

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Яцика Богдана Петровича
«Вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ сорбційними та
баромембранними методами», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата
хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Актуальність теми досліджень обумовлена необхідністю очищення від сполук U(VI) природних водних об'єктів і технологічних розчинів, зокрема: 1) рідких радіоактивних відходів (РРВ) різного походження; 2) стічних вод, які містять уран; 3) води для питного призначення, що має підвищену концентрацію урану. Для України є актуальним очищення не тільки РРВ з високим- та середнім рівнем активності, а і з низьким, які утворюються та накопичуються на діючих АЕС, або під час аварії (блокові води ЧАЕС); стічних вод уранопереробних та збагачувальних шахт (Жовті Води, Дніпропетровська область) або інших підприємств, пов'язаних з переробкою уранових руд; великих за площею стаціонарних водних об'єктів, таких як ставок-охолоджувач ЧАЕС, хвостосховище ПО «Придніпровський хімічний завод» (ПХЗ, Дніпродзержинськ), у яких розчинені у воді іонні форми U(VI) знаходяться у рівновазі з іонами, адсорбованими на твердих частках придонного шару. Крім радіонуклідів величезну небезпеку для водних екосистем складають важкі метали, що зв'язано з їхньою високою токсичністю. Останнім часом у зв'язку з прогресуючим забрудненням водойм, а також зростанням господарсько-питного і промислового водоспоживання все гострішим стає питання «чистої» води, а тому на сьогоднішній день вилучення неорганічних токсикантів з об'єктів довкілля для відновлення якості водних басейнів України залишається надзвичайно важливим завданням. Особливого значення набуває можливість прогнозування їх поведінки, а саме – визначення їх розподілу у водних системах, що дозволяє створювати раціональні схеми водоочистки, вибирати селективні сорбенти, які є не тільки високоефективними, а й економічно доцільними, оскільки при цьому суттєво зменшуватимуться об'єми шламів водоочистки, а відповідно, – і потенційне вторинне забруднення довкілля. Саме тому питання щодо створення високоефективних методів відновлення водних екосистем загалом і, через широке залучення селективних сорбційних матеріалів, розробку сорбційних та гібридних методів селективного вилучення неорганічних токсикантів на основі поглиблення уявлень про форми їх знаходження у водних системах, аналіз широкого кола токсичних компонентів у водних системах, зокрема, на сьогоднішній день є вельми важливим і потребує невідкладного вирішення.

У зв'язку з цим актуальність теми дисертаційної роботи Яцика Б.П., присвяченій розробці та вибору ефективних способів вилучення урану (VI), хрому (VI) та інших токсичних металів з



водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками не викликає жодних сумнівів.

Саме питання вилучення сполук урану (VI) та ВМ сорбційним методом з використанням шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) та реагентно-підсиленою ультра- (МПУФ) або нанофільтрацією (МПНФ) та поєднанням комплексоутворення з ультра- (КУУФ) або нанофільтрацією (КУНФ) розглядаються автором в представленій роботі. Суттєвим внеском до його наукових здобутків стало застосування баромембранних методів, зокрема, ультрафільтрації (УФ) та нанофільтрації (НФ), поєднання яких з іншими методами (комплексоутворенням, міцелоутворенням і т.д.) забезпечує високий ступінь очищення водних об'єктів як від урану (VI), так і важких металів (ВМ).

Наукова новизна, достовірність основних висновків та результатів дисертації.

Дисертантом вперше 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 рН=3,0÷9,0 з водних середовищ з різним солевмістом. Запропоновано кальциновані форми Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ для сорбційного вилучення з водних середовищ аніонних сполук Cr(VI). На підставі систематичних досліджень встановлені умови ефективного вилучення з водних середовищ U(VI) та Cr(VI) методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації.

Достовірність та надійність одержаних результатів, висновків і рекомендацій забезпечені використанням цілого ряду фізико-хімічних методів дослідження. Обґрунтованість, достовірність результатів і висновків роботи засвідчує також апробація роботи на багатьох наукових конференціях як в Україні, так і за її межами. Результати дисертаційної роботи освітлено у 14 публікаціях, з яких 9 статей у наукових виданнях, з них 8 – в авторитетних фахових виданнях.

Практичне значення. Дисертантом 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. Особливо слід відзначити, що 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).

Оцінка змісту дисертації. Дисертаційна робота, що рецензується, містить цікавий огляд літератури, великий об'єм фактичного експериментального матеріалу, одержаного з

використанням широкого спектру фізико-хімічних методів дослідження.

В *першому розділі* автором детально розглянуто питання стану урану (VI) та ВМ в об'єктах навколишнього середовища. 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.

Другий розділ присвячений характеристиці об'єктів та методик експериментальних досліджень. Описано синтез зразків 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 інтеркальовані гексаціаноферат(II)-іоном форми Zn/Al-ШПГ – $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot [Fe(CN)_6]_{0,5} \cdot 8H_2O$ (Zn/Al-FeCN). В розділі приведено також кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків.

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

Встановлено, що сорбційна здатність Zn/Al-FeCN відносно U(VI) залежить від рН вихідного розчину. Детально розглянуто основні механізми сорбції в залежності від його значень: це і утворення комплексних сполук U(VI) з гексаціаноферат(II)-іонами в міжшаровому просторі ШПГ, ізоморфне заміщення Zn^{2+} у складі сорбенту на UO_2^{2+} та за рахунок зв'язування U(VI) з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а в більш лужному розчині при $pH_0 \geq 9,0$ через утворення тільки аніонних форм U(VI) – $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[(UO_2(CO_3)_3)]^{4-}$, а при контакті досліджуваного водного розчину з повітрям переважає механізм іонного обміну аніонних форм U(VI) з гексаціаноферат(II)-аніонами у міжшаровому просторі сорбенту. Крім того, автор зазначає, що аніонні комплекси U(VI) можуть сорбуватися 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 лужного розчину, що призводить до деякого зниження сорбційної здатності Zn/Al-FeCN.

Досліджено вплив концентрації основних макрокомпонентів природних вод – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- та SO_4^{2-} , визначено граничне значення адсорбції U(VI) з рівняння Ленгмюра, яке становить 344,8 мкмоль/г, показано вплив дози сорбенту.

Досліджено особливості вилучення U(VI) із водних середовищ при застосуванні методів МПУФ та МПНФ. 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). Для урану (VI) та хрому (VI) показано, що катіонний поліакриламід з молекулярною масою 6000 кДа, на відміну від аніонної його форми, є високоефективним в області рН, характерній для природних вод.

В *четвертому розділі* приведено результати експериментальних досліджень, присвячених вилученню Cr(VI) сорбційними з використанням кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ та реагентно-підсиленими баромембранними методами. Встановлено, що найбільш ефективне видалення аніонних форм хрому(VI) з водних розчинів дослідженими сорбентами спостерігається в кислій та слабо кислій областях рН: при підвищенні рН від 4 до 8 величини адсорбції зменшуються на \approx (6-7)%. Показано, що на ступінь вилучення Cr(VI) впливають макрокомпоненти води, характерні для природних вод, зокрема, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , які можуть створювати конкуруючий вплив, оскільки їх структура, заряд і розмір між собою дуже близькі, а проте вплив однозарядних аніонів на вилучення хрому (VI) кальцинованими формами гідроталькітів практично не суттєвий.

Для вилучення Cr(VI) баромембранними методами запропоновано поліетиленіміни (ПЕІ) з M_r 10 та 60 кДа. Показано, що високий ступінь затримування Cr(VI) з водних розчинів обумовлений як утворенням асоціатів з четвертинними аміногрупами ПЕІ за рахунок сил електростатичної взаємодії в області рН=5,5–8,0), так і утворенням динамічної мембрани з ПЕІ та асоціатів Cr(VI)–ПЕІ безпосередньо на поверхні зазначеної мембрани.

В *п'ятому розділі* розглянуто умови вилучення Cu(II) та Pb(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) та Cd(II) з водних середовищ сорбційним методом з використанням Zn/Al- FeCN та, для порівняння – Zn/Al- CO_3 . Встановлено, що сорбція ВМ на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ значною мірою 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.

Дисертація та автореферат акуратно оформлені, матеріал викладено логічно та аргументовано. Літературний огляд включає 246 посилань і свідчить про добру обізнаність дисертанта з проблематикою дослідження. Автореферат та наукові публікації Яцика Б.П. в повній мірі відображають основні результати дисертації.

В той же час при розгляді матеріалів дисертації виникають деякі зауваження.

Зауваження до дисертації:

1. З оглядом на можливість практичного використання досліджених сорбентів, в дисертації слід було б привести українські регламентовані норми вмісту урану в очищеній воді, які б вказували на те, до якої норми необхідно прагнути на сьогодні при дезактивації водних

середовищ та навести залишкові концентрації урану у воді після її очищення. Така порівняльна інформація тільки б підкреслила важливість і актуальність проведених досліджень, оскільки уран - один з найбільш небезпечних елементів як через його токсичність, так і рухливість у воді.

2. При дослідженнях сорбції урану (VI) досліджено вплив багатьох факторів, в т.ч. природи і концентрації макрокомпонентів, типових для природних вод, проте зовсім не приймалися до уваги гумінові речовини природних вод, адже такі складові, наприклад, як гумінові та фульвокислоти проявляють значну комплексоутворюючу здатність, особливо до ураніліонів.
3. Чомусь в роботі відсутні дослідження щодо вилучення іонів важких металів, крім хромат-іонів, баромембранними методами, чи плануються такі дослідження в подальшій роботі?
4. В роботі мають місце деякі незрозумілі вирази:
 - «Дослідження показали...у кислій та лужній областях спостерігається різке зниження сорбції, оскільки при низьких значеннях рН дисоціація гідроксильних груп...» (стор. 25);
 - «Основними типами сорбційних біоматеріалів є: нежива біомаса (кора, лігнін, креветки...)» (стор. 28);
 - «(фірм «Aldrich» та «Fluka» (стор. 45); фірми «Fluka-Aldrich» (стор. 46);
 - «...збільшенні концентрації макрокатіонів і, особливо, CaCl_2 ,...»
 - «в мірні колби ємністю 25 см^3 відбирали по 10, 20, 30, 40, 50 та 100 мкг урану» (стор. 49).
5. Зустрічаються описки:
 - «...утворення як комплекси (замість як комплексів) складу...»(стор. 27);
 - аббревіатура ГМДТА (стор. 28) не внесена до переліку умовних позначень (стор. 6);
 - «електодом» замість «електродом» (стор. 44);
 - «...на спектрометрі спектрометрі...» (стор. 51);
 - «...із заданими (замість заданою) іонною силою...» (стор. 52);
 - «...в примембранном (замість примембранному)...» (стор. 77);
 - «...від 0,999 до 0,85...», 0,82 (табл. 3.7) (стор. 90);
 - Рис. 4.1 (стор. 93) немає позначення осі ординат, та позначення рис. 4.1 (а);
 - Рис. 4.4 (стор. 98) концентрація хрому 5 мг/дм^3 , а за текстом вихідна концентрація подана як $5,2 \text{ мг/дм}^3$;
 - «...становить 77 % і 90 %..., а в табл. 4.3 78 % і 94 %» (стор. 99);
 - «...упорівнянні (замість у порівнянні)» (стор. 117);
6. Концентрації субстратів виражені у різних одиницях (наприклад, мг/дм^3 – табл. 3.3; г/дм^3 – рис. 3.8; М – табл. 3.7; мг-екв/дм^3 – рис. 4.4; моль/дм^3 – табл. 4.4.

7. Відсутня інформація щодо регенерації застосованих сорбентів та інформація щодо утилізації відпрацьованих сорбентів.
8. Відсутня інформація щодо конкурентної сорбції трансуранових елементів, які є в деяких водних об'єктах поруч з ураном.

Зроблені зауваження ніяк не позначаються на загальній цінності приведенного в дисертації наукового матеріалу, не знижують наукове і практичне значення результатів дослідження і основних висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Достовірність основних результатів дисертаційної роботи є безсумнівною.

Висновок

Дисертаційна робота Яцика Богдана Петровича є закінченою науково-дослідною роботою, що дозволяє 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 та аніонних сполук хрому (VI) кальцинованою формою шаруватого подвійного гідроксиду Zn(II) та Al(III). Крім того, встановлено умови вилучення урану (VI) та хрому (VI) з водних середовищ методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації та обґрунтовано вибір застосовуваних реагентів.

Робота виконана на високому теоретичному і експериментальному рівнях, написана грамотно, матеріал викладено логічно.

За обсягом наукових досліджень, змістом, науковим рівнем, актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю та практичною значимістю робота дійсно відповідає сучасним високим вимогам ДАК МОН України, п. 11 постанови Кабінету Міністрів України “Порядок присудження наукових ступенів” № 567 (зі змінами) від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, її автор Яцик Б.П. безсумнівно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент

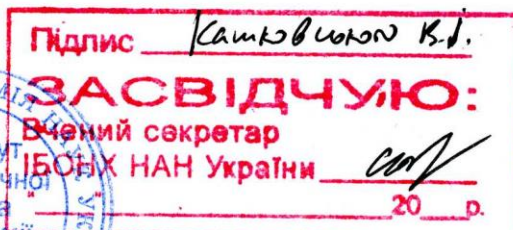
Завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу,
заступник директора з наукової роботи
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
канд. хім. наук, ст. наук. співр.

В.І. Кашковський

Підпис В.І. Кашковського засвідчую:

Вчений секретар Інституту,
канд. хім. наук

16 березня 2017 р.



С.В. Попільниченко