

## ВІДГУК

**офіційного опонента д.т.н., професора Радовенчика В. М. на дисертацію Пузирної Любові Миколаївни "Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів", подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека**

### **Актуальність теми дисертаційної роботи**

Однією з основних причин постійного зниження якості природних вод (як поверхневих так і підземних) в Україні є антропогенне забруднення за рахунок неочищених промислових стоків. Промисловість відноситься до найкрупніших водоспоживачів. Ефективність використання води в промисловості в значній мірі впливає на стан водних об'єктів. При низькому рівні технологій водопідготовки збільшується забір природної води та скид стічних вод у водойми. При недостатній ефективності очищення стічних вод у водні об'єкти із зворотними водами потрапляють значні кількості забруднюючих речовин, серед яких найбільш небезпечними є важкі та кольорові метали, радіонукліди, біогенні елементи.

В значній мірі зменшити забір природної води та скид стічних вод можливо при застосуванні сучасних ефективних технологій обробки води. Ізотопи Cs-137 та Sr-90 належать до одних з найбільш розповсюджених радіонуклідів, викинутих на території України в результаті аварії на Чорнобильській АЕС. Значні кількості ізотопів знаходяться в поверхневих водоймах, багато стічних вод з їх вмістом утворюється в результаті роботи АЕС. Разом з тим, ефективні наукові рішення для забезпечення дезактивації низькоактивних стоків, що накопичуються на атомних електростанціях, на сьогодні відпрацьовані недостатньо. Значну проблему складає і поховання вилучених з водного середовища радіонуклідів. Зважаючи на період напіврозпаду вказаних радіонуклідів та на той факт, що відмовитися від роботи АЕС в найближчому майбутньому навряд чи вдасться, питання видалення ізотопів цезію та стронцію із забруднених вод та їх поховання представляють для України значну проблему, що ускладнюється труднощами переводу ізотопів в нерозчинну форму, придатну для поховання.

Негативно впливає на ефективність очищення стічних вод від різного виду забруднень наявність в них в значно більших концентраціях інших, традиційних для природних вод компонентів – іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та ін. При цьому вміст основного забруднювача може складати менше  $1 \text{ мг/дм}^3$ . За таких умов найбільш прийнятними видаються сорбційні методи, котрі дозволяють селективно видаляти із водного середовища слідові концентрації екотоксикантів. Ефективність сорбційних методів визначається як властивостями самих сорбентів, так і можливістю забезпечення їх ефективного відділення від води після використання. Такі властивості характерні для сорбентів на основі шаруватих подвійних гідроксидів та гексаціанофератів металів, особливо після їх модифікації та надання магнітних властивостей. Остання властивість дозволяє ефективно розділяти тверду та рідку фази з використанням магнітного поля і в багатьох випадках виключити із технологічного процесу відстоювання та

відстійники. Позитивним моментом дисертаційної роботи є також той факт, що для вирішення поставлених задач було досліджено можливості використання сорбентів, що можуть бути синтезовані із дешевих та доступних матеріалів, що суттєво розширює територію можливого впровадження результатів роботи.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також тим, що вона є частиною науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України з 2010 р. до теперішнього часу. До складу роботи також ввійшли результати, отримані в рамках гранту Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на тему «Розробка ефективних сорбентів для очищення водних середовищ від урану(VI) та інших токсичних металів» (2015 р., № держреєстрації 0115U004701).

В цілому робота актуальна, дозволяє вирішувати ряд завдань екологічної безпеки і надзвичайно важлива для України з її дефіцитом водних ресурсів на значних територіях.

### **Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій**

Представлені в роботі наукові положення, висновки та рекомендації ґрунтуються на всебічному вивченні існуючих досягнень в галузі дезактивації рідких радіоактивних відходів, розробці нових ефективних рішень та проведенні комплексних експериментальних досліджень, які дозволили співставити ефективність існуючих рішень та запропонованих автором нових підходів.

Робота характеризується великим об'ємом виконаних експериментальних досліджень, які стали базою при розробці основних наукових положень з вирішення складної багатопланової задачі підвищення ефективності дезактивації рідких радіоактивних відходів, що містять продукти поділу та активації -  $^{234,235,238}\text{U}$ ,  $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  та ін.

Розроблені наукові положення, рекомендації і висновки дисертації узгоджуються з фундаментальними теоретичними уявленнями про процеси сорбції, синтезу та модифікації сорбентів, дезактивації рідких середовищ на фоні інших компонентів.

Достатня ступінь достовірності та обґрунтованість наукових результатів, висновків та рекомендацій, що отримані автором, забезпечуються:

- збіжністю результатів експериментальних досліджень з їх розрахунковими значеннями;
- використанням в експериментальних дослідженнях сучасних вимірювальних приладів, сучасної обчислювальної техніки та програмного забезпечення;
- використанням сучасних методів статистичної обробки експериментальних результатів;
- досвідом апробації отриманих результатів.

В цілому дисертація є завершеною науковою працею, яка оформлена згідно з вимогами державного стандарту ДСТУ 3008-95 "Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення" та ВАК України.

Роботу написано хорошою літературною мовою. Автор демонструє вміння стисло і логічно викладати суть проблеми, грамотно пояснювати запропоновані рішення. Експериментальні результати підтверджені даними теоретичних

розрахунків, зроблених на основі значної кількості фактичних даних. В цілому сукупність отриманих результатів є незаперечною та добре узгоджується із сучасним теоретичним рівнем уявлень про агрегативну стійкість дисперсних систем, стадії сорбції та десорбції процесів дезактивації рідин, процеси поховання радіоактивних матеріалів.

Таким чином, ступінь обґрунтованості, достовірність наукових положень, розроблених автором, висновків, рекомендацій не викликає сумнівів.

### **Наукова новизна роботи**

Дисертація є закінченою науковою роботою, в якій наукові висновки ґрунтуються на викладених в розділах 3-6 експериментальних та розрахункових даних. Після аналізу матеріалів дисертації можна відмітити новизну таких результатів.

Найбільш важливою частиною наукової новизни даної роботи є новий науково обґрунтований підхід до синтезу високоефективних та селективних сорбентів із наперед заданими властивостями на основі включення до їх складу відповідних органічних та неорганічних лігандів. Надання таким сорбентам магнітних властивостей суттєво покращує їх технологічність при використанні у реальних процесах водообробки. Важливим науковим результатом можна вважати і висновок про можливість зміни розміру міжшарового простору та поверхневого заряду сорбентів шляхом регулювання співвідношення катіонів дво- та тривалентних металів бруситоподібних шарів та інтеркальованого ліганду. Важливе наукове значення має висновок про те, що основними механізмами при сорбції екотоксикантів поліфункціональними сорбентами на основі шаруватих подвійних гідроксидів, модифікованих органічними та неорганічними лігандами є комплексоутворення з цими лігандами в міжшаровому просторі та на поверхні сорбентів з гідроксильними та фериольними групами, аніонний обмін, ізоморфне заміщення, осадження гідроксидів та гідроксокарбонатів металів. Разом з тим встановлено, що в основі процесу видалення з водних розчинів радіоізотопів Cs-137 магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) лежить, переважно, іонообмінний механізм та електростатична взаємодія вказаного іону з негативно зарядженими центрами на поверхні сорбенту. Вилучення ж іонів металів на цьому сорбенті відбувається за рахунок комплексоутворення з фероціанід-аніонами в структурі твердої фази.

Перелічені висновки мають наукову значимість, вони представляються новими, обґрунтованими і важливими для подальшого розвитку наукових досліджень в галузі водопідготовки та водоочищення.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Без сумніву, результати дисертації мають суттєве практичне значення. Головним є те, що результати виконаної роботи достатні для розрахунку реальних параметрів дезактивації рідких радіоактивних відходів, що сприяє швидкому їх впровадженню у виробництво. Удосконалення технологічної схеми дезактивації рідких середовищ шляхом використання синтезованих сорбентів дозволяє створювати ефективні процеси очищення води без попереднього видалення твердих часток та колоїдів. Наявність магнітних властивостей в окремих типах

сорбентів дозволяє реалізувати високопродуктивні технології очищення на досить обмежених територіях. Заслуговує на увагу фахівців і запропонована методика сорбційного концентрування водних розчинів при вмісті екотоксикантів нижче рівнів ГДК.

### **Короткий аналіз основного змісту дисертаційної роботи**

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, а також висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено інформацію про апробацію результатів досліджень і публікації, що висвітлюють основні положення дисертаційної роботи.

У першому розділі розкрито сучасний стан проблеми утворення та дезактивації рідких радіоактивних відходів. Проаналізовано основні джерела утворення рідких радіоактивних відходів, їх хімічний склад та обсяги. Критично розглянуто сучасні методи дезактивації води. Відмічено, що традиційні методи дезактивації відрізняються низькою ефективністю, значною складністю апаратного оформлення та високими експлуатаційними затратами, супроводжуються значними обсягами вторинних відходів. Відмічено також, що рівень поводження із рідкими радіоактивними відходами на території України не відповідає сучасним вимогам і потребує термінового покращення. Детально розглянуто сорбційні методи видалення радіонуклідів та інших екотоксикантів із водного середовища, проаналізовано основні положення гіпотези аналогій Кузнецова В. І., описано будову та особливості шаруватих подвійних гідроксидів, показано можливість цілеспрямованого регулювання властивостей сорбентів при їх синтезі та модифікації.

На підставі критичного аналізу літературних джерел вибрано напрям наукових досліджень та визначено наукові завдання для досягнення поставленої мети.

Другий розділ присвячено процесам синтезу сорбентів та дослідженню їх сорбційних та фізико-хімічних властивостей. Дослідження властивостей сорбентів проводили як модельних розчинах, так і на реальних водних середовищах. Багато уваги приділено методикам визначення вмісту різноманітних компонентів у водному середовищі, сорбційним дослідженням, використанню рентгенофазового методу та інфрачервоної спектроскопії, потенціометрії. В другому розділі знайшли відображення всі методи та методики, що застосовувалися в процесі досліджень. Описані також методи оцінки точності та достовірності експериментальних даних.

У третьому розділі наведено результати дослідження структури сорбційних матеріалів на основі шаруватих подвійних гідроксидів. Встановлено, що шаруваті подвійні гідроксиди, синтезовані в об'ємі роботи, характеризуються впорядкованою структурою та стабільним складом, а включення в структуру аніонів органічної природи призводить до зміни міжшарового простору. Серед основних факторів, що впливають на сорбційну здатність шаруватих подвійних гідроксидів визначено рН водного середовища та рН точки нульового заряду твердої фази, форма екотоксикантів та їх концентрації, тривалість контакту середовищ та маса сорбенту. Показано, що в основі процесів видалення з водного

середовища різноманітних забруднень лежить комплекс механізмів – комплексоутворення, іонний обмін, сорбція. Домінуючий механізм визначається формою токсиканта у водному розчині. Підтверджено високу селективність та ефективність Zn,Al-шаруватих подвійних гідроксидів, модифікованих карбоксильними комплексонами та цитрат-аніонами. Значні концентрації типових макрокомпонентів природних вод практично не впливають на ефективність процесу сорбції. Підтверджено високу ефективність гексаціанофератвмісних Zn,Al-шаруватих подвійних гідроксидів щодо радіонукліду  $^{137}\text{Cs}$ . Показано, що кінетичні властивості досліджених сорбентів найближчі до умов моделі псевдо другого порядку.

**Четвертий розділ** включає результати дослідження властивостей поліфункціональних кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-шаруватих подвійних гідроксидів, синтезованих у результаті термічної обробки впродовж 2 год при 400 °С. Сорбенти отримані з карбонатних форм відповідних матеріалів. Встановлено, що отримані сорбенти здатні до повного відновлення бруситоподібної структури, що дозволяє успішно застосовувати їх для вилучення з водного середовища аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів. Ефективність синтезованих сорбентів в значній мірі залежить водневого показника водного розчину, форми екотоксикантів в розчині, заряду поверхні твердої фази, наявності та концентрацій конкуруючих аніонів. Встановлено, що в основі вилучення сполук урану (VI) лежать одночасно кілька механізмів – комплексоутворення у міжшаровому просторі, зв'язування з гідроксильними групами на поверхні сорбентів, іонний обмін аніонних форм урану (VI), а також ізоморфного заміщення сполук урану на іони магнію. Створено наукові засади сорбційного очищення води синтезованими сорбентами від аніонних форм різних елементів.

**П'ятий розділ** включає результати вивчення структури магнітного калій цинкового гексаціаноферату (II). Встановлено, що сорбент має однорідну структуру, сформовану основними складовими, завдяки чому формуються активні сорбційні центри різної природи. Це забезпечує селективне поглинання з водних середовищ екотоксикантів катіонних та аніонних форм. Визначені основні фактори, що впливають на ефективність даного сорбенту – форми та концентрації екотоксикантів, форми та концентрації макрокомпонентів, рН водних середовищ, термін контакту фаз, доза та природа сорбенту. Встановлено, що процес видалення з водного середовища сполук урану (VI) реалізується, переважно, за механізмами утворення поверхневих комплексів, а також комплексів із фероціанід-іонами. Катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та фульвокислоти в концентраціях до 200 мг/дм<sup>3</sup> практично не впливають на ефективність вилучення сполук урану. Виявлено високу селективність та ефективність синтезованого сорбенту по відношенню до радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$ . При цьому видалення радіонукліду відбувається за рахунок іонного обміну цезію та калію, а також електростатичної взаємодії катіону радіонукліду із негативно зарядженими ділянками сорбенту. Показано також, що вилучення катіонів металів відбувається, переважно, за рахунок комплексоутворення з фероціанід-іонами.

**Шостий розділ** включає дослідження можливості використання синтезованих сорбентів для попереднього концентрування екотоксикантів при їх

вмісті у водному середовищі нижче ГДК. Визначено раціональні умови такого концентрування та фактори впливу на його ефективність. Запропоновані прості та ефективні методики визначення мікрокількостей екотоксикантів з попереднім їх сорбційним концентруванням. Підтверджено високу відтворюваність та достовірність вимірювань по запропонованій методиці, що дозволяє рекомендувати її для практичного застосування.

**Висновки** включають найбільш важливі наукові та практичні результати, отримані в дисертаційній роботі.

В **додатках** приведені хімічний склад водних середовищ, що використовувалися в процесі досліджень.

### **Оцінка ідентичності змісту автореферату й основних положень дисертації**

Зміст та структура автореферату ідентично відображають викладені у дисертації етапи проведення досліджень, основні наукові результати та висновки.

### **Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях**

Матеріали дисертаційної роботи опубліковано здобувачем в 44 наукових працях, у тому числі 25 статей у наукових виданнях (22 – у фахових виданнях України (категорія «А») та іноземних держав, 3 – у інших наукових виданнях), з них 21 індексується у міжнародній наукометричній базі Scopus, а також отримано 1 патент України на корисну модель та тези 18 доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

### **Апробація роботи**

Основні положення та наукові результати дослідження за напрямком дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях:

9-ая Международная конференция WasteEco-2012 «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 2012); Науково-практична конференція в рамках міжнародного форуму «Довкілля України» «Радіоекологія-2013. Чорнобиль-Фукусіма. Наслідки» (Київ, 2013); «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 2013); ІХ Всеукраїнська конференція по аналітичній хімії (Донецьк, 2013); ІХ міжнародна науково-практична конференція «Актуальные проблемы экологии – 2013» (Гродно, Белоруссия, 2013); ХІІ, ХІІІ Международная научно-практическая конференция «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013, 2014); VI, VII Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, 2015, 2017); Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» та «Сучасні тенденції – 2018» (Київ, 2016, 2018); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016); VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія» (Львів, 2017); II Всеукраїнська конференція студентів та молодих учених «Теоретичні та прикладні аспекти досліджень з біології, географії та хімії» (Суми, 2018); «VinSmartEco»: I Міжнародна науково-

практична конференція (Вінниця, 2019); Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» (Kyiv, 2019); «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція (Київ, 2019).

### Недоліки та зауваження

При розгляді дисертаційної роботи були виявлені окремі недоліки та сформульовані наступні зауваження:

1. Оскільки основні процеси у водному середовищі проходять на поверхні сорбентів, то важливе значення мають характеристики, що її описують. В роботі не приділено необхідної уваги таким параметрам як гранулометричний склад, дисперсність, чи питома площа поверхні і т.і.

2. Автором широко декларується наявність у сорбентів магнітних властивостей. Однак, будь-які результати їх визначення відсутні. В то й же час, навіть класичний магнетит може змінювати їх в досить широких межах, особливо після модифікації іншими сполуками.

3. Фероціаніди металів в лужному середовищі можуть не лише десорбуватися з поверхні твердої фази, а й руйнуватися із втратою своїх властивостей до поглинання радіонуклідів. І тут важливо визначити межу їх ефективного застосування з точки зору водневого показника стічної води. Цьому питанню в роботі приділено недостатньо уваги.

4. Окремі результати важко піддаються сприйняттю. Так, на рис. 4.5 стор. 233 графік залежності величини сорбції U(VI) від рН представляє собою ідеальну пряму лінію в діапазоні рН 2 – 10, що сумнівно при зміні стану як іонів урану, так і поверхневих властивостей сорбенту.

5. Щодо стійкості відпрацьованих сорбентів в навколишньому середовищі (стор. 236) варто зауважити, що в умовах підвищення кислотності поверхневих вод доцільно було б дослідити надійність фіксації радіонуклідів крім нейтрального та лужного середовищ, ще й в кислому.

6. Не зовсім зрозуміло призначення графіків на рис. 4.8 стор. 238, на котрих зображені залежності величини сорбції для 4 типів сорбентів та 3 забруднювачів в широкому діапазоні рН. Майже для всіх типів сорбентів і іонів міді, кобальту та кадмію величина сорбції складає 100 мкмоль/г. Пояснити таку стабільність досить важко.

7. В окремих випадках можна відзначити не досить вдале компонування результатів досліджень. Так, рис. 4.10 стор. 241 було б доцільніше представити у вигляді двох графіків, на одному з яких приведені ізотерми сорбції для одного типу сорбентів, на другому – для іншого типу сорбентів. Підбираючи різні масштаби, рисунки можна було б зробити більш інформативними.

8. Незважаючи на стисле та логічне викладення матеріалу, в роботі зустрічаються помилки у вигляді відсутності позначення осей (стор. 172, 176, 261), різних значень однакових величин на графіках та в тексті (стор. 190), різнокольоровості діаграм, неузгодженість відмінків в реченнях і т.п.

Приведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не принижують наукової новизни отриманих результатів.

### Загальний висновок

Дисертаційна робота Пузирної Любові Миколаївни "Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів", яку представлено на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, є закінченою науковою працею і відповідає чинним вимогам законодавства України. Основні наукові положення, висновки та рекомендації роботи не викликають сумнівів. В дисертації отримані суттєві нові наукові та практичні результати. Дисертаційна робота в цілому вирішує важливу народногосподарську проблему, яка має наукову новизну та практичну цінність, дозволяє суттєво покращувати техніко-економічні та екологічні параметри при дезактивації рідких радіоактивних розчинів.

Зважаючи на приведені вище зауваження, що представлена дисертаційна робота "Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів" за своєю актуальністю, достовірністю результатів досліджень, новизною і практичному значенню повністю відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (із 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 – Пузирна Любов Миколаївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент, професор кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", доктор технічних наук, професор

/В. М. Радовенчик/

Підпис В. М. Радовенчика засвідчую:

Вчений секретар  
КПІ ім. Ігоря Сікорського



/ В. В. Холявко /