПМ-20 та частково перекривати їх, підвищуючи ступінь очищення води від Cr(VI). Поліпшенню процесу очищення сприяє також утворення динамічної мембрани з ПЕІ та асоціатів Cr(VI)–ПЕІ безпосередньо на поверхні зазначеної мембрани. При застосуванні ПЕІ<sub>60</sub> основну роль у затримуванні Cr(VI) відіграє динамічна мембрана на поверхні полімерної мембрани, оскільки ПЕІ<sub>60</sub> через більші розміри не потрапляє в пори мембрани, внаслідок чого при застосуванні ПЕІ<sub>60</sub> трансмембранні потоки через мембрану УПМ-20 дещо більші.

У п'ятому розділі розглянуто умови вилучення іонів токсичних металів (II) з водних середовищ сорбційним методом з використанням Zn/Al-FeCN та, для порівняння, – Zn/Al-CO<sub>3</sub>. Вказані екотоксиканти навіть у незначних концентраціях є небезпечними за рахунок здатності до високого ступеня біоаккумуляції та біомагніфікації.

Сорбційне вилучення іонів токсичних металів (II) карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ. На рис. 13, 14 приведено вплив значення pH модельного водного середовища з іонною силою, рівною 0,01, на величини сорбції іонів токсичних металів (II) зразками Zn/Al-CO<sub>3</sub> (на прикладі вилучення Cu(II), Pb(II) та Co(II)) та Zn/Al-FeCN. Практично повне вилучення характерне для Cu(II) вже при  $pH_0 > 2,8$  ( $pH_{рівн} = 6,2$ ) та для Pb(II) при  $pH_0 > 3,5$  ( $pH_{рівн} = 6,9$ ) на Zn/Al-FeCN.



1, 2 –  $pH_0$ , 3 –  $pH_{рівн}$

Рисунок 13 – Вплив pH водного розчину на величини сорбції Cu(II) (а), Pb(II) (б) та Co(II) (в) на зразках Zn/Al-FeCN (1, 3) та Zn/Al-CO<sub>3</sub> (2)

Максимальні величини сорбції інших токсикантів на Zn/Al-FeCN спостерігаються у діапазоні  $pH_0=4,0\div 6,0$  ( $pH_{рівн}=7,2\div 7,3$ ). У вказаному діапазоні pH спостерігається незначна сорбція Ni(II), Zn(II) та Mn(II) з водних розчинів у порівнянні з Cu(II), Co(II), Cd(II) та Pb(II). В інтервалі  $pH_0=4,5\div 6,0$  ( $pH_{рівн}=6,3\div 6,5$ ) максимальний ступінь сорбції Cu(II) на зразку Zn/Al-CO<sub>3</sub> становить 75 %. Для Pb(II) значні величини сорбції характерні при  $pH_0>4,0$  ( $pH_{рівн}=6,9$ ) як на Zn/Al-CO<sub>3</sub>, так і на Zn/Al-FeCN. Для Co(II) величини сорбції істотно нижчі на карбонатній формі Zn/Al-ШПГ в порівнянні з такими на гексаціанофератній. Ймовірно, основним механізмом вилучення зазначених токсикантів на Zn/Al-FeCN є утворення їх комплексних сполук з  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -іонами в міжшаровому просторі досліджуваного сорбенту. Так, у випадку сорбції Cu(II) (при її вихідній концентрації у розчині  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) спостерігається зміна забарвлення твердої фази сорбенту з білого кольору на червоно-бурий, характерний для гексаціаноферата міді (II), що є додатковим підтвердженням процесу комплексоутворення.

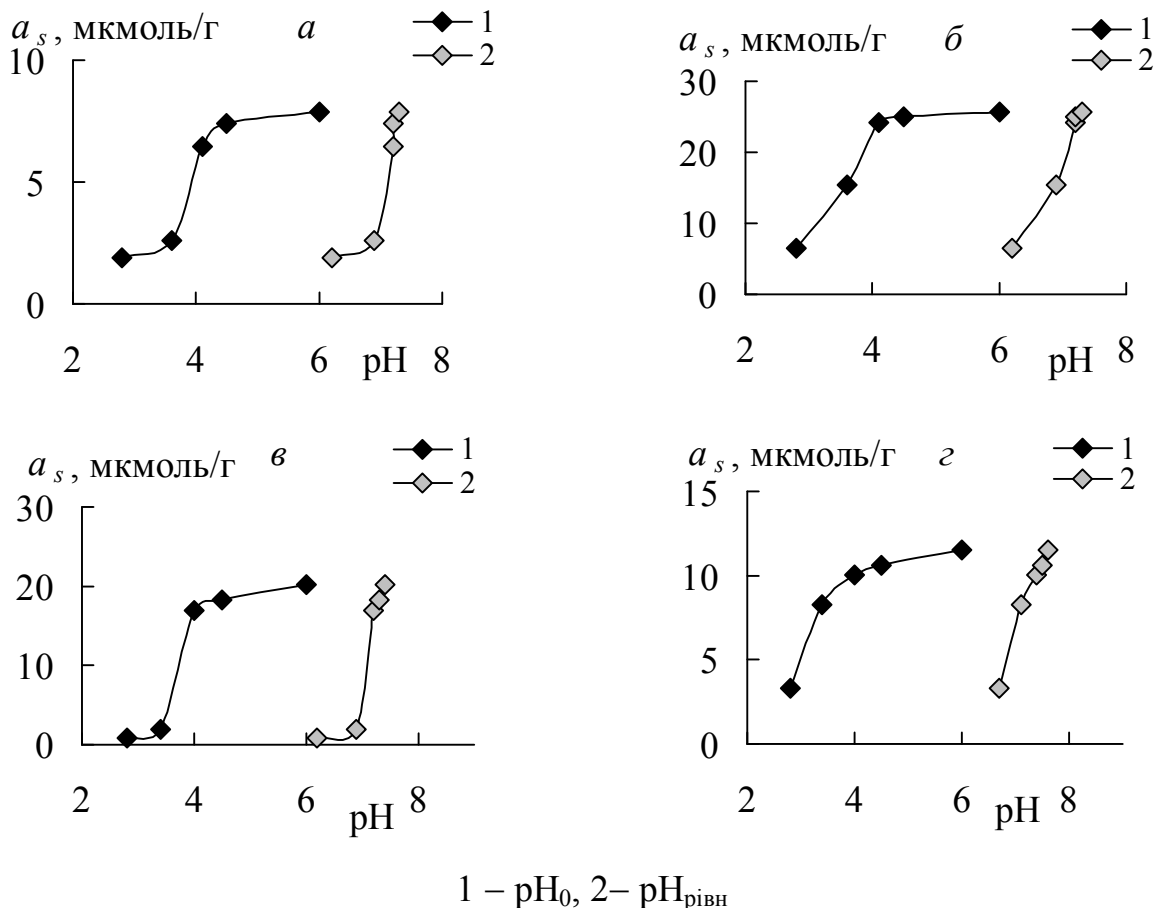


Рисунок 14 – Вплив pH водного розчину на величини сорбції Ni(II) (а), Cd(II) (б), Zn(II) (в) та Mn(II) (г) на зразку Zn/Al-FeCN

Вилучення Pb(II) на Zn/Al-FeCN, очевидно, відбувається також за рахунок осадження  $Pb(OH)_2$  (константа утворення осадів  $\lg K_s=15,2$ ), викликаного зміщенням  $pH_0=2,8$  до значення  $pH_{рівн}=6,2$ . Гідроксид свинцю (II) може осаджуватись як у вигляді окремої фази на поверхні сорбційного матеріалу, так і



ставати частиною структури ШПГ в результаті механізму заміщення. Крім того, вилучення досліджуваних токсикантів у зазначеній області рН на зразках Zn/Al-FeCN та Zn/Al-CO<sub>3</sub> відбувається, очевидно, внаслідок зв'язування їх з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також можливого ізоморфного заміщення іонів токсичних металів (II) на Zn(II) у структурі Zn/Al-ШПГ, особливо для Co(II), Ni(II) та Cu(II), розміри іонних радіусів яких близькі до розмірів Zn(II) ( $r_{Zn(II)}=83$  пм,  $r_{Co(II)}=82$  пм,  $r_{Ni(II)}=78$  пм,  $r_{Cu(II)}=72$  пм). Збільшення кількості сорбованих на Zn/Al-CO<sub>3</sub> іонів Cu(II) та Pb(II) при  $pH_{ривн}>6,0$  обумовлено, очевидно, також осадженням їх у вигляді гідроксокарбонатів (добуток розчинності для Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> становить  $7,8 \cdot 10^{-34}$  та Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> –  $1,5 \cdot 10^{-31}$ ). Для Co(II) утворення малорозчинних гідроксокарбонатів у зазначеній області рН водного розчину не характерно.

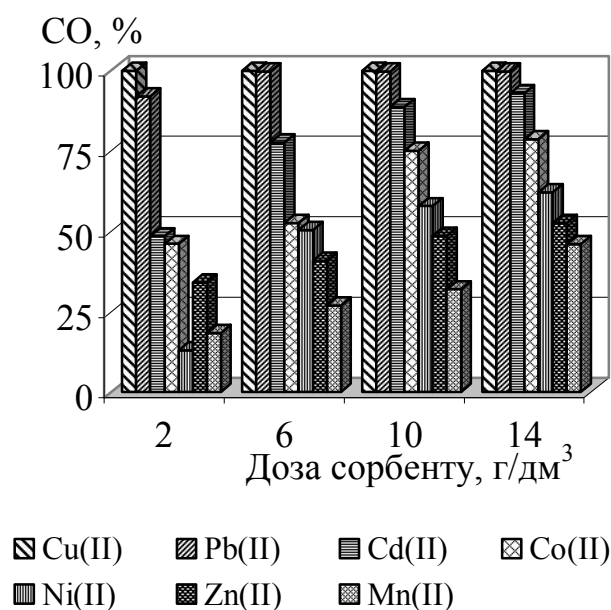


Рисунок 15 – Вплив дози сорбенту Zn/Al-FeCN на ступінь очищення багатокомпонентних водних розчинів від іонів токсичних металів (II) при  $pH_0=4,0$

розчину та вихідній концентрації іонів токсичних металів (II)  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> встановлено, що для зазначеного сорбенту характерний високий ступінь вилучення Cu(II), який відповідає нормативним показникам для I класу якості поверхневих вод, як джерел централізованого питного водопостачання.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива екологічна задача – запропоновано ефективне вилучення урану (VI), хрому (VI) та інших токсичних металів з водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками сорбційними методами з використанням шаруватих подвійних гідроксидів –

Встановлено, що при введенні Zn/Al-FeCN в кількості 2 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення води від Cu(II) з багатокомпонентних водних розчинів становить 99,7 % (рис. 15). Підвищення дози вказаного сорбенту до 6÷14 г/дм<sup>3</sup> призводить практично до повного вилучення Pb(II), що обумовлено його осадженням у вигляді гідроксиду ( $pH_{ривн}=7,4\div 7,6$ ). При цьому спостерігається також суттєве підвищення ступеня очищення від Cd(II) – 78÷93 % та Co(II) – 53÷79 %. При максимальній дозі Zn/Al-FeCN вилучається до 62 % Ni(II) та 52 % Zn(II), а також 46 % Mn(II).

У результаті порівняльного дослідження сорбційної ефективності Zn/Al-FeCN при  $pH_0=4,0$  та 6,5 багатокомпонентного водного

кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-, інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном Zn/Al-форми, а також методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації з застосуванням аніонних поверхнево-активних речовин, поліакриламідів аніонної та катіонної природи та поліетиленімінів різної молекулярної маси.

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. Встановлена висока ефективність сорбційного вилучення урану (VI) та інших токсичних металів – Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II), з водних середовищ та визначено умови досягнення максимально можливого ступеня очищення вод від досліджених екотоксикантів при використанні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ.

2. Вперше показано, що гексаціанофератна форма Zn/Al-ШПГ є ефективним сорбентом для вилучення різних форм урану (VI) у широкому діапазоні рН=3,0÷9,0 з водних середовищ різного солемісту, в т.ч. з шахтних вод уранопереробної промисловості. Визначено сорбційну ємність вказаного матеріалу по відношенню до урану (VI): граничне значення адсорбції, виходячи з рівняння Ленгмюра, становить 344,8 мкмоль/г.

3. Встановлено, що ефективність вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ в значній мірі визначається значенням рН розчину і формами знаходження досліджених екотоксикантів у водному розчині та відбувається за рахунок комплексоутворення з  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , іонного обміну та осадження гідроксидів металів. Уперше показано перспективність використання гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ з метою селективного вилучення міді (II) при її вихідній концентрації у воді  $\sim 300 \text{ мкг/дм}^3$ , що дозволяє досягати значень ( $< 1 \text{ мкг/дм}^3$ ), які відповідають нормативним показникам для джерел питної води I класу.

4. Запропоновано вилучення з водних середовищ сполук хрому (VI) сорбційним методом з використанням кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ, що здійснюється за механізмом іонного обміну та сорбції на зовнішній поверхні досліджуваних матеріалів. Зроблено оцінку сорбційної ємності вказаних матеріалів по відношенню до хрому (VI): граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  становлять 120,5 мг/г, для  $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$  – 102,0 мг/г. Показано, що для хрому (VI) кальцинована форма шаруватого подвійного гідроксиду цинку (II) та алюмінію (III) є значно ефективнішою, ніж магнію (II) та заліза (III), що обумовлено більш лужними властивостями сорбційних матеріалів на основі  $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ .

5. Результати дослідження десорбції хрому (VI) з поверхні зразка кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ показали, що за ефективністю десорбції хрому (VI) у динамічних умовах реагенти з сумарною концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  можна розташувати в ряд: (гідроксид натрію:карбонат натрію) > гідроксид натрію > карбонат натрію  $\geq$  сірчана кислота. Використання карбонату натрію дозволяє регенерувати структуру кальцинованої форми Zn/Al-шаруватого подвійного гідроксиду до його вихідної карбонатної форми.

6. На основі проведених систематичних досліджень вилучення урану (VI) та хрому (VI) з водних середовищ методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації встановлено, що для урану (VI) ефективними є аніонні поверхнево-активні речовини при концентраціях, близьких до їх ККМ (що є особливо важливим для очищення стічних радіоактивно забруднених вод спецпралень та душових). Крім того, показано, що катіонний поліакриламід з молекулярною масою 6000 кДа є високоефективним (коефіцієнт затримування урану (VI) мембраною УПМ-20 становить 0,999) в області рН, характерних для природних вод, на відміну від аніонної його форми. Ефективне вилучення хрому (VI) з використанням катіонного поліакриламиду з молекулярною масою 6000 кДа досягається при рН=7,0÷9,0, а при застосуванні поліетиленімінів різної молекулярної маси – при рН=5,0÷6,0.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Криворучко А.П. Влияние структуры анионогенных ПАВ на ультра- и нанофильтрационные процессы очистки урансодержащих вод / А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова, **Б.П. Яцик** // Радиохимия. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 82 – 87.

2. **Яцик Б.П.** Производные полиакриламида, как реагенты для очистки вод от U(VI) и Cr(VI) / **Б.П. Яцик**, Л.Ю. Юрлова, Г.Н. Пшинко, А.П. Криворучко // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 482 – 496.

3. Юрлова Л.Ю. Влияние полиэтиленimina на ультрафильтрационное извлечение хрома (VI) из загрязненных вод / Л.Ю. Юрлова, А.П. Криворучко, **Б.П. Яцик** // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 211 – 219.

*[1–3] Пошук та аналіз даних літератури, виконання експериментів щодо вилучення U(VI) та Cr(VI) баромембранними методами, участь у обговоренні результатів та написанні статей.*

4. Пшинко Г.Н. Извлечение Cr(VI) из водных растворов кальцинированными Zn/Al- и Mg/Fe-гидроталькитами / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик**, А.А. Косоруков, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 6. – С. 479–490.

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

6. Пшинко Г.Н. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик**, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 100 – 106.

7. Пузырная Л.Н. Процессы сорбции-десорбции в системе Cr(VI)–кальцинированный Zn/Al-гидроталькит / Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 3 – 13.

8. Пузырная Л.Н. Удаление Cu(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами / Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 366 – 377.

9. Пшинко Г.М. Сорбційні матеріали для очищення водних середовищ від урану (VI) / Г.М. Пшинко, Л.М. Пузирна, **Б.П. Яцик** // Ядерна енергетика та довкілля. – 2016. – № 1. – С. 65 – 72.

*[4–9] Пошук та аналіз даних літератури, виконання сорбційних експериментів щодо вилучення токсикантів, обробка та участь у обговоренні отриманих результатів, написанні статей.*

10. Пузырная Л.Н. Кальцинированный Zn/Al-гидроталькит – сорбент для удаления хрома (VI) из водных растворов / Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко, **Б.П. Яцик** // Актуальные проблемы экологии: материалы IX междунар. науч.-практ. конф. (Гродно, 23–25.10.2013 г.). – Гродно: ГрГУ, 2013. – С. 112 – 114.

11. **Яцик Б.П.** Сорбційне вилучення хрому (VI) з водних розчинів кальцинованими формами гідроталькітів / **Б.П. Яцик**, Л.М. Пузирна // Конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 28–29.11.2013 р.). – К: ІКХХВ НАН України, 2013. – С. 75 – 77.

12. Пшинко Г.Н. Кальцинированная форма гидроталькита для концентрирования Cr(VI) при его определении в водных средах / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик** // IX Всеукраинская конференция с аналитической химии: Тезы док./ Донецкий национальный университет (Донецк, 16–20.09.2013 г.). – Донецк: Изд-во «Ноулидж» (Донецкое отделение), 2013. – С. 165.

13. Пузырная Л.Н. Десорбция Cr(VI) с кальцинированного цинк-алюминиевого гидроталькита / Л.Н. Пузырная, **Б.П. Яцик**, О.С. Дихтярчук // Химия и жизнь: сб. мат-лов XIII международн. научно-практ. студ. конф. (Новосибирск, 27–28.03.2014 г.). – Новосибирск: НГАУ, 2014. – С. 100 – 103.

14. Пузирна Л.М. Сорбційне вилучення урану (VI) з водних середовищ шаруватим подвійним гідроксидом цинку та алюмінію, інтеркальованим гексацианоферрат(II)-іоном / Л.М. Пузирна, **Б.П. Яцик** // Актуальні проблеми дослідження довкілля: збірн. наук. праць VI Міжнародн. наук. конф. (Суми, 20–22.05.2015 р.). – Т. 2. – Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2015. – С. 140 – 142.

*[10–14] Проведення сорбційних експериментів щодо вилучення токсикантів, участь у обговоренні результатів та оформленні тез доповідей.*

## АНОТАЦІЇ

**Яцик Б.П. Вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ сорбційними та баромембранними методами.** – Рукопис. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України. – Київ, 2017.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої екологічної задачі – встановленню особливостей вилучення урану (VI), хрому (VI) та інших токсичних металів з водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками сорбційними методами з використанням кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-шаруватих подвійних гідроксидів та Zn/Al-форми, інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном, а також методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації з застосуванням поверхнево-активних речовин, поліакриламідів та поліетиленімінів різної молекулярної маси.

Проведений комплекс досліджень дозволив визначити загальні закономірності процесів сорбційного вилучення урану (VI) та інших токсичних металів – Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ при використанні гексаціанофератної форми Zn/Al-шаруватого подвійного гідроксиду. Показано, що для вилучення з водних середовищ аніонних сполук хрому (VI) кальцинована форма шаруватого подвійного гідроксиду Zn(II) та Al(III) є значно ефективнішою, ніж Mg(II) та Fe(III).

Досліджено умови вилучення урану (VI) та хрому (VI) з водних середовищ методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації та обґрунтовано вибір застосовуваних реагентів.

Ключові слова: важкі метали, екологічна безпека, радіонукліди, сорбція, токсиканти.

**Яцик Б.П. Извлечение урана (VI) и тяжелых металлов из водных сред сорбционными и баромембранными методами.** – Рукопись. – Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины. – Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению важной экологической задачи – установлению особенностей извлечения урана (VI), хрома (VI) и других токсичных металлов из водных сред с различными физико-химическими характеристиками сорбционными методами с использованием кальцинированных форм Zn/Al-, Mg/Fe- и Mg/Al-слоистых двойных гидроксидов и Zn/Al-формы интеркалированной гексацианоферрат(II)-ионами, а также методами реагентно-усиленной ультра- и нанофильтрации с применением поверхностно-активных веществ, полиакриламидов и полиэтилениминов различной молекулярной массы.

Проведенный комплекс исследований позволил определить общие закономерности процессов сорбционного извлечения урана (VI) и других токсичных металлов: Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) и Mn(II) из водных сред при использовании гексацианоферратной формы Zn/Al-слоистого двойного гидроксида. Показана возможность применения указанного сорбента для удаления как катионных, так и анионных форм урана (VI) в широком диапазоне pH=3,0÷9,0. Для селективного извлечения меди (II), предложена гексацианоферратная форма Zn/Al-слоистого двойного гидроксида, что позволяет достигать остаточных концентраций, соответствующих нормативным показателям для питьевой воды. Показано, что для извлечения из водных сред

анионных соединений хрома (VI) кальцинированная форма слоистого двойного гидроксида Zn(II) и Al(III) значительно эффективнее, чем Mg(II) и Fe(III). Установлено, что для десорбционного извлечения хрома (VI) в динамических условиях с поверхности указанных сорбентов наиболее целесообразно применение смеси водных растворов карбоната натрия и гидроксида натрия.

Исследованы условия извлечения урана (VI) и хрома (VI) из водных сред методами реагентно-усиленной ультра- и нанофильтрации и обоснован выбор применяемых реагентов. Предложено для эффективного извлечения урана (VI) из водных сред указанными методами использование анионных поверхностно-активных веществ при концентрациях, близких к их ККМ.

Ключевые слова: тяжелые металлы, экологическая безопасность, радионуклиды, сорбция, токсиканты.

**Yatsyk B.P. Removing uranium (VI) and heavy metals from water media by sorption and baromembrane methods.** – Manuscript. – The dissertation thesis for obtaining a degree of Candidate of chemical sciences, speciality 21.06.01 – ecological safety. – A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the important environmental problem – the establishment features of recovery of uranium (VI), chromium (VI) and other toxic metals from aqueous media with different physical and chemical characteristics by sorption methods using calcined form Zn/Al-, Mg/Fe- and Mg/Al-layered double hydroxides, Zn/Al-form intercalated hexacyanoferrate (II) ions, enhanced ultrafiltration and nanofiltration reagent methods using surfactants, polyacrylamide and polyethyleneimine of various molecular weight.

The complex research allowed to identify common patterns of processes sorption extraction of uranium (VI) – and other toxic metals Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and Mn(II) from aqueous media using hexacyanoferrate (II) form Zn/Al-layered double hydroxide. It is shown that for removal anionic compounds of chromium (VI) from aqueous media calcined form of a layered double hydroxide Zn (II) and Al (III) is significantly more effective than Mg(II) and Fe(III).

The extraction conditions of uranium (VI) and chromium (VI) from aqueous media by reagent enhanced ultra- and nanofiltration methods was investigated and selection of applied reagents was justified.

Keywords: heavy metals, environmental safety, radionuclides, sorption, toxicants.