

## ВІДГУК

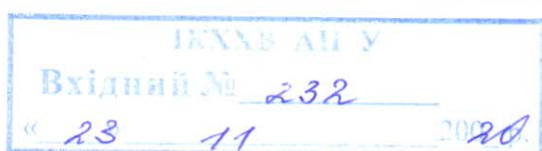
офіційного опонента на дисертаційну роботу Пузирної Любові Миколаївни «Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук (спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека)

**Актуальність роботи.** На сьогодні вирішення проблем радіаційного та хімічного забруднення водних об'єктів довкілля набуло надзвичайно важливого значення, оскільки загроза порушення екологічної рівноваги, спричинена техногенним впливом на навколишнє середовище, часто викликає незворотні зміни та створює загрозу життєдіяльності екосистем. У зв'язку з цим однією з найважливіших проблем екологічної безпеки є дослідження, направлені на визначення шляхів та розробку методів вилучення з вод радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів.

Значна увага вченими приділяється ефективному (особливо на стадії глибокого доочищення екотоксикантів), легкокерованому сорбційному методу. У порівнянні з іншими класами сорбційних матеріалів неорганічним сорбентам властивий ряд переваг: механічна, хімічна та частково радіаційна стійкість, а також висока селективність при вилученні екотоксикантів з вод різного складу. Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) та гексаціаноферати перехідних металів являють собою класи сполук, які заслуговують особливої уваги у вирішенні даної проблеми. Однак дослідженню поліфункціональності вказаних сорбентів щодо вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів катіонної та аніонної природи з водних середовищ приділяється недостатньо уваги. Тому дисертаційна робота Пузирної Л.М., присвячена створенню наукових засад цілеспрямованого отримання екологічно безпечних поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, їх магнітних форм та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями та науковому обґрунтуванню умов їх використання для очищення водних середовищ від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів, є особливо важливою для екологічної безпеки.

Високий рівень актуальності роботи за формальними ознаками також підтверджується й наведеним у дисертації значним переліком державних та конкурсних програм, тем та проектів по вирішенню проблем радіаційного та хімічного забруднення.

**Короткий аналіз змісту роботи.** Дисертаційна робота Пузирної Л.М. містить: анотацію; список опублікованих робіт автора; зміст; перелік умовних позначень; вступ; шість розділів; висновки та список використаних джерел наукової літератури; два додатки.



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

У *першому розділі* розглянуто сучасні аспекти радіаційного та хімічного забруднення водних середовищ. Також обґрунтовано на підставі основних положень гіпотези аналогій Кузнецова В.І. регулювання цілеспрямованого синтезу високоефективних та селективних сорбційних матеріалів. Проведено критичний аналіз із застосування ШППГ та гексаціанофератів у сорбційних методах водоочищення.

У *другому розділі* обґрунтовано вибір основних об'єктів, наведено методики отримання поліфункціональних сорбентів, визначення їх хімічного складу та дослідження їх фізико-хімічних та сорбційних характеристик, а також описано методи аналітичного контролю вмісту неорганічних екотоксикантів.

*Третій розділ* присвячено узагальненню результатів дослідження сорбційних властивостей інтеркальованих неорганічними та органічними лігандами Zn,Al- та Mg,Al-ШППГ та їх магнітних композитів при вилученні катіонних та аніонних форм радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів з вод різного хімічного складу.

У *розділі 4* розглянуто сорбційні властивості кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШППГ для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів, хромат- та фосфат-аніонів.

Результати дослідження сорбційних властивостей магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів наведені у *розділі 5*.

*Розділ 6* присвячений узагальненню результатів дослідження з сорбційного концентрування радіонуклідів, токсичних металів та фосфат-іонів з природних вод для їх подальшого аналітичного визначення.

Наукові положення, теоретичні узагальнення та висновки достатньо обґрунтовані.

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

### Найбільш вагові наукові результати:

- запропоновано новий науково обґрунтований підхід до цілеспрямованого отримання поліфункціональних матеріалів, що містять у складі органічні та неорганічні ліганди з функціонально-аналітичними угрупованнями на основі ШППГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями для відновлення якості гідросфери шляхом очищення (доочищення) водних середовищ з різним солевмістом від широкого спектру екологічно небезпечних компонентів катіонної та аніонної природи: радіонуклідів – U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , та інших неорганічних екотоксикантів – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II), хромат- та фосфат-аніонів;

- показано можливість регулювання селективності поліфункціональних сорбентів до неорганічних екотоксикантів шляхом варіювання природи і співвідношення катіонів M(II)/M(III) бруситоподібних шарів та інтеркальованого ліганду, що спричиняє зміну розмірів міжшарового простору (збільшення відстані між бруситоподібними шарами) та заряду поверхні сорбентів. Також обґрунтовано вибір функціонально-аналітичних угруповань міжшарового ліганду ШППГ залежно від природи та форм існування екотоксикантів у водному середовищі, що дозволяє забезпечувати високу сорбційну здатність вказаних матеріалів щодо неорганічних екотоксикантів, а наявність магнітної складової – технологічність застосування в процесах водоочищення;

- показано, що сорбція радіонуклідів та важких металів, а також хромат- та фосфат-аніонів поліфункціональними сорбентами на основі ШППГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, кальцинованих та магнітних форм, обумовлена комплексоутворенням з лігандами в міжшаровому просторі сорбентів та на їх поверхні з гідроксильними та фериновими групами, а також аніонним обміном, ізоморфним заміщенням та осадженням гідроксидів та гідроксокарбонатів металів;

- вилучення  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) відбувається переважно за рахунок іонообмінного характеру поглинання та електростатичної взаємодії катіону даного радіонукліду з негативно зарядженими центрами на поверхні магнітного поліфункціонального матеріалу; вилучення Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) відбувається внаслідок їх комплексоутворення із  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами у структурі поліфункціонального сорбенту та взаємодії з депротонованими поверхневими гідроксильними та фериновими групами вказаного поліфункціонального сорбенту.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі одержаних у даній дисертаційній роботі результатів запропоновано використання поліфункціональних

матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, а також їх кальцинованих форм для вилучення аніонних форм U(VI) із низькоактивних РРВ шахтних вод уранопереробної промисловості.

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

Дисертантом запропоновано унікальні ШПГ з магнітними властивостями та магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для очищення РРВ в промислових масштабах із застосуванням методу магнітної сепарації для відокремлення відпрацьованої твердої фази сорбентів, що сприяє значному спрощенню та автоматизації процесів водоочищення з одночасним підвищенням безпеки роботи обслуговуючого персоналу.

На прикладі  $^{137}\text{Cs}$ , Cu(II), хромат- та фосфат-аніонів дисертантом показано, що синтезовані поліфункціональні матеріали можна ефективно застосовувати для сорбційного концентрування радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів із природних водних середовищ з подальшим їх аналітичним визначенням.

**Достовірність і повнота висвітлення результатів.** Одержані експериментальні результати ґрунтуються на сучасних та традиційних фізико-хімічних методах дослідження. Склад поліфункціональних сорбентів в повній мірі забезпечено використанням методів аналітичного контролю: спектрофотометричний, атомно-абсорбційний та мас-спектрометричний з індуктивно зв'язаною плазмою, хроматографічний. Активність радіонуклідів визначалася з допомогою радіометричного методу. Рентгенографічний метод застосовували для визначення та уточнення структури та встановлення однофазності сорбентів. Методом ІЧ-спектроскопії досліджували структуру сорбентів до та після сорбційного вилучення неорганічних екотоксикантів. Методом рН-іонометрії вимірювали рН водних середовищ та визначали рН точки нульового заряду поверхні сорбентів. Вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів проводили сорбційним методом у статичних та динамічних умовах. Для оцінки точності та достовірності результатів застосовували статистичні методи їх обробки, а для перевірки правильності визначення – метод добавок.

Враховуючи результати фізико-хімічних методів дослідження, запропоновані автором наукові положення, висновки та рекомендації є цілком обґрунтованими і достовірними.

Опрацювання ідеї та напрямків дослідження, вибір об'єктів та методів дослідження, критичний аналіз даних літератури, планування та проведення всіх

експериментальних досліджень здійснено особисто автором або під його безпосереднім науковим супроводом. Інтерпретація та узагальнення отриманих даних, формулювання положень та висновків дисертації здійснено здобувачем одноосібно. Результати спільних досліджень, отримані з іншими дослідниками, що обговорюються у дисертаційній роботі, мають відповідні посилання в кожному експериментальному розділі.

Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином. Стиль дисертаційної роботи свідчить про високий теоретичний та науковий рівень автора. Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи та розкриває основні її положення.

Проте до дисертаційної роботи є ряд **зауважень**:

1. Автором дисертаційної роботи встановлено, що сорбційна спорідненість магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) до  $^{90}\text{Sr}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) значно нижча –  $K_d = (0,8 \div 2,9) \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ), порівняно з  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ), для якого досягаються високі значення  $K_d = (0,5 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$  в широкому інтервалі  $\text{pH}_0 = 3,5 \div 9,0$ . Чому радіонукліди стронцію за сорбційною поведінкою відрізняються від цезію? Чим обумовлена така різниця в сорбційній поведінці вказаних радіонуклідів щодо даного поліфункціонального матеріалу?

2. Із дисертаційної роботи не зовсім зрозумілий критерій вибору неорганічних аніонів, зокрема фосфат-аніонів, для дослідження при вилученні з водних середовищ. Останнім, на мій погляд, приділяється невиправдано багато уваги.

3. При аналізі особливостей та екологічної ефективності запропонованих сорбційних технологій очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів із вод різного типу поліфункціональними матеріалами не зроблена хоча б орієнтовна економічна оцінка доцільності цих матеріалів, зокрема, особливо в порівнянні з традиційними сорбентами.

4. Багатократно звертаючись до основних положень гіпотези аналогій Кузнецова В.І., автор, на жаль, навіть не зробив посилання на першоджерело за його іменем.

5. У висновках до розділу 5 сказано, що сорбційна здатність  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{KZnHCFe}$  щодо аніонних форм  $\text{U(VI)}$  при  $\text{pH} \geq 7,0$  є достатньо високою за рахунок утворення уранілкарбонатних комплексів і дозволяє досягти вилучення 87% даного радіонукліду з низькоактивних РРВ. Хоча цей відсоток і високий, але в даному напрямку слід проводити

більш глибокі дослідження з помітним збільшенням сорбції. Уран є уран і коли лишається його помітний вміст у РРВ-водах - це небезпечно.

6. На стор.264 відмічається висока міцність фіксації U(VI) після його сорбційного вилучення у структурі кальцинованих Mg, Fe-ШПГ шляхом десорбції різними реагентами з відпрацьованих шламів термічно оброблених при 600 та 800°C. Але цього не зовсім достатньо для захоронення відходів урану, який з часом спочатку помітно, а потім прискорено руйнуватиме матрицю Mg, Fe-ШПГ з послідуною гідратацією її уламків та утворенням рідких радіоактивних фаз.

7. Наукові засади сорбційного очищення радіоактивних вод часто розпливчаті, нечіткі, строго послідовні і за виключенням Розділу 6 формулюються не з узагальнень результатів проведених досліджень, а з аналізу і опрацювання цілого ряду інших літературних джерел.

8. Значна кількість рисунків в дисертації та авторефераті дублюється таблицями, чого не слід було б робити.

9. Переважну більшість дефрактограм не потрібно було наводити в авторефераті. І взагалі, замість неприпустимо великої кількості рисунків (26) в авторефераті автору слід було б сформулювати основні положення гіпотези аналогій Кузнецова В.І. та наукові засади сорбційного очищення радіоактивних вод.

10. Термін «різнометальні кальциновані ШПГ» вживати не слід. Потрібно «різнометалічні»...

Зазначені зауваження не впливають на наукову та практичну цінність проведеного Пузирною Л.М. комплексного дослідження процесів сорбційного вилучення катіонних і аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з вод поліфункціональними матеріалами на основі ШПГ, гексаціанофератів металів та їх композитів.

**Заклучна оцінка роботи.** За сукупністю ознак, а саме – актуальністю, рівнем та об'ємом виконаних досліджень, науковою та практичною значимістю отриманих та узагальнених результатів, що вносять суттєвий вклад в екологічну безпеку держави, та створюють наукове підґрунтя для подальшого розвитку фундаментальних та прикладних аспектів сорбційних процесів очищення вод, дисертаційна робота «Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів» є завершеним науковим дослідженням, що повністю

відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Про затвердження 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.

Завідувач кафедри неорганічної хімії  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
член-кор. НАН України, д-р хім. наук, проф.

М.С. Слободяник

Підпис член-кор. НАН України,  
д-р хім. наук, проф. М.С. Слободяника  
засвідчую:

