

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

**ПУЗИРНА ЛЮБОВ МИКОЛАЇВНА**



УДК 504.4.062.2:[504.4.054+544.723]

**ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ВИСОКОСЕЛЕКТИВНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ  
ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД РАДІОНУКЛІДІВ ТА ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ  
ЕКТОКСИКАНТІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ – 2020

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

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України,  
доктор хімічних наук, професор  
**Слободяник Микола Семенович**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка,  
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович**,  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів


доктор технічних наук, професор  
**Радовенчик Вячеслав Михайлович**,  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»,  
професор кафедри екології та технології рослинних  
полімерів

Захист відбудеться **«03» грудня 2020 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: бульв. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03142.

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

Автореферат розісланий « \_\_\_ » **жовтня 2020 р.**

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність.** На сьогодні головною умовою використання ядерної енергетики є зменшення впливу ідентифікованих загроз навколишньому середовищу, підвищений ризик виникнення яких є актуальним для України у зв'язку з продовженням строку експлуатації енергоблоків атомних електростанцій (АЕС) та приросту видобутку урану на підставі «Енергетичної стратегії України на період до 2035 р.», а також неподоланими наслідками Чорнобильської катастрофи.

Надзвичайно гострою є проблема накопичення значних об'ємів рідких радіоактивних відходів (РРВ), зокрема низького рівня активності, як найбільш небезпечний техногенний наслідок використання ядерної енергетики для навколишнього середовища. Варто зазначити, що технологічний процес у нормальному (штатному) режимі роботи на АЕС завжди супроводжується утворенням РРВ, які переважно 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.), і навіть після повного виведення із експлуатації підприємств ядерної енергетики, особливо пов'язаних з видобутком та переробкою уранових руд, небезпека радіоактивного забруднення довкілля зберігається протягом тривалого часу. Ускладнює процеси очищення (доочищення) РРВ наявність у них значно більших концентрацій нерадіоактивних компонентів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) порівняно з радіонуклідами.

Тому АЕС та промислові підприємства ядерної енергетики повинні мати резервний фонд екологічно доцільних та економічно прийнятних сорбентів для очищення значних об'ємів радіоактивно забруднених водних середовищ різного хімічного складу, як засобів швидкого реагування при виникненні аварійних ситуацій, що могли б запобігти глобальному забрудненню екосистем в надзвичайних ситуаціях, та для концентрування при проведенні моніторингу еколого-геохімічного стану водних об'єктів довкілля.

З безлічі запропонованих на сьогодні для дезактивації РРВ сорбційних матеріалів найкращі якості (селективність до широкого кола екотоксикантів, механічна, хімічна та радіаційна стійкість, переважно низька вартість) властиві неорганічним сорбентам шаруватої та каналної структури, до яких належать шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) та гексаціаноферати металів. Цілеспрямований синтез та модифікація структури вказаних сорбційних матеріалів функціональними угрупованнями, враховуючи їх фізико-хімічні особливості будови, на основі положень гіпотези аналогій Кузнєцова В.І. дозволяє підвищити їх селективність щодо катіонних і аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів та спрогнозувати доцільність їх застосування у процесах водоочищення/доочищення. Надання даним сорбентам магнітних властивостей спрощує процес сорбційного вилучення та концентрування радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів за рахунок автоматизації механічного відокремлення твердої фази сорбційного матеріалу від очищеного водного середовища. Крім того, застосування таких високоефективних сорбентів запобігає вторинному забрудненню довкілля та зменшенню економічних витрат за рахунок значного скорочення об'ємів РРВ та можливості їх подальшого довгострокового безпечного зберігання шляхом термічної обробки кінцевих продуктів сорбційного водоочищення.

Саме тому дана робота присвячена розробці наукового підходу, що базується на гіпотезі аналогій Кузнецова В.І, до отримання поліфункціональних високоселективних сорбційних матеріалів та їх раціонального застосування для вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів, особливо їх мікрокількостей, з водних середовищ різного хімічного складу, що є одним із важливих та *актуальних* завдань екологічної безпеки.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційне дослідження виконано у рамках науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами: «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); «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040); «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U000833); «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000015); «Нові сорбенти, функціоналізовані та модифіковані наноматеріали з магнітними властивостями, для видалення екотоксикантів з водних середовищ» (2018-2022 рр., № держреєстрації 0118U003018); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000014), а також конкурсу Державного фонду фундаментальних досліджень України в рамках грантів Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених за темою: «Розробка ефективних сорбентів для очищення водних середовищ від урану(VI) та інших токсичних металів» (2015 р., № держреєстрації 0115U004701).

**Мета** роботи полягає у створенні наукових засад цілеспрямованого отримання екологічно безпечних поліфункціональних матеріалів на основі шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), їх магнітних форм та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями та науковому обґрунтуванні умов їх використання для очищення водних середовищ від радіонуклідів – U(VI), <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, та інших неорганічних екотоксикантів – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) і Mn(II), хромат- та фосфат-аніонів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **наукові та практичні задачі:**

- визначити особливості процесів синтезу поліфункціональних матеріалів з покращеними сорбційними та кінетичними характеристиками на основі ШПГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату, зокрема враховуючи положення гіпотези аналогій Кузнецова В.І. при інтеркаляції різними органічними та неорганічними лігандами міжшарового простору синтезованих ШПГ, їх кальцинації, а також модифікації поверхні ШПГ та калійцинкового гексаціаноферату (II) магнетитом; провести ідентифікацію однорідності синтезованих поліфункціональних сорбентів методами рентгенофазового та хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії; встановити їх хімічний склад;

- визначити умови ефективного та селективного використання поліфункціональних сорбентів для вилучення 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) і Mn(II), хромат- та фосфат-аніонів з модельних та природних вод різного складу та низькоактивних РРВ на основі встановлення взаємопов'язаних складових системи сорбент-розчин, а саме: стану водного середовища, кінетичних та рівноважних характеристик процесу сорбції;

- встановити вплив неорганічних та органічних макрокомпонентів, типових для природних вод, на сорбційну здатність поліфункціональних сорбентів щодо радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів;

- запропонувати механізми сорбційного вилучення 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) і Mn(II), хромат- та фосфат-аніонів поліфункціональними сорбентами в залежності від форм існування зазначених екотоксикантів у водному середовищі та хімічного складу і будови даних сорбційних матеріалів;

- запропонувати нові підходи до радіометричного визначення  $^{137}\text{Cs}$  та аналітичного – катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів – Cu(II), хромат- та фосфат-аніонів після їх сорбційного концентрування поліфункціональними матеріалами безпосередньо у природних водах.

*Об'єкт дослідження* – сорбційні процеси, що відбуваються при вилученні U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) і Mn(II), а також хромат- та фосфат-аніонів з модельних та природних вод різного складу та низькоактивних РРВ поліфункціональними матеріалами.

*Предмет дослідження* – поліфункціональні матеріали на основі ШПГ, їх магнітні композити та магнітний калійцинковий гексаціаноферат.

**Методи дослідження.** Для встановлення хімічного складу поліфункціональних сорбентів та визначення концентрації неорганічних екотоксикантів використовували такі методи аналітичного контролю: спектрофотометричний, атомно-абсорбційний та мас-спектрометричний з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП), хроматографічний. Для визначення активності радіонуклідів використовували радіометричний метод. Рентгенографічний метод застосовували для дослідження структури та встановлення однофазності сорбентів. Методом ІЧ-спектроскопії досліджували структуру сорбентів до та після сорбційного вилучення неорганічних екотоксикантів. Метод рН-іонометрії використовували для вимірювання рН водних середовищ та визначення рН точки нульового заряду ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) 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.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Запропоновано новий науково обґрунтований підхід до цілеспрямованого отримання поліфункціональних матеріалів, що містять у складі органічні та неорганічні ліганди з функціонально-аналітичними угрупованнями, відповідно до гіпотези аналогій Кузнецова В.І., на основі ШПГ, 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- і 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 ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ). Також обґрунтовано вибір функціонально-аналітичних угруповань міжшарового ліганду ШПГ 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.

На підставі проведених систематичних досліджень та розрахованих форм знаходження радіонуклідів та важких металів, а також хромат- та фосфат-аніонів при різних рН водного середовища показано, що їх сорбція поліфункціональними сорбентами на основі ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, кальцинованих та магнітних форм, обумовлена декількома механізмами: комплексоутворенням з лігандами в міжшаровому просторі сорбентів та на їх поверхні з гідроксильними та фериольними групами, аніонним обміном, ізоморфним заміщенням та осадженням гідроксидів та гідроксокарбонатів металів.

Механізм вилучення  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) обумовлений переважно іонообмінним характером поглинання та електростатичною взаємодією 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 фериольними групами вказаного поліфункціонального сорбенту.

**Практичне значення одержаних 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 багатоконпонентних вод.

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 автоматизації процесів водоочищення та підвищенню безпеки роботи обслуговуючого персоналу.

Показано, що синтезовані поліфункціональні матеріали можна ефективно застосовувати при сорбційному концентруванні  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , хромат- та фосфат-аніонів із природних водних середовищ з подальшим їх аналітичним визначенням.

**Особистий внесок здобувача** полягає в обґрунтуванні ідеї та напрямків дослідження, постановці задач роботи, виборі об'єктів та методів дослідження, критичному аналізі даних літератури, плануванні всіх експериментальних досліджень та їх проведенні безпосередньо самим здобувачем або під його науковим супроводом, інтерпретації та узагальненні отриманих даних, формулюванні положень та висновків дисертації, які виносяться на захист. Загальну постановку деяких задач досліджень, обговорення окремих результатів та висновків дисертації здійснено спільно з академіком НАН України, д.х.н., проф. Гончаруком В.В. та д.х.н., с.н.с. Пшинко Г.М. Синтез поліфункціональних сорбентів, рентгенографічні дослідження отриманих зразків сорбентів та їх трактування здійснено разом з к.х.н. Косоруковим О.О. Окремі дослідження з сорбції проводились спільно з аспірантами та співробітниками Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України Яциком Б.П., Шунковим В.С., Федоровою В.М. та к.х.н. Кобець С.О.; визначення концентрації неорганічних екотоксикантів атомно-абсорбційним методом проведено разом з к.х.н., с.н.с. Демченком В.Я.; визначення фосфат-аніонів спектрофотометричним методом здійснено за участі к.х.н., с.н.с. Демуцької Л.М. ІЧ-спектри зразків сорбентів отримано у співпраці з к.х.н., доц. Зуб В.Я. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Експериментальні результати досліджень та підготовка відповідних матеріалів до друку, виконаних у співавторстві, отримані за участю здобувача на всіх етапах роботи.

**Апробація результатів дисертації.** 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 «Актуальні проблеми екології – 2013» (Гродно, Белоруссія, 2013); ХІІ, ХІІІ Міжнародна науково-практична конференція «Хімія і життя» (Новосибірськ, Росія, 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); ІV 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).

**Публікації.** 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.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списків використаних джерел літератури та 2 додатків. Робота викладена на 337 сторінках друкованого тексту та містить 73 рисунки та 43 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, які необхідно було вирішити, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані щодо їх апробації, показано особистий внесок здобувача, а також наведено дані про структуру та обсяг дисертації.

**У першому розділі** розглянуто сучасні аспекти радіаційного та хімічного забруднення водних середовищ. Особливу увагу приділено ролі сорбційного очищення (доочищення) забруднених водних середовищ та РРВ. Обґрунтовано на підставі основних положень гіпотези аналогій Кузнецова В.І. регулювання цілеспрямованого синтезу високоефективних та селективних сорбентів для очищення водних середовищ від радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів. Показано, що, враховуючи характер утворених в процесі синтезу сорбційного матричного матеріалу або введених в структуру сорбенту функціональних атомних угруповань, можна завбачливо спрогнозувати їх взаємний вплив на ступінь реакційної здатності сорбенту відповідно до елемента, який потребує вилучення з водного середовища, відповідно до аналогії його взаємодії у водному розчині з органічними або неорганічними реагентами з зазначеними функціональними атомними угрупованнями сорбенту. Проведено критичний аналіз джерел наукової літератури щодо сорбційного вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ неорганічними сорбентами шаруватої та каналної структури – ШПГ та гексаціанофератами перехідних металів та композитами на їх основі.

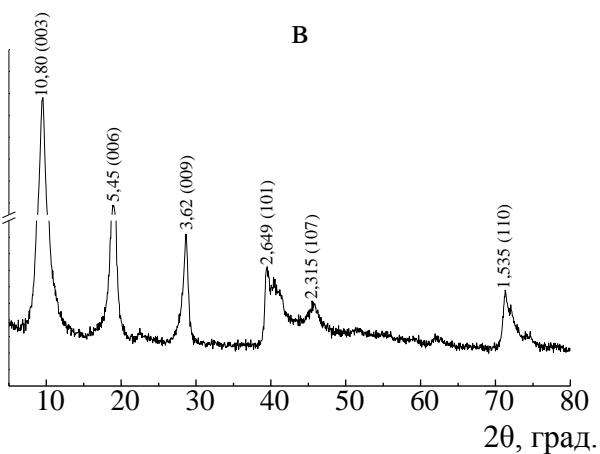
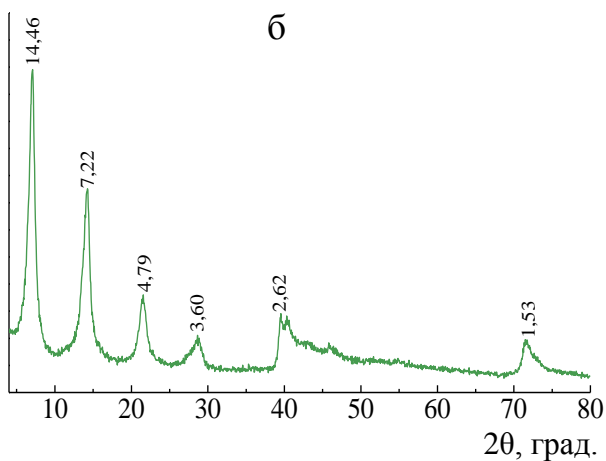
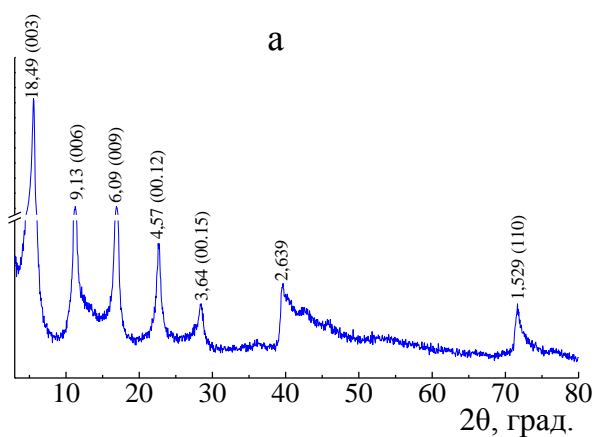
**У другому розділі** обґрунтовано вибір основних об'єктів, наведено методики отримання поліфункціональних сорбентів та дослідження їх фізико-хімічних та сорбційних характеристик, а також методи аналітичного контролю вмісту неорганічних екотоксикантів, склад модельних та реальних водних середовищ. Також наведено методи оцінки точності та достовірності експериментальних даних.



У третьому розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей інтеркальованих неорганічними та органічними лігандами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних композитів для сорбційного очищення вод, в т.ч. підвищеної мінералізації, від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу. Враховуючи особливості хімічних властивостей U(VI) та  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ), а також Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) і Mn(II), нами запропоновано сорбенти, які містять у міжшаровому просторі неорганічні (карбонат- та гексаціаноферат (II)-аніони) та органічні (хелатні комплекси, оксикарбоксилат-аніони) ліганди, та феринові групи на поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, яким властива стійка взаємодія специфічних функціональних атомних угруповань з зазначеними екотоксикантами на основі положень гіпотези аналогій, запропонованої Кузнецовим В.І. Крім того, на підставі уявлення про форми існування та гідроліз неорганічних екотоксикантів, а також значення рН водного розчину після введення сорбенту можна передбачити можливість їх вилучення шляхом утворення комплексних або важкорозчинних сполук. При очищенні природних водних середовищ та низькоактивних РРВ дані поліфункціональні матеріали з локалізованими шляхом інтеркаляції у міжшаровий простір лігандами забезпечують більш надійну іммобілізацію радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів у своїй багатшаровій структурі. Надання ШПГ магнітних властивостей не тільки підвищує їх технологічність, що є особливо важливим при очищенні РРВ для підвищення рівня безпеки персоналу, задіяного в процесах дезактивації водних середовищ, шляхом повної автоматизації вказаних технологічних переділів, а й дозволяє вводити додаткові активні сорбційні центри (феринові групи).

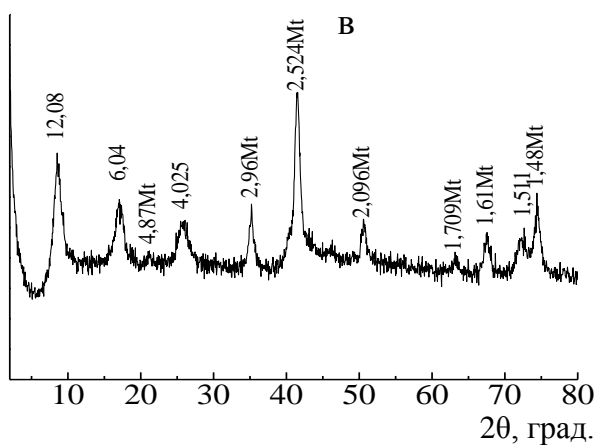
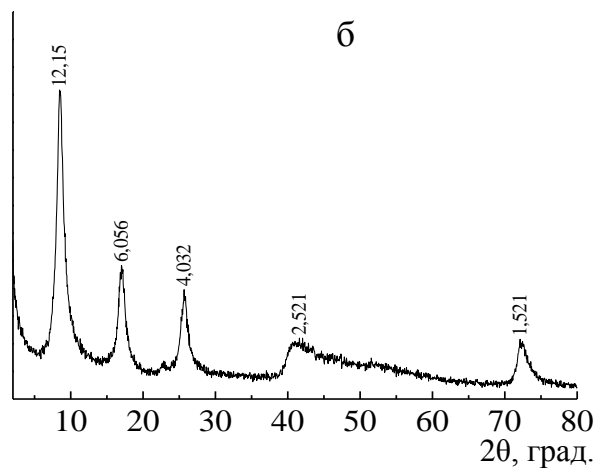
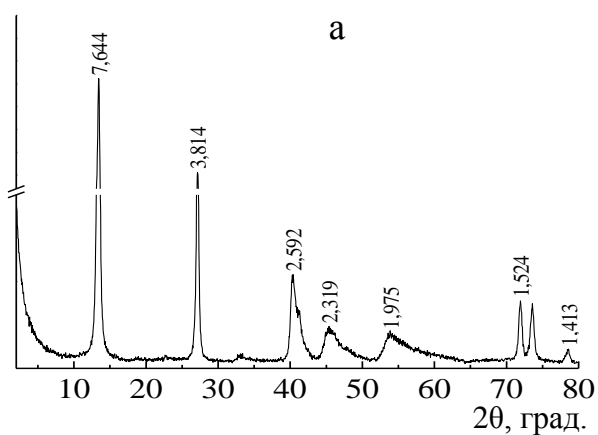
Рентгеновські дифрактограми Zn,Al-ШПГ зі співвідношенням  $[\text{Zn(II)}]/[\text{Al(III)}] = 2:1$ , інтеркальованих ГМДТА (Zn,Al-ГМДТА), ДТІА (Zn,Al-ДТІА) та гексаціаноферат (II)-аніоном (Zn,Al-FeCN), отримані в діапазоні кутів подвійного відображення  $2 \div 80^\circ 2\theta$ , представлено на рис. 1. Встановлено, що дифракційних ліній, які відповідали б іншим стороннім кристалічним сполукам, не виявлено. З порошкових рентгеновських дифрактограм Mg,Al- (рис. 2) та Zn,Al-ШПГ (рис. 3) карбонатних, цитратних (Zn,Al-Cit, Mg,Al-Cit) та магнітних цитратних ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ ) форм видно, що після заміщення карбонатних міжшарових аніонів на цитратні спостерігається зсув базальних рефлексів  $7,64 \text{ \AA}$  та  $3,814 \text{ \AA}$  (див. рис. 2),  $7,59$  та  $3,78 \text{ \AA}$  (див. рис. 3) у бік менших кутів подвійного відбиття. Базальні відбиття для Mg,Al-ШПГ збільшуються до  $12,15 \text{ \AA}$  та  $6,06 \text{ \AA}$  за рахунок заміщення карбонат-аніонів більшими за розміром цитрат-аніонами. Зауважимо, що після ультразвукової обробки дифракційні лінії досліджуваних ШПГ стали більш вузькими та змістились у бік більших кутів подвійного відбиття, що, очевидно, призвело до упорядкування структури міжшарового простору.

Гідроксильні групи на поверхні Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ мають потенційну здатність зв'язувати іони металів, тому в результаті координації між  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  та поверхневими гідроксильними групами зазначені іони заліза закріплюються на поверхні зразків магнітних ШПГ.



а – Zn,Al-ГМДТА, б – Zn,Al-ДТПА,  
в – Zn,Al-FeCN

Рисунок 1 – Рентгенівські дифрактограми зразків Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих ГМДТА, ДТПА та гексаціаноферат (II)-аніонами



а – Mg,Al-CO<sub>3</sub>, б – Mg,Al-Cit,  
в – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit

Рисунок 2 – Рентгенівські дифрактограми зразків Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих карбонат- та цитрат-аніонами, де Mt – фаза магнетиту

Важливим чинником, що впливає на процес сорбції катіонних та аніонних форм неорганічних екотоксикантів з водних середовищ, є заряд поверхні поліфункціональних сорбентів, який визначається граничним параметром – точкою нульового заряду (ТНЗ). Для магнітних Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ з цитрат-аніонами у міжшаровому просторі характерні менші значення рН<sub>ТНЗ</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit – 7,2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit – 7,9) порівняно з їх вихідними цитратними формами (Zn,Al-Cit –

7,7, Mg,Al-Cit – 8,1), які мають більший діапазон рН з позитивно зарядженою поверхнею.

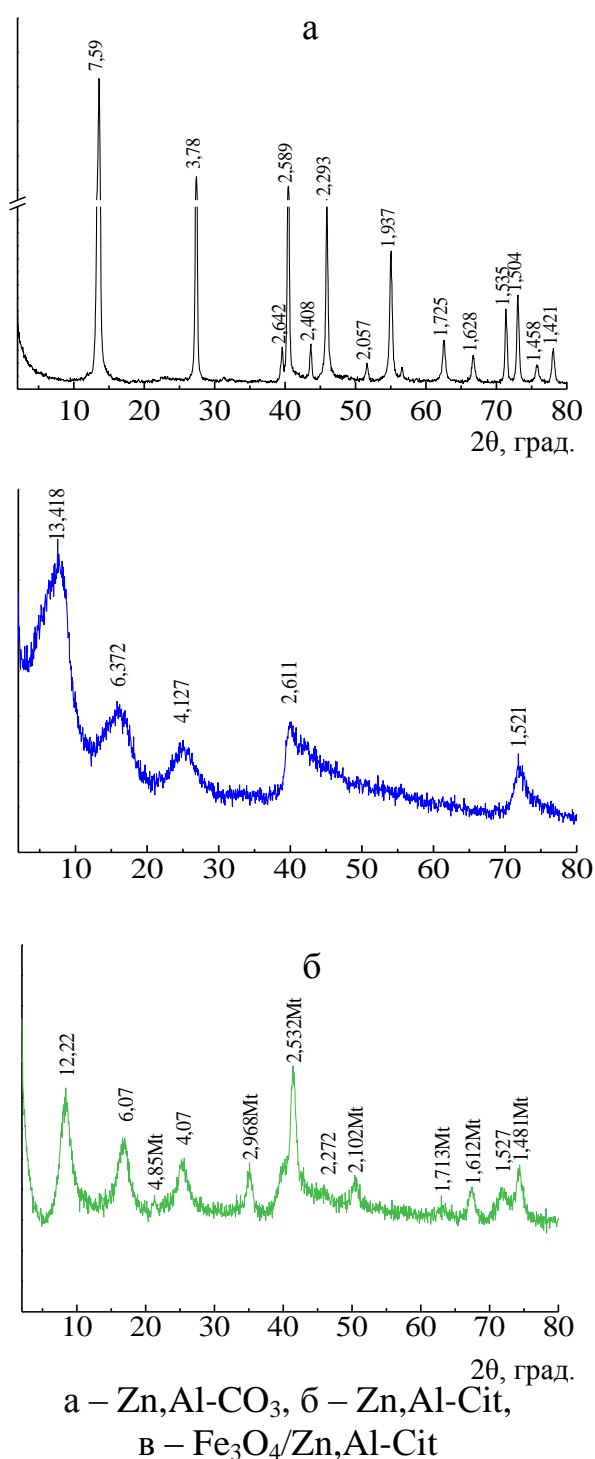


Рисунок 3 – Рентгенівські дифрактограми Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих карбонат- та цитрат-аніонами, де Mt – фаза магнетиту

Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА, є одним із основних механізмів вилучення зазначеного радіонукліду. Крім того, у кислій та слабкокислій областях рН можливим є ізоморфне заміщення  $UO_2^{2+}$  на  $Zn^{2+}$  у складі Zn,Al-FeCN, а також зв'язування U(VI) з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів

Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм U(VI). Як видно з рис. 4, 5, сорбційна здатність зразків Zn,Al-ГМДТА, Zn,Al-ДТПА та Zn,Al-FeCN, а також Zn,Al-Cit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit щодо U(VI) різко зростає зі збільшенням рН<sub>0</sub> (від  $\geq 2,0 - 2,5$ ) у результаті зменшення часткового розчинення досліджуваних ШПГ та конкурентного впливу  $H^+$ -іонів з  $UO_2^{2+}$ -іонами. Для вказаних досліджуваних поліфункціональних сорбентів на основі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ спостерігається зсув рН<sub>p</sub> у слабкокислу та лужну області, обумовлений наявністю у структурі сорбентів «амфотерних» елементів.

На зразках Zn,Al-ГМДТА в інтервалі рН<sub>0</sub> = 4,0 ÷ 11,0 (рН<sub>p</sub> = 6,7 ÷ 8,2) та Zn,Al-ДТПА в інтервалі рН<sub>0</sub> = 4,0 ÷ 10,0 (рН<sub>p</sub> = 6,1 ÷ 7,0) досягаються значно вищі величини сорбції U(VI), у порівнянні з іншими ШПГ, що свідчить про ефективне вилучення як катіонних, так і аніонних форм U(VI) з водних середовищ, зокрема  $[UO_2(OH)_3]$ ,  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  та  $[(UO_2(CO_3)_3)]^{4-}$ , які утворюються при контакті водного розчину з повітрям. Очевидно, що висока ефективність зразків Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА обумовлена більш міцним зв'язуванням U(VI) з аніонами ГМДТА (gmdta) та ДТПА (dtpa) міжшарового простору ШПГ, ніж  $CO_3^{2-}$ , що повністю корелює зі стійкістю відповідних комплексів, як показано на прикладі ДТПА (рис. 6).

Очевидно, що утворення комплексних сполук U(VI) з міжшаровим лігандом для Zn,Al-FeCN, як і у випадку

сорбенту. У нейтральній та лужній областях рН, де домінуючими є аніонні форми U(VI), вилучення відбувається за рахунок іонного обміну.

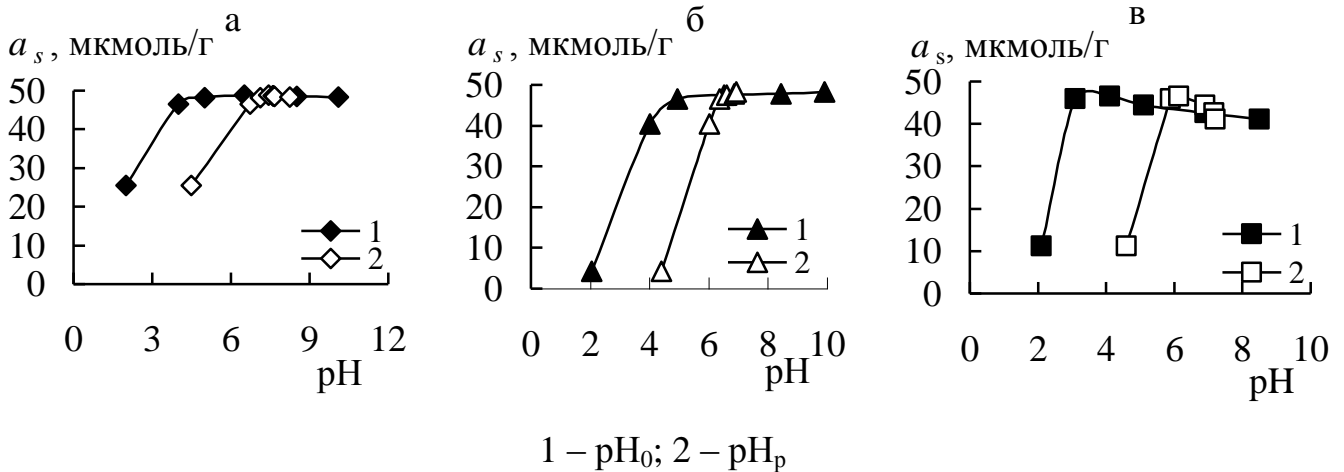


Рисунок 4 – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках Zn,Al-ГМДТА (а), Zn,Al-ДТПА (б) та Zn,Al-FeCN (в) при  $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$

Вилучення U(VI) з водних середовищ цитратними формами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітними композитами обумовлено комплексоутворенням зазначеного радіонукліду з гідроксильними групами на зовнішній поверхні бруситоподібних шарів, а в разі магнітних композитів – ще й частково доступними феринольними групами магнетиту.

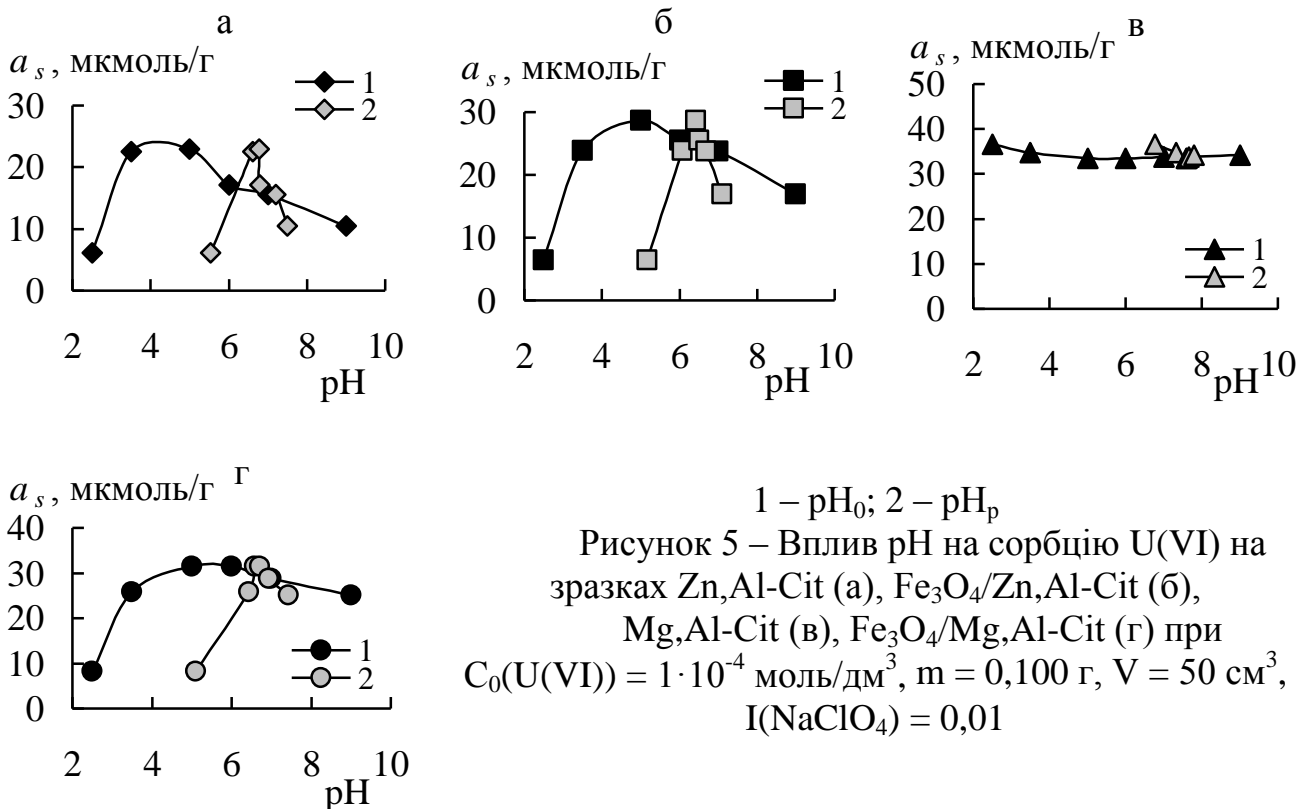


Рисунок 5 – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках Zn,Al-Cit (а), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit (б), Mg,Al-Cit (в), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit (г) при  $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$

Як показано вище у випадку застосування Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих аніонами ГМДТА та ДТПА, за рахунок зв'язування U(VI) з функціональними групами досліджуваних органічних лігандів у міжшаровому просторі даних

сорбентів, відбувається утворення хелатних сполук, що повністю корелює зі стійкістю відповідних комплексів –  $[\text{UO}_2\text{Hgmtdta}^{2-}]$  та  $[\text{UO}_2\text{Hdtpa}^{2-}]$  (рис. 6). Розраховані форми знаходження U(VI) у водному розчині в присутності цитрат- та карбонат-аніонів підтверджують домінування уранілцитратних сполук –  $[\text{UO}_2\text{Cit}]$  та  $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ , в області pH = 3,5 ÷ 7,0 (константи утворення комплексів для  $[\text{UO}_2\text{Cit}]$  –  $\lg\beta = (3,16 - 6,69)$ ,  $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$  –  $\lg\beta = (15,25 - 19,26)$ ) (рис. 7).

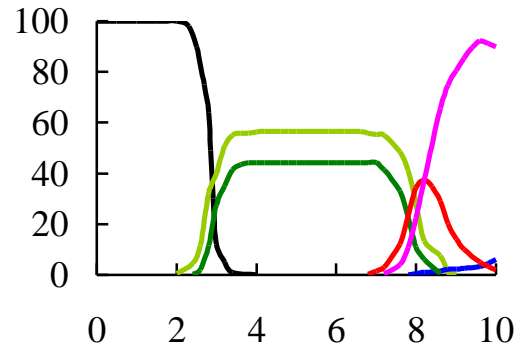
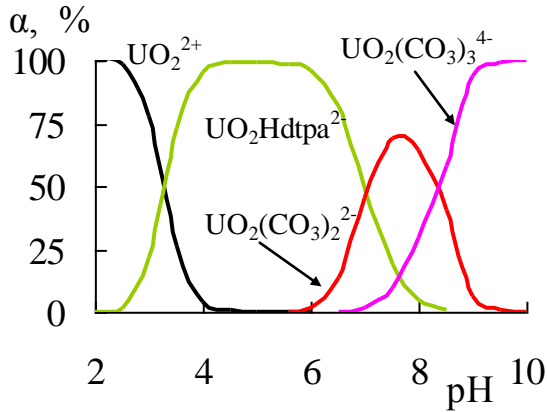
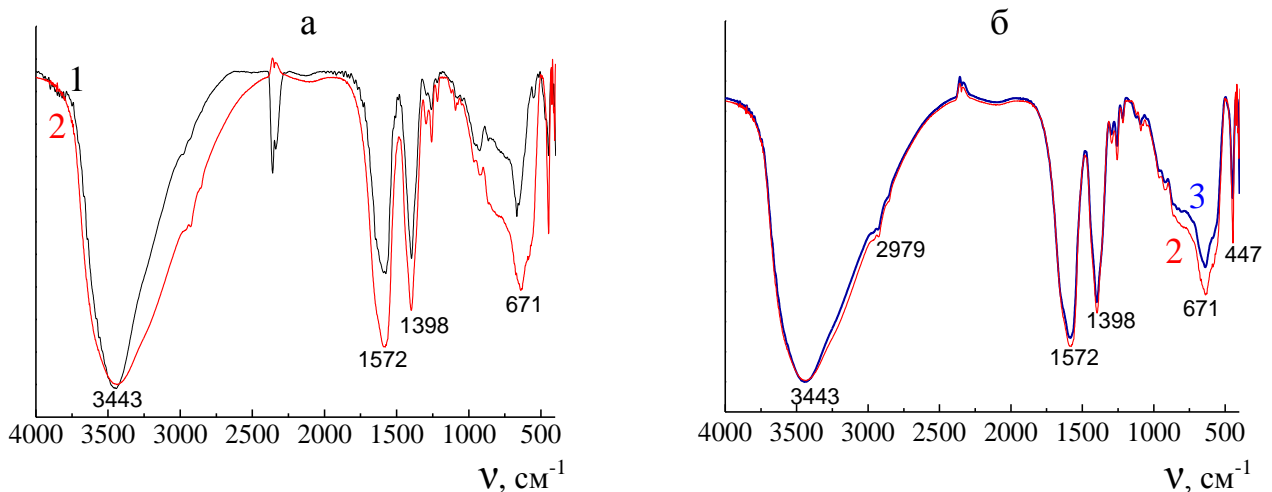


Рисунок 6 – Розраховані форми знаходження U(VI) у водному розчині у присутності ДТПА (dtpa) та карбонат-аніонів при  $C(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{dtpa}) = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>

Рисунок 7 – Розраховані форми знаходження U(VI) у водному розчині у присутності цитрат- та карбонат-аніонів при  $C(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{Cit}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>

Як видно з рис. 8, на ІЧ-спектрах Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-аніонами, спостерігаються дві смуги поглинання при 1570 та 1400  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести відповідно до асиметричних та симетричних валентних коливань іонізованих  $\text{COO}^-$ -груп.



1 – Mg,Al-Cit, 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ ,  
3 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$  після сорбції U(VI)

Рисунок 8 – ІЧ-спектри зразків Mg,Al-ШПГ та його магнітного композиту до та після сорбції U(VI) (а, б)

У складі зазначених сорбентів протонуваних COOH-груп не виявлено, про що свідчить відсутність смуги поглинання в області близькій до  $1700\text{ см}^{-1}$ . Крім того, у спектрі цих сорбентів також немає смуги  $\text{CO}_3^{2-}$ -аніонів, поява якої характерна для ІЧ-спектрів карбонатної форми ШПГ, що додатково підтверджує наявність тільки цитрат-аніонів у складі зразків Mg,Al-Cit та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ . Смуга поглинання при  $670\text{ см}^{-1}$  відноситься до деформаційних коливань  $\text{COO}^-$ -групи. Інтенсивна широка смуга поглинання при  $3440\text{ см}^{-1}$  вказує на валентні коливання міжплощинних молекул води та гідроксильних груп сорбентів. Деформаційні коливання молекул води замасковані більш інтенсивною смугою поглинання при  $1570\text{ см}^{-1}$ .

Для поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих лігандами, та їх магнітних композитів експериментально отримано ізотерми сорбції U(VI) з модельних розчинів (тривалість сорбції – 1 год, крім Zn,Al-FeCN – 3 год) та здійснено їх математичну обробку відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 1). При низьких концентраціях U(VI) у модельних розчинах спостерігається практично повне його поглинання Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ. При подальшому збільшенні концентрації радіонукліду відбувається поступове насичення поверхні сорбентів.

Таблиця 1 – Коефіцієнти рівнянь сорбції U(VI) на Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксилат-аніонами, та їх магнітних композитах, а також на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-аніонами за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	pH <sub>0</sub>	За рівнянням Фрейндліха			За рівнянням Ленгмюра		
		$K_F$	$1/n$	$R^{2*}$	$K_L$	$a_{\infty}$ , мкмоль/г	$R^2$
Zn,Al-ГМДТА	7,5	52,7	0,164	0,955	0,032	153,85	0,990
Zn,Al-ДТПА	7,5	99,17	0,092	0,992	0,25	166,7	0,999
Zn,Al-Cit	5,0	20,3	0,185	0,993	0,017	70,9	0,999
Mg,Al-Cit	5,0	4,93	0,661	0,982	0,008	250,0	0,995
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$	5,0	17,5	0,237	0,930	0,009	92,6	0,985
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$	5,0	3,93	0,524	0,923	0,011	97,1	0,997
Zn,Al-FeCN	5,0	2,39	0,781	0,993	0,004	344,83	0,997

Примітка: \* $R$  – коефіцієнт кореляції.

Для вказаних поліфункціональних матеріалів досягаються досить високі значення коефіцієнтів лінійної кореляції. Коефіцієнт  $1/n$  у рівнянні Фрейндліха знаходиться у діапазоні від 0,164 для Zn,Al-ГМДТА до 0,661 та 0,781 для Mg,Al-Cit та Zn,Al-FeCN, що свідчить про більш однорідну поверхню зразків Mg,Al-Cit та Zn,Al-FeCN.

Зіставлення значень граничної адсорбції U(VI), розрахованих на підставі рівняння Ленгмюра, дозволяє встановити ряд максимальної ефективності досліджуваних поліфункціональних матеріалів при pH<sub>0</sub> = 5,0 – Zn,Al-FeCN > > Mg,Al-Cit >  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$  >  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$  > Zn,Al-Cit та при pH<sub>0</sub> = 7,5 –

Zn,Al-ДТПА > Zn,Al-ГМДТА. Зауважимо, що нижча величина сорбційної ємності Zn,Al-ГМДТА порівняно з Zn,Al-ДТПА, очевидно, обумовлена зниженням імовірності замикання циклів, яка є типовою для гомологів ЕДТА при збільшенні довжини їх поліметиленового ланцюжка до  $n \geq 6$ , оскільки стереохімічні вимоги іонів металу відіграють менш важливу роль у процесі циклоутворення, ніж стереохімічні властивості ліганду.

Основна частина U(VI) сорбується на всіх досліджуваних сорбентах вже в перші 30 хв та через 1 год досягається максимальне вилучення на зразках Mg,Al-Cit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Al-Cit, Zn,Al-Cit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-Cit та через 3 год – на зразку Zn,Al-FeCN.

Враховуючи фізико-хімічні особливості поведінки U(VI) у природних водних середовищах та РРВ (перебування переважно у вигляді аніонних форм, високу здатність до комплексоутворення з лігандами органічної та неорганічної природи), нами було досліджено вплив концентрації основних макрокомпонентів природних вод (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup>, а також HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) на сорбційне вилучення U(VI) поліфункціональними сорбентами на основі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-іонами та їх магнітних форм, а також Zn,Al-ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-іонами. При дослідженні впливу концентрації катіонів Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-аніонів (25 ÷ 200) мг/дм<sup>3</sup> на вилучення U(VI) досліджуваними сорбентами встановлено, що зазначені компоненти не зменшують величини сорбції U(VI) із модельного водного розчину (рН<sub>0</sub> = 5,0). Зі зростанням концентрації HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-аніонів та гумусових кислот спостерігається поступове зниження ступеня вилучення U(VI) в результаті утворення аніонних карбонатних ([UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [(UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>), а також гумусових комплексів U(VI) ([UO<sub>2</sub>L]). Для зразка Mg,Al-Cit сорбційна здатність щодо U(VI) у присутності значної кількості макрокомпонентів вища, ніж для інших досліджуваних форм ШПГ.

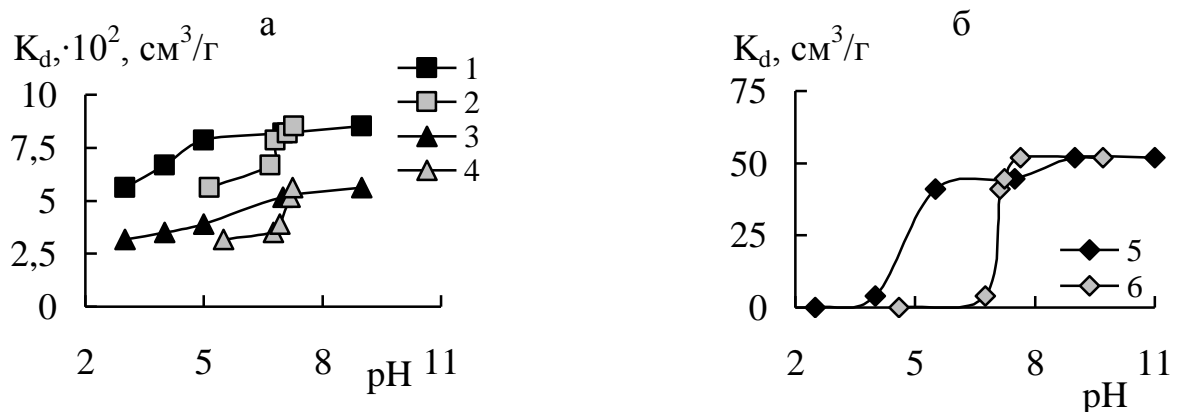
Визначено ступінь очищення природної поверхневої води (рН<sub>0</sub> ≈ 6,9) та низькоактивних РРВ – стічної шахтної води уранопереробного підприємства (рН<sub>0</sub> ≈ 8,0), при різних дозуваннях сорбентів 1÷6 г/дм<sup>3</sup> (табл. 2) від U(VI). Максимальне поглинання U(VI) з природної води (95,1 %) досягається для Mg,Al-Cit при 6 г/дм<sup>3</sup>. Найбільші значення ступеню очищення стічної шахтної води від U(VI) спостерігаються на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксильними комплексонами – ГМДТА та ДТПА, та становлять 93 ÷ 95 %, що свідчить про високу ефективність та селективність зазначених поліфункціональних матеріалів щодо U(VI), незважаючи на присутність значних концентрацій макрокомпонентів вод.

*Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від <sup>137</sup>Cs.* Результати дослідження впливу рН водного розчину на сорбцію <sup>137</sup>Cs на зразках Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих неорганічними лігандами – гексаціаноферат (II)-аніонами (Zn,Al-FeCN) та гексаціанофератом міді (II) (Zn,Al-CuFeCN), а також для порівняння карбонат-аніонами (Zn,Al-CO<sub>3</sub>), наведено на рис. 9. На величини K<sub>d</sub>(<sup>137</sup>Cs) на зазначених Zn,Al-ШПГ істотно впливає рН водного середовища та природа міжшарового ліганду сорбенту. У кислій та слабкокислій областях рН модельного розчину характерні низькі значення K<sub>d</sub>(<sup>137</sup>Cs) для всіх досліджуваних сорбентів, що пов'язано зі зменшенням кількості активних сорбційних центрів.

Таблиця 2 – Вплив дози поліфункціональних сорбентів на основі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних композитів на ступінь очищення реальних водних середовищ від U(VI)

Сорбент	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	Зразок води	R, %
Zn,Al-ГМДТА	1	Шахтна	78,0
	6		93,0
Zn,Al-ДТПА	1	Шахтна	80,3
	3		91,3
	6		95,0
Zn,Al-FeCN	2	Шахтна	73,3
	3		74,3
	6		85,5
Mg,Al-Cit	1	Природна	47,8
	6		95,1
	1	Шахтна	32,5
	6		77,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mg,Al-Cit	1	Природна	36,7
	6		69,2
	1	Шахтна	20,8
	6		53,3

Це викликано ймовірним частковим розчиненням зразків поліфункціональних матеріалів та конкурентним впливом Н<sup>+</sup>-катионів, які у випадку гексаціанофератвмісних сорбентів здатні до часткового заміщення Cs<sup>+</sup>-катионів у зовнішній сфері комплексу з гексаціаноферат (II)-аніоном та гексаціанофератом міді (II), що призводить до появи змішаних солей між бруситоподібними шарами Zn,Al-ШПГ.



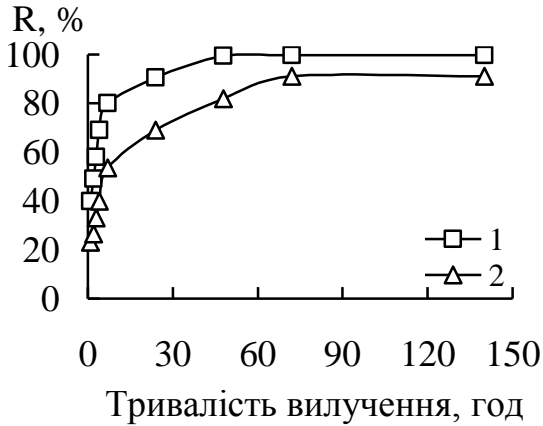
1, 3, 5 – рН<sub>0</sub>, 2, 4, 6 – рН<sub>p</sub>

1, 2 – Zn,Al-CuFeCN, 3, 4 – Zn,Al-FeCN, 5, 6 – Zn,Al-CO<sub>3</sub>

Рисунок 9 – Вплив рН на сорбцію <sup>137</sup>Cs на зразках Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих гексаціаноферат (II)-аніонами і гексаціанофератом міді (II) (а) ( $V/m = 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) та карбонат-аніонами (б) ( $V/m = 500 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), при  $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ ,  $t = 1 \text{ год}$



При  $pH_0 = 5,0 \div 9,0$  ( $pH_p = 6,8 \div 7,3$ ) спостерігається найбільш ефективна взаємодія  $^{137}\text{Cs}$  зі зразками  $\text{Zn,Al-FeCN}$  ( $K_d(^{137}\text{Cs}) = (3,9 \div 5,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ ) та  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  ( $K_d(^{137}\text{Cs}) = (7,9 \div 8,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Зауважимо, що при взаємодії  $^{137}\text{Cs}$  у широкому діапазоні  $pH_0 = 3,0 \div 9,0$  зі зразком  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  ( $pH_p = 5,1 \div 7,3$ ) десорбції  $\text{Cu(II)}$  не виявлено.



1 –  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$ , 2 –  $\text{Zn,Al-FeCN}$   
Рисунок 10 – Залежність ступеню очищення водних розчинів від  $^{137}\text{Cs}$  на зразках гексаціанофератвмісних  $\text{Zn,Al-ШПГ}$  від тривалості контакту твердої та рідкої фаз при  $pH_0 = 7,0$ ,  $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m = 0,050 \text{ г}$

особливо наявність у них молекул води, які доводиться заміщувати сорбованому  $^{137}\text{Cs}$ , обумовлюють тривалу сорбцію.

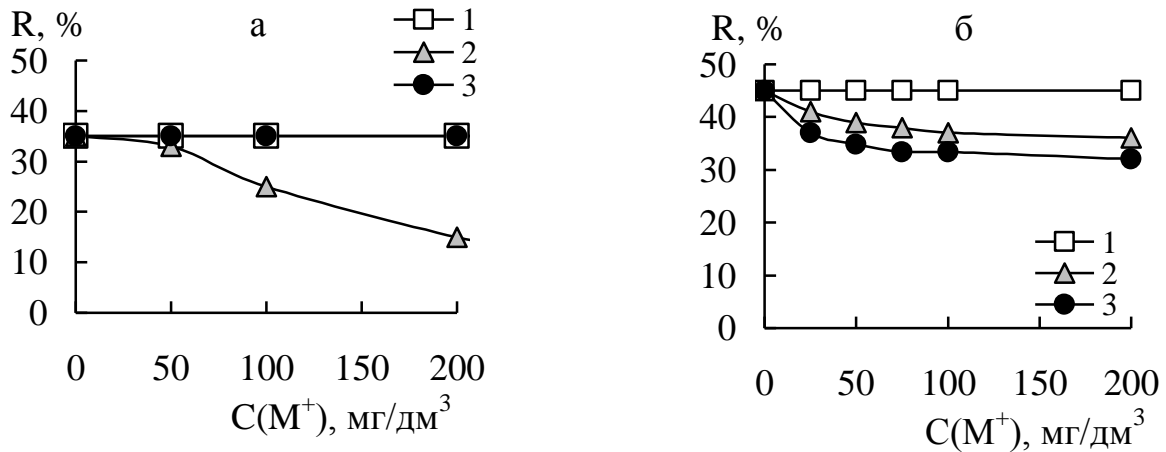
Граничні значення адсорбції  $\text{Cs}^+$ , розраховані за рівнянням Ленгмюра, при тривалості вилучення 24 год для  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  та  $\text{Zn,Al-FeCN}$  складають 64,1 та 43,5 мкмоль/г, відповідно. Більші величини сорбції  $\text{Cs}^+$  на  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  порівняно з  $\text{Zn,Al-FeCN}$  зумовлені, ймовірно, особливостями будови сітчастої структури гексаціаноферата міді (II), інтеркальованого у міжшаровий простір  $\text{Zn,Al-ШПГ}$ , оскільки на ефективність вилучення  $\text{Cs}^+$  з водних розчинів істотний вплив мають іонно-ситові властивості гексаціанофератних сорбентів. Тому, очевидно, розмір каналів кристалічної ґратки іонів гексаціаноферату міді (II), інтеркальованого між бруситоподібними шарами зразка  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$ , є більш оптимальним для гідратованого іону  $\text{Cs}^+$  у порівнянні з гексаціаноферат (II)-іонами.

На рис. 11 показано вплив концентрації макрокомпонентів природних вод на вилучення  $\text{Cs}^+$  зразками гексаціанофератних  $\text{Zn,Al-ШПГ}$ . Катіони  $\text{Na}^+$  у широкому діапазоні концентрацій (до  $\leq 200 \text{ мг/дм}^3$ ) не впливають на сорбційне вилучення  $\text{Cs}^+$  на обох досліджуваних сорбентах. Для зразку  $\text{Zn,Al-FeCN}$  у присутності катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  (до  $\leq 200 \text{ мг/дм}^3$ ) та  $\text{K}^+$  (до  $\leq 50 \text{ мг/дм}^3$ ) не спостерігається зниження ефективності вилучення  $\text{Cs}^+$ , а при концентрації катіонів  $\text{K}^+ \geq 100 \text{ мг/дм}^3$  простежується різке зменшення ступеню очищення від  $\text{Cs}^+$  (у 1,5 – 2 рази), що

При тривалості контакту твердої та рідкої фаз 1 год для  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  спостерігається вдвічі більший ступінь очищення вказаного водного середовища від  $^{137}\text{Cs}$  (40 %), на відміну від  $\text{Zn,Al-FeCN}$  (23 %), для якого характерною є довготривала сорбція – адсорбційна рівновага настає через 140 год (ступінь очищення від  $^{137}\text{Cs}$  становить 91 %) (рис. 10).

При застосуванні  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  рівноважні умови досягаються впродовж 48 год (ступінь очищення від  $^{137}\text{Cs}$  сягає 99,8 %). Очевидно, що вилучення зазначеного радіонукліду відбувається переважно за іонно-ситовим механізмом, оскільки в досліджених розчинах після сорбції  $^{137}\text{Cs}$  на  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$  при різній тривалості контакту рідкої та твердої фаз  $\text{Cu(II)}$  не виявлено. Структурні особливості будови бруситоподібних шарів вказаних сорбентів та цеолітоподібних каналів інтеркальованого гексаціаноферату (II),

обумовлено близькими значеннями розмірів радіусів гідратованих іонів  $K^+$  та  $Cs^+$ . При очищенні модельних розчинів від  $Cs^+$  в присутності  $Ca^{2+}$  та  $K^+$  (до  $\leq 200$  мг/дм<sup>3</sup>) зразком Zn,Al-CuFeCN відзначається незначне зниження ступеня очищення на 5 – 10 %. Варто зазначити, що при застосуванні Zn,Al-FeCN в досліджуваних модельних розчинах до та після сорбційного вилучення  $Cs^+$  не виявлено зміни концентрації  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Це свідчить, очевидно, про відсутність утворення у міжшаровому просторі вказаного Zn,Al-ШПГ сполук змішаних гексаціанофератів іонів лужних і лужноземельних металів та іонів цезію, що корелює з рядом селективності гексаціанофератів по відношенню до лужних металів.



а – Zn,Al-FeCN ( $C_0(Cs^+) = 50$  мг/дм<sup>3</sup>,  $pH_0 = 6,0$ ,  $V/m = 500$  см<sup>3</sup>/г,  $t = 1$  год)  
 б – Zn,Al-CuFeCN ( $C_0(Cs^+) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $pH_0 = 7,0$ ,  $V/m = 1000$  см<sup>3</sup>/г,  $t = 2$  год)  
 $M^{n+}$  : 1 – Na<sup>+</sup>, 2 – K<sup>+</sup>, 3 – Ca<sup>2+</sup>

Рисунок 11 – Вплив концентрації макрокомпонентів природних вод на вилучення  $Cs^+$  зразками гексаціанофератних Zn,Al-ШПГ

Нами встановлено ступені очищення природної поверхневої води від <sup>137</sup>Cs зразками Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN при їх дозах 1 і 4 г/дм<sup>3</sup> та при тривалості сорбції 48 год. При дозі 1 г/дм<sup>3</sup> та тривалості сорбції 48 год для Zn,Al-CuFeCN характерним є вищий ступінь очищення вказаного зразка води від досліджуваного радіонукліду (96,8 %) порівняно зі зразком Zn,Al-FeCN (86,4 %). При максимальній дозі 4 г/дм<sup>3</sup> на Zn,Al-CuFeCN досягається 99,8 % вилучення <sup>137</sup>Cs із поверхневої води (навіть при вихідній активності води за <sup>137</sup>Cs в 1000 Бк/дм<sup>3</sup> досягається ГДК для питної води, яка складає  $\leq 2$  Бк/дм<sup>3</sup>, що свідчить про високу ефективність даного поліфункціонального сорбенту в процесах дезактивації від <sup>137</sup>Cs природних водних середовищ.

*Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних форм неорганічних екотоксикантів.* Максимальні величини сорбції Cu(II), Co(II) та Ni(II) на Zn,Al-ДТПА досягаються у діапазоні  $pH_0 = 4,0 \div 8,5$  ( $pH_p = 6,3 \div 6,8$ ), для Pb(II) –  $pH_0 = 4,0 \div 5,0$  ( $pH_p = 6,3 \div 6,8$ ), що відповідає значенню pH утворення комплексів зазначених металів (II) з ДТПА – CuL ( $\lg\beta = 20,5$ ), CuHL ( $\lg\beta = 24,5$ ), Cu<sub>2</sub>L ( $\lg\beta = 26,0$ ), CoHL ( $\lg\beta = 23,8$ ), Co<sub>2</sub>L ( $\lg\beta = 22,5$ ), NiHL ( $\lg\beta = 25,6$ ), Ni<sub>2</sub>L ( $\lg\beta = 25,4$ ), PbHL ( $\lg\beta = 23,4$ ), Pb<sub>2</sub>L ( $\lg\beta = 22,3$ ), тобто характер поглинання іонів металів (II)

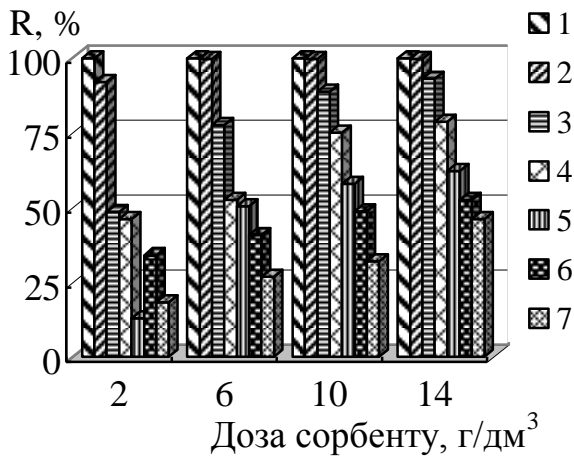
визначається передусім різною стійкістю їх комплексів з ДТПА та гідроксидів металів.

Варто зазначити, що константи стійкості комплексних сполук Pb(II)-ДТПА у розчині мало відрізняються від таких для Ni(II)-ДТПА та Co(II)-ДТПА. Однак для Pb(II) характерні більш високі значення величин сорбції на Zn,Al-ДТПА. Це обумовлено тим, що сорбційне вилучення Pb(II) на зазначеному сорбенті відбувається не тільки за механізмом комплексоутворення, але, очевидно, і за механізмом іонного обміну, а також за рахунок осадження Pb(OH)<sub>2</sub>, викликаного зміщенням рН<sub>0</sub> водного розчину до значення рН<sub>p</sub> > 6,0. Повного вилучення досліджуваних екотоксикантів з водних розчинів на зразку Zn,Al-ДТПА в даних умовах не спостерігалось. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що при інтеркаляції Zn,Al-ШПГ органічним реагентом умови утворення хелатних комплексів металів дещо обмежені за рахунок стеричного фактора, на відміну від їх високої стійкості у водному розчині, і «повного розгорнення» ліганду на поверхні бруситоподібних шарів у міжшаровому просторі сорбенту не відбувається, тобто не всі функціональні групи ДТПА (аміно- та карбоксильні) можуть виступати в якості активних сорбційних центрів. При застосуванні Zn,Al-FeCN, на відміну від Zn,Al-ДТПА, досягається практично повне очищення водного розчину від Pb(II) вже при рН<sub>0</sub> > 3,5 (рН = 6,9), а Cu(II) навіть при рН<sub>0</sub> > 2,8 (рН<sub>p</sub> = 6,2). Інші досліджувані іони двохвалентних металів найбільш ефективно вилучаються в інтервалі рН<sub>0</sub> = 4,0 ÷ 6,0 (рН<sub>p</sub> = 7,2 ÷ 7,3). Проте для Ni(II), Zn(II) та Mn(II) сорбція з водних розчинів менш характерна в порівнянні з Cu(II), Co(II), Cd(II) та Pb(II).

При очищенні водного середовища від Cu(II) уже при контакті рідкої та твердої фаз 5 хв досягаються максимальні величини сорбції вказаного екотоксиканту у зв'язку з високою селективністю до нього Zn,Al-FeCN. При очищенні водного середовища від Pb(II), Cd(II), Co(II) та Ni(II) сорбційна здатність Zn,Al-FeCN різко збільшується впродовж 15 хв та зі зростанням тривалості сорбції поступово підвищується. Сорбційна рівновага на зразку Zn,Al-FeCN встановлюється впродовж 3 год для всіх досліджених неорганічних екотоксикантів.

При вилученні Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) та Pb(II) з водних розчинів (рН<sub>0</sub> = 4,0) з іонною силою 0,01 зразком Zn,Al-FeCN та Ni(II) з водних розчинів (рН<sub>0</sub> = 4,5) з вказаною іонною силою зразком Zn,Al-ДТПА коефіцієнти розподілу даних іонів металів (II) практично не змінюються. Це є додатковим підтвердженням, що переважаючим механізмом вилученням катіонних форм зазначених неорганічних екотоксикантів є їх комплексоутворення з гексаціаноферат (II)- та диетилентріамінпентаацетат-аніонами, які знаходяться в міжшаровому просторі даних поліфункціональних матеріалів. Зауважимо, що для Pb(II) вилучення зразком Zn,Al-FeCN відбувається також за механізмом осадження, спричиненого сильним зміщенням рН<sub>p</sub> модельного водного розчину після додавання до нього сорбенту.

Як видно з рис. 12, вже при дозі Zn,Al-FeCN 2 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення багатокomпонентного водного розчину (рН<sub>0</sub> = 4,0, рН<sub>p</sub> = 7,4÷7,6), що містив суміш зазначених неорганічних екотоксикантів у концентрації 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, від Cu(II) досягав 99,7 %, а від Pb(II) – 91,8 %.



1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Cd(II), 4 – Co(II),  
5 – Ni(II), 6 – Zn(II), 7 – Mn(II)

Рисунок 12 – Вплив дози сорбенту Zn,Al-FeCN на ступінь очищення багатокомпонентних водних розчинів від неорганічних екотоксикантів при  $pH_0 = 4,0$ ,  $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $I_{NaCl} = 0,01$

Вказані сорбенти є однофазними, оскільки дифракційних ліній, які відповідали б іншим кристалічним сполукам, не спостерігається (рис. 13-15). Також для підтвердження можливості реконструкції шаруватої структури кальцинованих форм Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ проведено їх відновлення у водному розчині з подальшим рентгенографічним аналізом повітряно-сухих наважок.

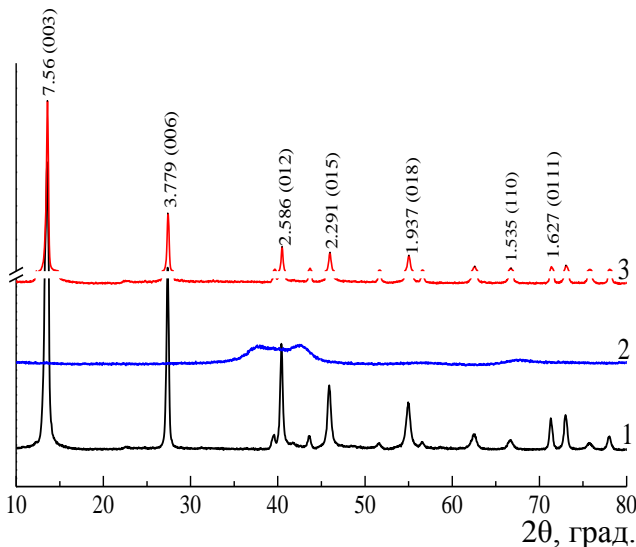


Рисунок 13 – Рентгенівські дифрактограми карбонатної (1), кальцинованої (2) та реконструйованої (2) форм Zn,Al-ШПГ

Зауважимо, що при дозуванні даного сорбенту  $6 \div 14$  г/дм<sup>3</sup> характерним є практично повне вилучення Pb(II). Крім того, суттєво зростає ефективність Zn,Al-FeCN відносно Cd(II) (78÷93 %) та Co(II) (53÷79 %). Також при дозі Zn,Al-FeCN 14 г/дм<sup>3</sup> досягається вилучення 62 % Ni(II) та 52 % Zn(II), а також 46 % Mn(II).

У четвертому розділі наведено результати дослідження властивостей поліфункціональних кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ (Zn,Al-КШПГ, Mg,Fe-КШПГ, Mg,Al-КШПГ), синтезованих у результаті термічної обробки впродовж 2 год при 400 °C вихідних карбонатних форм відповідних матеріалів, для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу.

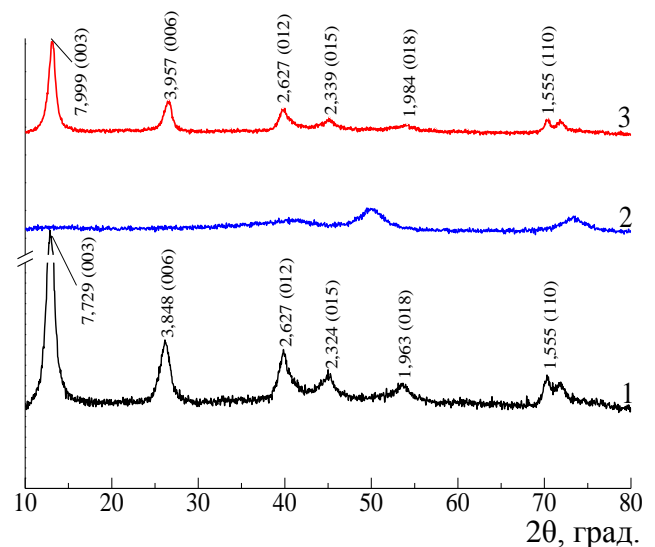
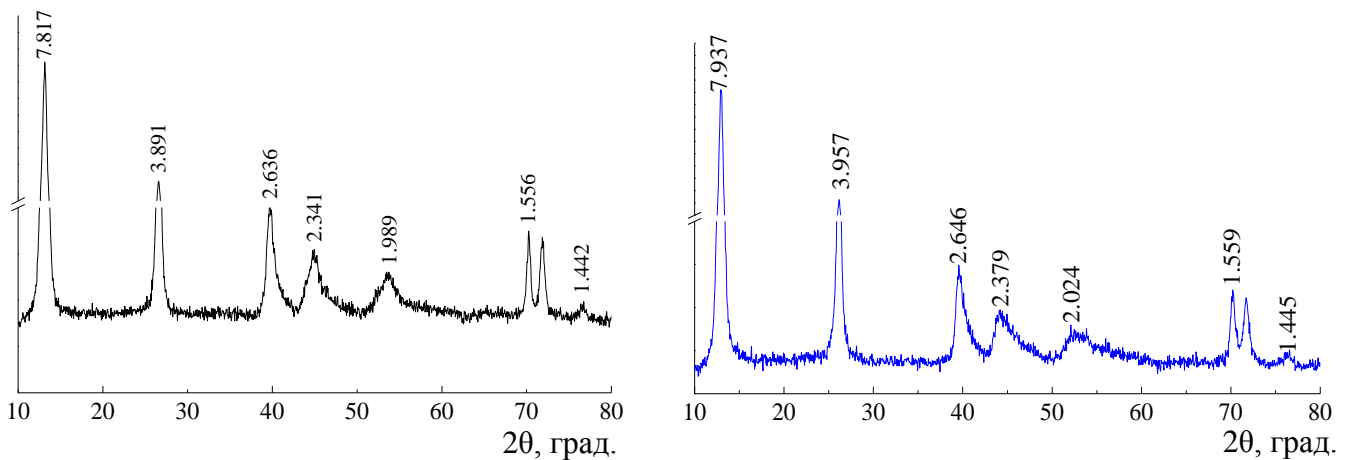


Рисунок 14 – Рентгенівські дифрактограми карбонатної (1), кальцинованої (2) та реконструйованої (2) форм Mg,Fe-ШПГ

Встановлено, що відбувається повне відновлення структури в результаті «ефекту структурної пам'яті», що підтверджується близькими значеннями параметрів кристалічних ґраток досліджуваних вихідних карбонатних та реконструйованих форм Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ. Для карбонатної, кальцинованої та реконструйованої форм Mg,Al-ШПГ зі співвідношенням  $[Mg(II)]/[Al(III)] = 2:1$  характерна аналогічна картина. Отримані дифракційні відображення вихідних карбонатних форм Mg,Fe-ШПГ зі співвідношеннями  $[Mg(II)]/[Fe(III)] = 3:1, 4:1$ , відповідних їм кальцинованих форм (Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ, Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ), отриманих шляхом термічної обробки при 400 °С, свідчать, в цілому, про формування структури ШПГ. Як видно з рис. 15, зі збільшенням вмісту Fe(III) в зразках сорбентів зменшуються значення базальних відображень 003 та 006, що спричинено посиленням електростатичної взаємодії міжшарових CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-аніонів з позитивно зарядженими бруситоподібними шарами.



а – Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ; б – Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ

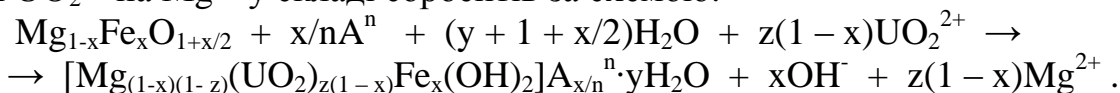
Рисунок 15 – Рентгенівські дифрактограми карбонатних Mg,Fe-ШПГ зі співвідношеннями  $[Mg(II)]/[Fe(III)] = 3:1, 4:1$

У залежності від рН водного розчину та концентрації електроліту поверхня ШПГ, яка має сумарний негативний/позитивний заряд, відповідно може відігравати роль катіоніта/аніоніта, а також нейтральної частки, яка не має заряду. Для Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ значення рН<sub>ТНЗ</sub> становить 6,8, Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ – 9,2, Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ – 10,7, Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ – 10,8, Mg<sub>4</sub>Fe-КШПГ – 11,0, Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ – 9,0, Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ – 8,7, Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ – 9,3.

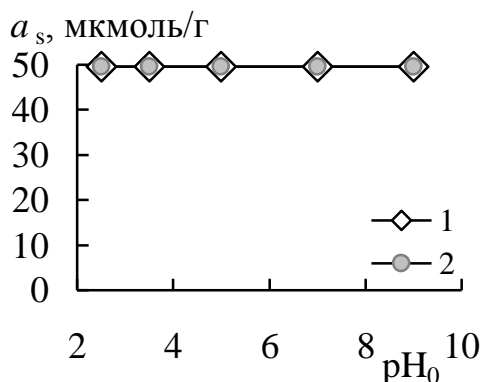
Для кальцинованих Mg,Fe-ШПГ з мольним співвідношенням  $[Mg(II)]/[Fe(III)] = 3:1$  та  $4:1$  у широкій області рН<sub>0</sub> = (2,0 ÷ 10,0) спостерігається практично повне вилучення U(VI) незалежно від форм його знаходження у водному розчині, що свідчить про високу селективність зазначених поліфункціональних матеріалів по відношенню як до катіонних, так і аніонних його форм (рис. 16).

Сорбція вказаного радіонукліду на кальцинованих ШПГ відбувається як за рахунок утворення міцних залізовмісних потрійних поверхневих комплексів U(VI) у міжшаровому просторі, так і в результаті зв'язування з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також іонного обміну аніонних форм U(VI) («ефекту структурної пам'яті»).

Крім того, ймовірним є механізм вилучення U(VI) у результаті ізоморфного заміщення  $\text{UO}_2^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  у складі сорбентів за схемою:



Встановлено, що граничні значення адсорбції U(VI), розраховані за допомогою даного рівняння, для  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ та  $\text{Mg}_4\text{Fe}$ -КШПГ складають 500 та 384,6 мкмоль/г, відповідно. Як видно, більші величини сорбції U(VI) досягаються на зразку  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ. При збільшенні у структурі досліджуваних сорбентів



1 –  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ, 2 –  $\text{Mg}_4\text{Fe}$ -КШПГ

Рисунок 16 – Вплив pH на сорбцію U(VI) на зразках кальцинованих  $\text{Mg},\text{Fe}$ -ШПГ при  $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>

співвідношення  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$  їх поверхня стає більш негативно зарядженою, що підтверджено значенням  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  та, відповідно, призводить до зниження сорбційної здатності кальцинованих  $\text{Mg},\text{Fe}$ -ШПГ внаслідок зменшення кількості закріплених комплексів U(VI), особливо аніонної природи.

При концентраціях  $2 \div 10$  мг-екв/дм<sup>3</sup>  $\text{HCO}_3^-$ -аніонів у водних розчинах суттєвого зниження ступеня вилучення U(VI) на зразках  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ та  $\text{Mg}_4\text{Fe}$ -КШПГ не спостерігається, що, ймовірно, спричинено зв'язуванням негативно заряджених уранілкарбонатних комплексів поверхневими феринольними групами та розміщенням їх у міжшаровому просторі

кальцинованих ШПГ за рахунок регідратації останніх.

На прикладі зразка  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ досліджено вплив дози сорбенту на сорбційне очищення низькоактивного РРВ від U(VI). При збільшенні дози  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ до 6 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення від U(VI) досягає максимальних значень – 99,0 %, що вище, ніж для розглянутих поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих гексаціаноферат (II)-іонами, та на рівні ШПГ з комплексонами в міжшаровому просторі.

Для оцінки можливості подальшого безпечного захоронення відпрацьованих сорбентів (радіоактивно забруднених шламів), нами визначена надійність фіксації вказаних екотоксикантів кальцинованими ШПГ. Як видно з табл. 3, зразкам  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -КШПГ, які містять U(VI), та термічно оброблені при 600 та 800 °С, властива висока хімічна стійкість по відношенню до контактних водних розчинів зазначених десорбентів.

Особливості будови ШПГ, які представляють собою клас аніонообмінних глин, дозволяють при термічній обробці міцно фіксувати радіонукліди в своїй кристалічній структурі у вигляді шпінелеподібних сполук, що запобігає зворотній десорбції неорганічних екотоксикантів, зокрема радіонуклідів, у навколишнє середовище при зберіганні відпрацьованих сорбентів (шламів) – продуктів спікання, у природних умовах підземного захоронення.

Таблиця 3 – Залежність ступеню вилуговування U(VI) з Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ (m = 0,100 г) від концентрації вилуговуючих реагентів (V = 50 см<sup>3</sup>) та температури обробки (600 та 800°C)

Реагент	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>	T, °C	СВ, %
H <sub>2</sub> O <sub>дист</sub>	–	600	0,005
		800	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,01	600	0,9
		800	0
	0,05	600	0,82
		800	0
NaCl	0,01	600	0,03
		800	0
	0,05	600	0,06
		800	0
NaOH	0,01	600	1,2
		800	0
	0,05	600	1,5
		800	0

Показано, що вже при  $pH_0 > 2,8$  спостерігається практично повне вилучення Cu(II), Co(II) та Cd(II) на кальцинованих зразках Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ, Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ, Mg<sub>4</sub>Fe-КШПГ, а також на карбонатній формі ШПГ – для Cu(II) з водних середовищ. При цьому наявним є сильне зміщення значень  $pH_p$  у слабкокисло та лужну області рН. Очевидно, що максимальні величини сорбції вказаних неорганічних екотоксикантів на кальцинованих ШПГ обумовлені осадженням M(OH)<sub>2</sub> як у вигляді окремої фази на поверхні сорбційного матеріалу, так і частини структури даних сорбентів у результаті механізму ізоморфного заміщення. Початок осадження нерозчинних гідроксидів Cu(II), Co(II) та Cd(II) спостерігається при  $pH \approx 7,5 \div 8,0$  (Cu(OH)<sub>2</sub> –  $\lg K_s = 18,2$ , Co(OH)<sub>2</sub> –  $\lg K_s = 14,8$  та Cd(OH)<sub>2</sub> –  $\lg K_s = 14,61$ ). Збільшення кількості сорбованих іонів Cu(II) на карбонатній формі Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ при  $pH_0 > 2,8$  ( $pH_p > 8,3$ ) відбувається в результаті співосадження її у вигляді гідросокарбонату (добуток розчинності для Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> складає  $7,8 \cdot 10^{-34}$ ). Крім того, вилучення досліджуваних неорганічних екотоксикантів на вказаному сорбенті в досліджуваній області рН обумовлено, ймовірно, зв'язуванням їх з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також ізоморфного заміщення Mg(II) на двохвалентні іони важких металів, зокрема, розміри іонних радіусів яких близькі до розмірів магнію.

Для досліджуваного сорбенту зразків Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ на ІЧ-спектрах у області 3460–3466 см<sup>-1</sup> спостерігаються інтенсивні та широкі смуги поглинання валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  бруситових шарів матеріалу та молекул води, які знаходяться у міжшаровому просторі або зв'язані водневими зв'язками з молекулами води сусідніх шарів (рис. 17).

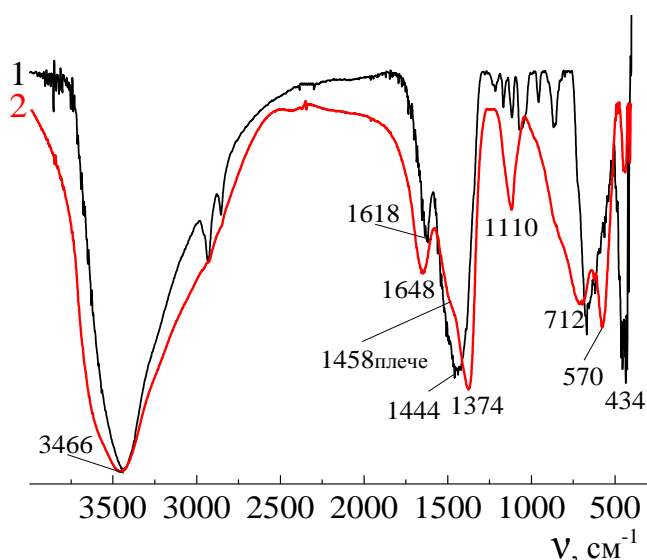


Рисунок 17 – ІЧ-спектри зразків  $Mg_3Fe$ -КШПГ до (1) та після сорбційного вилучення  $Cu(II)$  (2)

Ймовірність сорбції  $Cu(II)$  переважно за рахунок зв'язування з міжшаровими  $OH^-$ - та  $CO_3^{2-}$ -аніонами з утворенням основного карбонату міді (II).

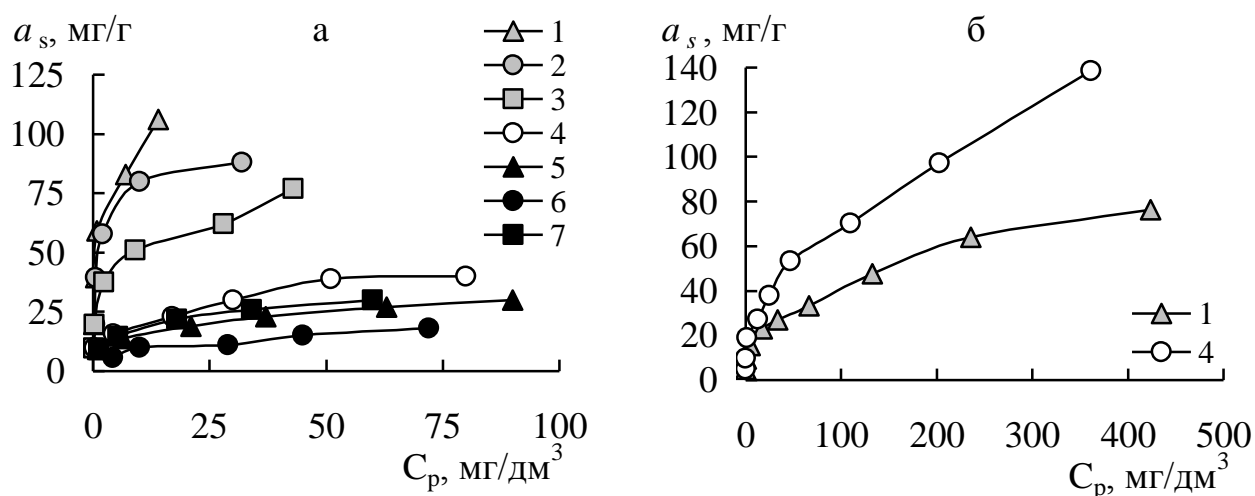
На рис. 18 представлені отримані ізотерми сорбції фосфат-аніонів при  $pH_0 = 6,0$  та хромат-аніонів при  $pH_0 = 5,0$  з модельних розчинів на кальцинованих, а також для порівняння на вихідних карбонатних ШПГ. Для кальцинованих зразків, на відміну від карбонатних, при низьких концентраціях фосфат- та хромат-аніонів спостерігається практично повне їх поглинання. Сорбційна здатність до фосфат-аніонів досліджуваних поліфункціональних матеріалів зростає у ряду:  $Mg_3Fe$ -КШПГ (91,7 мг/г)  $\approx$   $Mg_2Fe$ -КШПГ (90,9 мг/г) >  $Mg_4Fe$ -КШПГ (64,5 мг/г) >  $Zn_2Al$ -КШПГ (42,1 мг/г) >  $Mg_4Fe$ -ШПГ (32,2 мг/г) >  $Mg_2Fe$ -ШПГ (26,8 мг/г) >  $Mg_3Fe$ -ШПГ (20,2 мг/г). Для хромат-аніонів зі збільшенням їх концентрації досягаються більші значення величин сорбції на зразку  $Zn_2Al$ -КШПГ (120,5 мг/г), ніж на  $Mg_2Fe$ -КШПГ (102,0 мг/г), що, ймовірно, спричинено різною величиною зміщення значень  $pH_p$  (для  $Zn_2Al$ -КШПГ –  $7,5 \div 8,2$ ,  $Mg_2Fe$ -КШПГ  $9,2 \div 10,4$ ), тобто чим більша концентрація  $OH^-$ -іонів, тим суттєвіший їх конкуруючий вплив.

Сорбційне вилучення хромат- та фосфат-аніонів з водних розчинів на кальцинованих ШПГ відбувається за рахунок електростатичної взаємодії зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ. Очевидно, що чим більш позитивним є заряд поверхні ШПГ, обумовлений ізоморфним заміщенням  $M(II)$  на  $M(III)$  у бруситоподібній структурі ШПГ та протонуванням гідроксильних груп ( $M-OH_2^+$ ) в умовах низьких значень  $pH_0$ , тим ефективніше відбувається вилучення негативно заряджених хромат-та фосфат-іонів –  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  та  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ . При цьому вища валентність аніонів, сорбованих на зовнішній поверхні бруситоподібних шарів вказаних сорбентів, яка має позитивний заряд, спричиняє його зниження аж до негативного, що викликає в подальшому зі зростанням  $pH$  водного розчину інгібування подальшої сорбції аніонів. Також частина хромат- та фосфат-аніонів на досліджуваних ШПГ

Смуги поглинання в області  $1640-1650\text{ cm}^{-1}$  зразків до та після сорбції  $Cu(II)$  відносяться до деформаційних коливань молекул води  $\delta(OH)$ . У ІЧ-спектрі зразка після сорбції  $Cu(II)$  відбувається часткове розщеплення смуги валентних коливань  $\nu(CO)$  при  $1374\text{ cm}^{-1}$  та  $1458\text{ cm}^{-1}$  (плече). Дане розщеплення вказує на зниження симетрії  $CO_3^{2-}$ -аніонів, що може бути наслідком появи незначної кількості гідрокарбонату міді (II). Про утворення сполуки  $Cu_2(OH)_2CO_3$  свідчить також наявність смуги деформаційних коливань  $\delta(CuOH)$  при  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Це підтверджує



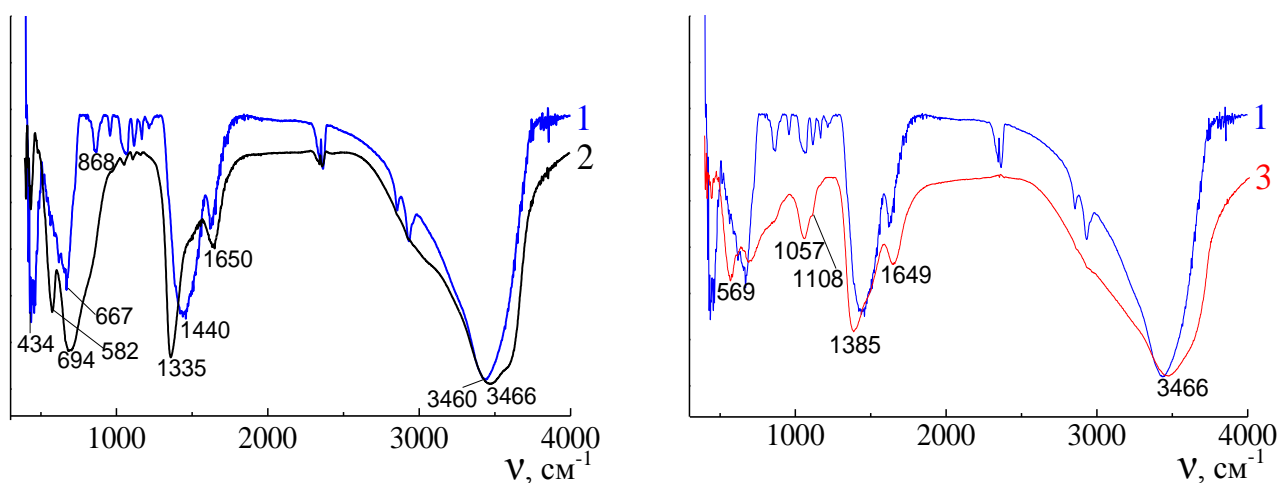
вилучається у результаті іонного обміну у результаті регідратації кальцинованих форм ШПГ та відновлення їх первинної структури.



1 –  $Mg_2Fe$ -КШПГ, 2 –  $Mg_3Fe$ -КШПГ,  
3 –  $Mg_4Fe$ -КШПГ, 4 –  $Zn_2Al$ -КШПГ,  
5 –  $Mg_4Fe$ -ШПГ, 6 –  $Mg_2Fe$ -ШПГ, 7 –  $Mg_3Fe$ -ШПГ

Рисунок 18 – Ізотерми сорбції фосфат- (а) та хромат-аніонів (б) з водних розчинів кальцинованими (1, 2, 3, 4) та карбонатними (5, 6, 7) формами  $Zn, Al$ - та  $Mg, Fe$ -ШПГ при  $V = 50 \text{ cm}^3$ ,  $m = 0,050 \text{ г}$

При застосуванні карбонатних форм ШПГ для вилучення фосфат-аніонів сорбція відбувається за іонним обміном між аніонами  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  та міжшаровими аніонами  $CO_3^{2-}$ . Крім того, у зв'язку з особливостями хімічної будови фосфат-аніонів ймовірним є їх видалення у результаті утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів з гідроксильними групами на поверхні ШПГ, про що свідчать отримані результати ІЧ-спектроскопії (рис. 19).



1 –  $Mg_3Fe$ -КШПГ; 2 –  $Mg_3Fe$ -ШПГ; 3 – фосфатвмісний  $Mg_3Fe$ -КШПГ

Рисунок 19 – ІЧ-спектри зразків кальцинованого та карбонатного  $Mg, Fe$ -ШПГ до (1, 2) та після сорбційного вилучення фосфат-аніонів (3)

У діапазоні (1000÷1200)  $\text{см}^{-1}$  спостерігається не надто інтенсивна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних асиметричних коливань ортофосфат-аніонів, а нова смуга при  $\sim 570 \text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до їх деформаційних коливань. Часткове розщеплення цієї смуги (1057 та  $1107 \text{ см}^{-1}$ ) викликане зниженням симетрії  $\text{PO}_4^{3-}$ -іону, що найімовірніше, є наслідком його протонування або утворення частково ковалентних зв'язків М-О-Р з іонами Fe(III) та Mg(II) у міжшаровому просторі або на поверхні зразка.

Сорбційна рівновага на кальцинованих ШПГ для хромат-аніонів досягається через 2 год, а для фосфат-іонів – 4 год.

Визначено, що  $\text{HCO}_3^-$ -аніони практично не знижують ступінь очищення водних розчинів від хромат-аніонів зразком  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -КШПГ до концентрації  $7 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $\text{NO}_3^-$ -аніони – до  $0,2 \text{ моль/дм}^3$ . Вплив двохзарядного  $\text{SO}_4^{2-}$ -аніону на вилучення хромат-аніонів є більш суттєвим та залежить від вихідної концентрації останнього. На відміну від хромат-аніонів, при вилученні фосфат-аніонів з водних розчинів зразками  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -КШПГ та  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -КШПГ вплив сульфат-, гідрокарбонат- та хлорид-аніонів є менш значним: ступінь очищення водних середовищ від фосфат-аніонів ( $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$ ) вказаними кальцинованими сорбентами практично не зменшується в області концентрацій  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{HCO}_3^-$ - та  $\text{Cl}^-$ -аніонів  $25 \div 200 \text{ мг/дм}^3$ .

Встановлено, що збільшення концентрації реакційних центрів за рахунок підвищення дози поліфункціональних матеріалів при очищенні водних середовищ дозволяє зменшити вплив конкуруючих аніонів та підвищити ефективність вилучення неорганічних екотоксикантів. Найефективніше вилучаються фосфат-аніони (99,0–99,3 %) з природних водних середовищ при дозі поліфункціонального сорбційного матеріалу  $1 \text{ г/дм}^3$ .

**У п'ятому розділі** наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ) та, для порівняння – магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а також змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) ( $\text{KZnHCFe}$ ), як складових даного композиційного сорбенту, що частково містять аналогічні функціональні атомні угруповання (гідроксо-, феринольні та гексаціанофератні групи), здатні до взаємодії з більшістю іонів металів згідно положень гіпотези аналогій, запропонованої Кузнецовим В.І., для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу.

Як видно з рис. 20-22, параметри кристалічних ґраток досліджуваного магнітного поліфункціонального матеріалу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  співставимі з відповідними параметрами отриманих для порівняння сорбційних властивостей – зразків змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) ( $\text{KZnHCFe}$ ) та магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), що свідчить про формування структури  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  тільки з вказаних двох фаз.

*Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від U(VI).* Коефіцієнти розподілу U(VI) зростають зі збільшенням  $\text{pH}_0$  для обох сорбентів та досягають значень  $6,7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та  $12,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 23). Проте при  $\text{pH}_0 = 8,0$  ( $\text{pH}_p = 7,5$ ) для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спостерігається незначне зменшення  $K_d(\text{U(VI)})$  до  $9,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , що ймовірно, спричинено зменшенням доступних активних сорбційних центрів у результаті часткового блокування калійцинковим

гексаціанофератом (II) поверхні магнетиту при синтезі зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ . Згідно гіпотези аналогій Кузнецова В.І. гідроксильні (M–OH) та фериольні (Fe–OH) групи, а також аніони  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (при використанні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ) здатні до взаємодії з U(VI), що призводить до його вилучення досліджуваними сорбентами переважно за рахунок формування внутрішньосферних моно-, бідентатних ( $[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$ ,  $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$ ) та поліядерних  $[\equiv\text{SO}-(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]$  поверхневих комплексів, де  $\equiv\text{S}$  – поверхня сорбенту, а також гексаціанофератних комплексних сполук U(VI).

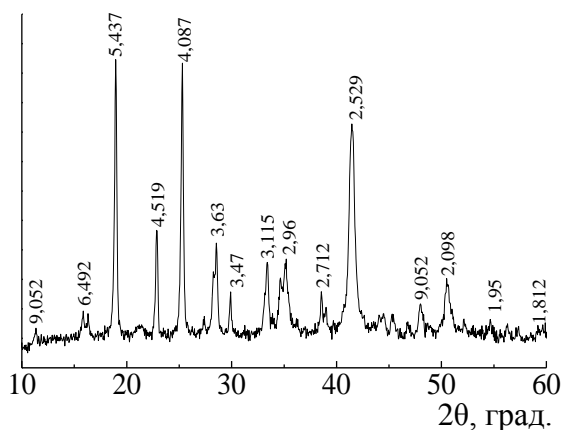


Рисунок 20 – Рентгенівська дифрактограма зразка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$

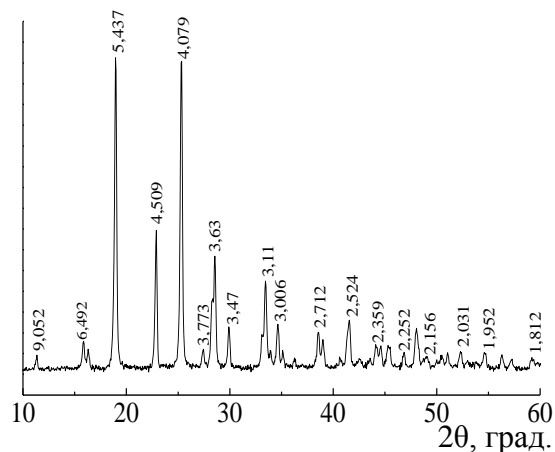


Рисунок 21 – Рентгенівська дифрактограма зразка KZnHCFe

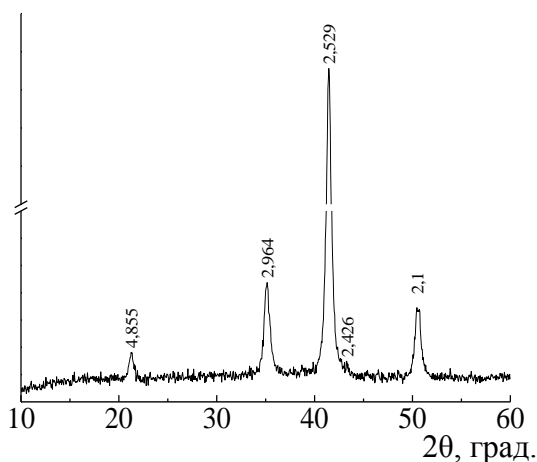


Рисунок 22 – Рентгенівська дифрактограма зразка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Наявність Fe(II) у структурі сорбентів, що містять  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , очевидно, обумовлює певні особливості механізму вилучення U(VI). Так, можливим є утворення змішаних феритів за рахунок ізоморфного заміщення  $\text{UO}_2^{2+}$  на Fe(II).

Встановлено, що вже в перші 30 хв вилучається 91 % U(VI) на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та 70 % на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ . Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 2 год для всіх досліджених зразків сорбентів.

Розраховані за рівнянням Ленгмюра граничні значення адсорбції U(VI) при  $\text{pH}_0 = 5,0$  досягають 102 мкмоль/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та 125

мкмоль/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які дещо вищі порівняно з іншими сорбентами з магнітними властивостями, зокрема для Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-аніонами, однак у 3 рази менші, ніж для Zn,Al-FeCN.

У присутності  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та фульвокислот при їх концентрацій  $25 \div 200$  мг/дм<sup>3</sup> ефективність досліджуваних сорбентів при очищенні модельних водних розчинів ( $\text{pH}_0 = 5,0$ ,  $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) від U(VI) практично не зменшується. Це, очевидно, обумовлено формуванням міцних внутрішньосферних комплексів U(VI) (зокрема, фульватних, які переважають у діапазоні  $\text{pH} = 2,5 \div 6,5$ ) на поверхні даних

сорбційних матеріалів, а також у випадку  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  – з гексаціаноферат (II)-аніонами.

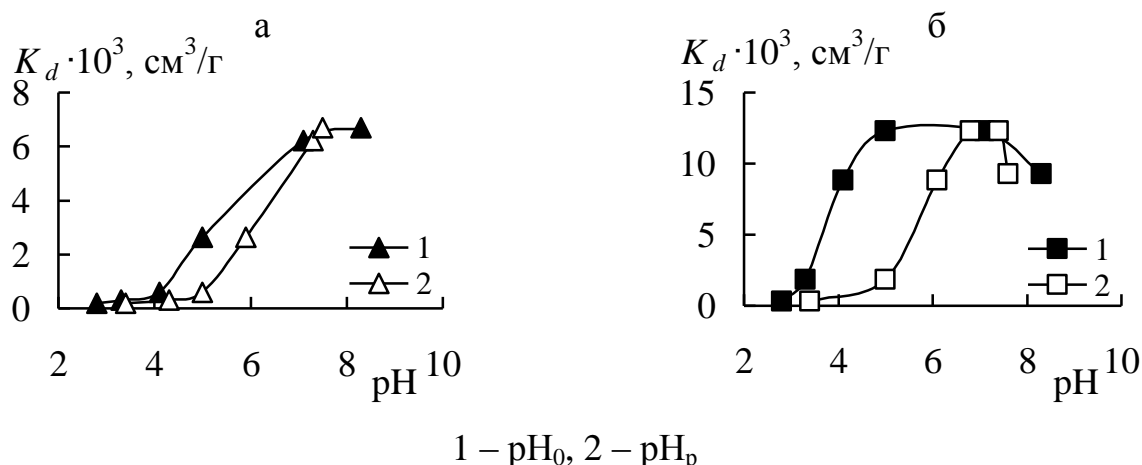


Рисунок 23 – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  (а) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (б) при  $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $t = 2$  год

Виявлено, що найбільш ефективним та селективним щодо  $^{137}\text{Cs}$  виявився зразок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ : вже при  $\text{pH}_0 \geq 3,5$  ( $\text{pH}_p \geq 4,5$ ) досягаються  $K_d(^{137}\text{Cs})$   $5 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г (рис. 24). Стрімкий ріст значень  $K_d(^{137}\text{Cs})$  від  $0,5 \cdot 10^5$  до  $2,5 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  зі збільшенням  $\text{pH}_0$  водного розчину, що є вищими, ніж для нанокompозитного матеріалу на основі магнітного гексаціаноферату (II) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@K_2\text{ZnFe(CN)}_6$ ) зі структурою «core-shell» («ядро-оболонка») ( $5,7 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г), а також співставимі з поширеними світовими промисловими аналогами – гідратованими оксидами, модифікованими ціанофератами («Термоксид», Росія,  $K_d(^{137}\text{Cs})$   $1 \div 2 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г), силікотитанатами («IONSIV», США,  $K_d(^{137}\text{Cs})$   $0,2 \div 0,5 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г), обумовлений зменшенням проявів протонування функціональних груп ( $-\text{FeOH}^+$ ) та конкуренції між  $\text{H}^+$  та  $\text{Cs}^+$  за негативно заряджені центри на композитній поверхні даного матеріалу, а також при іонообмінній взаємодії  $\text{Cs}^+$  та  $\text{K}^+$  у його структурі. Крім того, застосування  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  є можливим і для вилучення  $^{90}\text{Sr}$  з водних середовищ ( $K_d(^{90}\text{Sr})$   $0,8 \div 2,9 \cdot 10^2$  см<sup>3</sup>/г).

Результати сорбційного вилучення  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  з водних розчинів на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  показали, що даний сорбент практично зовсім не ефективний для  $^{90}\text{Sr}$  у досліджуваній області рН, а для  $^{137}\text{Cs}$  максимальні  $K_d$  досягаються при  $\text{pH}_0 = 3,5 \div 5,0$  ( $\text{pH}_p = 5,4 \div 6,9$ ) та складають всього 43 см<sup>3</sup>/г. Це спричинено, очевидно, слабкою специфічністю щодо іонів  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  фериольних груп зразка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , на відміну від  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ -аніонів, що входять до складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та  $\text{KZnHCFe}$ . Будова кристалічної ґратки та наявність цеолітоподібних каналів у гексаціанофератах металів зумовлюють іонообмінний характер поглинання та молекулярну сорбцію досліджуваних радіонуклідів.

Даний магнітний поліфункціональний сорбент демонструє максимальне вилучення вказаних радіонуклідів практично вже впродовж перших 5 хв з подальшим швидким досягненням сорбційної рівноваги за рахунок того, що сорбція  $^{137}\text{Cs}$  відбувається на доступних активних центрах (функціоналізованих

угрупованнях), локалізованих на зовнішній поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ , на відміну від  $\text{Zn,Al-CuFeCN}$ ,  $\text{Zn,Al-FeCN}$ . Найбільш точно кінетику процесів сорбції  $^{137}\text{Cs}$  на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  характеризує модель псевдодругого порядку. Зауважимо, що при використанні  $\text{KZnHCFe}$  (як і інших гексаціанофератів металів) характерним є утворення дрібнодисперсного осаду, який складно видаляти з водного розчину.

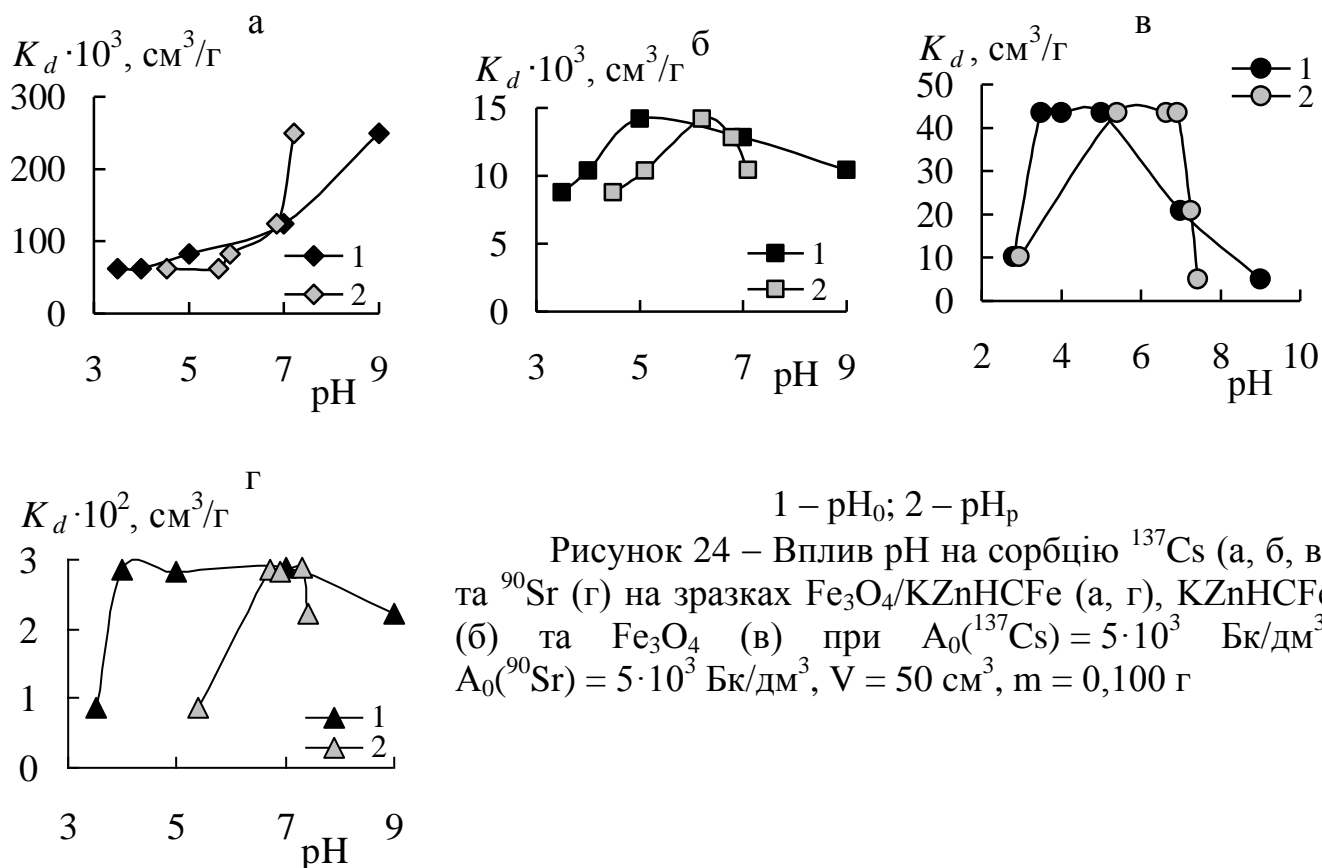


Рисунок 24 – Вплив рН на сорбцію  $^{137}\text{Cs}$  (а, б, в) та  $^{90}\text{Sr}$  (г) на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  (а, г),  $\text{KZnHCFe}$  (б) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (в) при  $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г

При вилученні  $\text{Sr}^{2+}$  даним магнітним поліфункціональним сорбентом з досліджуваних водних середовищ спостерігається більш відчутний конкурентний вплив високого вмісту  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$ , ніж при вилученні  $\text{Cs}^+$ . Показано, що присутність у водних середовищах  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+ \leq 200$  мг/дм<sup>3</sup> суттєво впливає на ефективність та селективність  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ : ступінь очищення від  $\text{Cs}^+$  зменшується з 99,8 до (82,0 ÷ 80,0) %, а вилучення  $\text{Sr}^{2+}$  практично не відбувається. При концентрацій  $\text{Ca}^{2+} \leq 200$  мг/дм<sup>3</sup> ступінь очищення змінюється для  $\text{Cs}^+$  у діапазоні (99,8 ÷ 91,0) %, а для  $\text{Sr}^{2+}$  – (36,0 ÷ 25,9) %.

Для  $\text{Cu(II)}$  спостерігається більш ефективне вилучення, порівняно з  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$ , зразками  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Максимальна сорбційна здатність вказаних сорбентів щодо досліджуваних неорганічних екотоксикантів спостерігається при  $\text{pH}_0 \geq 4,0$  ( $\text{pH}_p = 5,6$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ,  $\text{pH}_p = 6,1$  –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), за винятком  $\text{Cu(II)}$ , де високі значення величин сорбції досягаються на зразку  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  вже при  $\text{pH}_0 = 2,8$ . Очевидно, що вилучення  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  зразками  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та  $\text{KZnHCFe}$  відбувається за рахунок взаємодії даних іонів металів із  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ -аніонами у структурі сорбентів. Крім того, у разі застосування  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ , як і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , можливим є зв'язування катіонних форм

неорганічних екотоксикантів із депротонованими поверхневими гідроксильними групами, а також формування ізоморфно-заміщених сполук металів типу феритів.

Розраховані граничні величини сорбції відповідно до рівняння Ленгмюра становлять, мкмоль/г: для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe} - \text{Co(II)}$  – 29,7,  $\text{Ni(II)}$  – 35,3 та  $\text{Cd(II)}$  – 39,8; для  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cu(II)}$  – 132,  $\text{Co(II)}$  – 37,9,  $\text{Ni(II)}$  – 40,7 та  $\text{Cd(II)}$  – 98,1. Така різниця при вилученні, очевидно, пов'язана зі специфічними процесами комплексоутворення неорганічних екотоксикантів залежно від будови їх зовнішньої електронної оболонки та природи функціональних груп на поверхні сорбентів.

Очищення високомінералізованих водних середовищ від досліджуваних неорганічних екотоксикантів сорбентом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  є недостатньо ефективним, на відміну від використання  $\text{Zn,Al}$ -ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, вплив  $I_{\text{NaCl}}$  на продуктивність яких є менш значним. При  $I_{\text{NaCl}} = 0,01$  сорбція досліджуваних неорганічних екотоксикантів більш помітно зменшується на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  (за винятком  $\text{Cu(II)}$ ), ніж у разі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що обумовлено різною природою домінуючих активних сорбційних центрів – фериольних груп та гексаціаноферат (II)-аніонів.

Таким чином, при використанні магнітного поліфункціонального сорбенту з гексаціаноферат (II)-аніонами ступінь очищення водних середовищ від радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів зростає в ряду:  $^{137}\text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{U(VI)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > ^{90}\text{Sr}$ .

**У шостому розділі** наведено результати дослідження нових підходів до аналітичного визначення  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , хромат- та фосфат-аніонів після їх сорбційного концентрування поліфункціональними матеріалами безпосередньо у природних водах, моніторинг яких щодо наявності в них радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів при низьких концентраціях є важливим аспектом екологічної безпеки в рамках нормального функціонування гідроекосистем та запобігання подальшого їх забруднення.

У табл. 5 наведено порівняльні результати визначення  $^{137}\text{Cs}$  з різним рівнем активності модельної та водопровідної вод, а також поверхневих та підземних джерел різного мінерального складу. Нами встановлено раціональні умови концентрування  $^{137}\text{Cs}$  на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  з подальшим прямим радіометричним визначенням радіонукліду: об'єм проби –  $0,5 \div 1,5 \text{ дм}^3$ ,  $\text{pH}_0 = (6,5 \div 9,0)$ , наважка сорбенту –  $1,0 \text{ г/дм}^3$  та тривалість сорбції – 1 год. Запропонована методика характеризується високою відтворюваністю вимірювань паралельних проб досліджуваних водних середовищ та перевірки правильності визначення методом добавок, що свідчить про високу достовірність отриманих даних.

Це дозволяє рекомендувати поліфункціональний сорбційний матеріал –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  для концентрування  $^{137}\text{Cs}$  з природних вод при подальшому його прямому радіометричному визначенні. Крім того, застосування сорбентів з магнітними властивостями для попереднього концентрування радіонуклідів, що дозволяє проводити розділення рідкої та твердої фаз методом магнітної сепарації, сприяє підвищенню рівня безпеки роботи персоналу як при хімічному аналізі проб, так і при вилученні радіоактивних забруднень. Методика отримання таких сорбційних матеріалів досить проста, що дозволяє проводити їх синтез у будь-якій хімічній лабораторії.

Таблиця 5 – Результати радіометричного визначення  $^{137}\text{Cs}$  у модельній та природних водах ( $n^* = 5$ ;  $P^* = 0,95$ )

Зразок води	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування, $\text{дм}^3$	$S_r^*$
	$^{137}\text{Cs}$ , Бк/ $\text{дм}^3$			
Модельна	0,5	0,47±0,06	1,5	0,23
	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
Водопровідна	0,5	0,46±0,15	1,5	0,25
	1,0	1,2±0,1	0,5	0,04
Поверхнева № 1	0,5	0,48±0,2	1,5	0,30
	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
Поверхнева № 2	0,5	0,54±0,08	1,5	0,10
	1,0	0,92±0,18	0,5	0,14
Підземна	0,5	0,42±0,13	1,5	0,33
	1,0	1,1±0,7	0,5	0,21

Примітка.  $n^*$  – кількість паралельних визначень,  $P^*$  – статистична ймовірність,  $S_r$  – відносне середньоквадратичне відхилення.

Як видно з табл. 6, дані атомно-абсорбційного спектрометричного (ААС) визначення  $\text{Cu(II)}$  з різним рівнем концентрацій на фоні модельної питної, поверхневої та підземної вод шляхом концентрування на сорбційних матеріалах  $\text{Zn,Al-FeCN}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  співставимі з результатами без концентрування методом МС-ІЗП. Тому зазначені поліфункціональні матеріали можна рекомендувати для попереднього сорбційного концентрування  $\text{Cu(II)}$  з природних поверхневих та підземних вод при її подальшому визначенні методом ААС.

Таблиця 6 – Результати визначення  $\text{Cu(II)}$  методом ААС у модельній та природних водах з використанням методу добавок ( $n^* = 5$ ;  $P^* = 0,95$ )

Зразок води	Введено, $\text{мкг}/\text{дм}^3$	Знайдено, $\text{мкг}/\text{дм}^3$		Об'єм води, $\text{дм}^3$
		$\text{Zn,Al-FeCN}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	
Модельна	10,0	10,1±0,03	9,9±0,03	1
	5,0	5,1±0,04	5,1±0,04	2
	1,0	1,1±0,15	0,9±0,11	7
Поверхнева	10,0	10,1±0,03	9,8±0,04	1
	10,0	10,0**		–
Підземна	7,0	7,2±0,07	7,1±0,05	2
	7,0	7,0**		–

Примітка.  $n^*$  – кількість паралельних визначень,  $P^*$  – статистична ймовірність. \*\*Результати отримані методом МС-ІЗП.

Проведено визначення хромат-аніонів спектрофотометричним методом у модельній питній воді, водопровідній, підземних джерелах та поверхневій водах (р. Десна), які містили низькі рівні концентрацій  $\text{Cr(VI)}$  ( $1 \div 10 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ ), з використанням попереднього концентрування на сорбенті  $\text{Zn}_2\text{Al-KШПГ}$ . Як видно з

табл. 7, отримані результати визначення Cr(VI) з застосуванням попереднього концентрування на Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ співставимі з даними елементного аналізу на МС-ІЗП без додаткового введення Cr(VI) на прикладі вод підземної та з р. Десна. Використання запропонованого сорбенту для попереднього концентрування дає можливість визначати вказаний неорганічний екоотоксикант у природній воді на рівні 1 мкг/дм<sup>3</sup>, оскільки без концентрування визначити такий вміст не видається можливим.

Таблиця 7 – 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 проби для концентрування, дм <sup>3</sup>	S <sub>r</sub> *
	мкг/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	

Примітка. \*n – кількість паралельних визначень, P – статистична ймовірність. S<sub>r</sub> – відносне середньоквадратичне відхилення.

\*\*Результати отримані методом ІЗП-МС.

Отримані результати використання зразка Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ для попереднього концентрування фосфат-аніонів із природних поверхневих вод (р. Хомора, Хмельницька обл.) та підземних джерел м. Києва з наступним прямим фотометричним визначенням зазначених аніонів наведено у табл. 8. Як видно, висока відтворюваність результатів вимірювань паралельних проб природних вод, а також результати аналізу із застосуванням методу добавок підтверджують правильність фотометричного визначення фосфат-іонів із попереднім концентруванням на запропонованому поліфункціональному матеріалі.

Встановлено раціональні умови концентрування хромат та фосфат-аніонів: маса сорбенту – 0,500 г, об'єм проби води – 0,5 дм<sup>3</sup>, повне розчинення зразка сорбенту 0,1 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> загальним об'ємом 20 см<sup>3</sup>. Синтез досліджуваних поліфункціональних сорбційних матеріалів – Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ та Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ, потребує достатньо дешевих компонентів – солей цинку та алюмінію, магнію та заліза (III), що дозволяє проводити навіть повне розчинення відпрацьованого сорбенту кислотою. Зазначені складові вказаних сорбентів не перешкоджають, як і багато інших елементів, присутніх у природних водах, визначенню хромат- та фосфат-аніонів.



Десорбція екотоксикантів з подальшою регенерацією (відновленням первинних властивостей сорбційного матеріалу) або утилізацією сорбенту є витратною складовою технології концентрування. Отримані результати дослідження впливу різних концентрацій розчинів на десорбцію хромат-аніонів у статичних умовах з модельного хроматвмісного зразка Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ свідчать, що найбільш ефективними десорбентами хромат-аніонів (ступінь десорбції ~ 80 %) є водний розчин 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH та суміш 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчинів Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH при співвідношенні 1:1.

Максимальний ступінь десорбції фосфат-аніонів (88 %) з Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ досягається при застосуванні 3-кратної десорбції 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчином NaOH, як і у випадку десорбції хромат-аніонів, об'ємом 20 см<sup>3</sup>. Варто зазначити, що застосування Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> має подвійний ефект – дозволяє вилуговувати хромат-аніони та одночасно регенерувати структуру кальцинованих сорбентів до їх вихідної карбонатної форми.

Таблиця 8 – Результати фотометричного визначення фосфат-іонів у природних водах (n = 5; P = 0,95)\*

Зразок води	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування, дм <sup>3</sup>	S <sub>r</sub> *
	мг/дм <sup>3</sup>			
р. Хомора	-	0,15 ± 0,003	0,05	0,02
Підземна № 1	-	0,01 ± 0,0002	0,5	0,02
	0,02	0,03 ± 0,0006	0,5	0,02
Підземна № 2	-	0,02 ± 0,0023	0,5	0,09
	0,02	0,04 ± 0,0008	0,5	0,02
Підземна № 3	-	0,16 ± 0,0020	0,05	0,01
	0,15	0,31 ± 0,0016	0,05	0,004

Примітка. \*n – кількість паралельних визначень, P – статистична імовірність. S<sub>r</sub> – відносне середньоквадратичне відхилення.

Таким чином, враховуючи можливість десорбції зазначених аніонів (або кислотного розчинення зразків сорбентів в залежності від застосованого десорбенту), досліджені поліфункціональні матеріали можна рекомендувати для попереднього сорбційного концентрування хромат- та фосфат-аніонів з природних поверхневих та підземних вод з подальшим їх спектрофотометричним визначенням в елюенті.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема з екологічної безпеки – на основі проведених систематичних досліджень створено наукові засади цілеспрямованого отримання екологічно безпечних поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями для очищення (доочищення)

водних середовищ від 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- і фосфат-аніонів, що дозволить сформувати резервний запас сорбентів – засобів швидкого реагування у випадку виникнення позаштатних аварійних ситуацій на АЕС та на інших підприємствах ядерної енергетики, для запобігання забруднення екосистем та відновлення їх якості.

1. Визначено умови отримання високоселективних поліфункціональних матеріалів однорідної структури на основі ШПГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату, на основі гіпотези аналогій Кузнецова В.І., при застосуванні методу осадження з подальшою інтеркаляцією отриманих продуктів синтезу різними органічними та неорганічними міжшаровими лігандами, кальцинації вихідних форм ШПГ, а також модифікації поверхні ШПГ та калійцинкового гексаціаноферату (II) магнетитом, що дозволяє застосовувати магнітну сепарацію при відокремленні твердої фази сорбенту.

2. Встановлено, що ШПГ, інтеркальовані органічними та неорганічними лігандами (карбоксилат- та гексаціаноферат-іонами), є ефективними сорбентами для металів-комплексоутворювачів – U(VI), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II), за рахунок чого досягається висока селективність при очищенні водних середовищ мультикомпонентного складу, зокрема низькоактивних РРВ з високим солевмістом. При цьому вилучення зазначених іонів металів обумовлено взаємодією сукупності механізмів їх вилучення залежно від форм існування радіонуклідів та іонів неорганічних екотоксикантів у водних середовищах.

3. Підтверджено, що сорбційні властивості поліфункціональних сорбентів на основі гексаціанофератвмісних ШПГ щодо  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) обумовлені дією іонно-ситового механізму вилучення вказаного радіонукліду, який визначається структурними параметрами комірки іонів гексаціаноферату міді (II) та гексаціаноферат (II)-іону, інтеркальованих між бруситоподібними шарами даного сорбенту. Також сорбційна здатність гексаціанофератвмісних ШПГ залежить від взаємодії даного радіонукліду з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів та доступності активних сорбційних центрів залежно від розмірів міжшарового простору, що, ймовірно, є визначальним чинником тривалості сорбції.

4. Розроблено ефективні поліфункціональні сорбенти для вилучення екотоксикантів аніонної природи – хромат- та фосфат-аніонів, на основі кальцинованих форм ШПГ шляхом реконструкції їх шаруватої структури при контакті із забрудненими водними середовищами в результаті «ефекту структурної пам'яті» та електростатичної взаємодії зазначених аніонів з позитивно зарядженими бруситоподібними шарами вказаних матеріалів. На основі рентгенофазового аналізу встановлено, що кальцинація ШПГ, отриманих методом осадження вихідних карбонатних форм, призводить до утворення змішаних подвійних оксидів та сприяє росту загальної кількості активних сорбційних центрів.

5. Запропоновано магнітний калійцинковий гексаціаноферат з функціональними атомними угрупованнями (гідроксо-, феринольні та гексаціанофератні групи), здатними до взаємодії з більшістю іонів металів для вилучення широкого спектру неорганічних екотоксикантів катіонної та аніонної

природи, зокрема радіонуклідів U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II). Встановлено, що вказаний поліфункціональний сорбент є високоефективним та селективним щодо  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) при швидкій кінетиці сорбції –  $K_d = (0,5 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Перевагами даного сорбенту над світовими промисловими синтетичними аналогами є низька вартість, екологічна безпечність та технологічна доступність отримання (без додаткових витрат на специфічні умови та реагенти) та застосування (високотехнологічний та безпечний для персоналу спосіб відокремлення твердої фази сорбенту магнітною сепарацією) в процесах дезактивації значних об'ємів РРВ та інших водних середовищ.

6. З'ясовано механізми вилучення U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та інших неорганічних екотоксикантів, а також хромат- та фосфат-іонів залежно від форм знаходження неорганічних екотоксикантів у водних розчинах, визначення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  поверхні сорбентів, ІЧ-спектрометрії досліджених поліфункціональних матеріалів.

7. Визначено вплив макрокомпонентів, типових для природних вод, на ефективність та селективність поліфункціональних сорбентів щодо вилучення неорганічних екотоксикантів. Встановлено, що катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ -аніони при їх концентраціях (до  $200 \text{ мг/дм}^3$ ) практично не впливають на процес сорбційного вилучення U(VI) із водних середовищ ШПГ, інтеркальованими органічними та неорганічними лігандами. Сорбційна здатність кальцинованих ШПГ щодо хромат-аніонів у присутності  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{NO}_3^-$ -аніонів практично не зменшується, вплив  $\text{SO}_4^{2-}$ -аніонів залежить від співвідношення концентрації сульфат- та хромат-аніонів у водному середовищі. Наявність  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{Cl}^-$ -аніонів ( $25 \div 200 \text{ мг/дм}^3$ ) у водних середовищах практично не впливає на ефективність вилучення фосфат-аніонів вказаними сорбентами. При дослідженні впливу концентрації катіонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  на сорбційне вилучення  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  з водних середовищ магнітним калійцинковим гексаціанофератом встановлено, що конкурентний вплив зазначених компонентів є більш відчутним при вилученні  $\text{Sr}^{2+}$ , ніж  $\text{Cs}^+$ .

8. На прикладі  $^{137}\text{Cs}$ , Cu(II), хромат- та фосфат-аніонів запропоновано застосування поліфункціональних матеріалів, як високоефективних сорбентів, які забезпечують повне та селективне вилучення, для сорбційного концентрування екотоксикантів з подальшим їх визначенням (радіометричним, аналітичним) у водних середовищах, що досить актуально для проведення моніторингу радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів водних об'єктів довкілля.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті, які входять до науково-метричних баз даних та до фахових видань*

1. Косоруков А.А. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными комплексами / А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец // Химия и технология воды. – 2013. – Т.35, № 3. – С. 188 – 202.
2. Пшинко Г.Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексами / Г.Н. Пшинко,

А.А. Косоруков, **Л.Н. Пузырная**, С.А. Кобец. // Радиохимия. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 512 – 513.

3. **Пузырная Л.Н.** Удаление токсичных металлов из водных растворов слоистыми двойными гидроксидами / **Л.Н. Пузырная**, А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 116–128.

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. Калиниченко И.Е. Моделирование процессов сорбции U(VI) на основе закономерностей кинетики реакций в растворах / И.Е. Калиниченко, Г.Н. Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, С.А. Кобец // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 130 – 137.

6. Пшинко Г.Н. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат (II)-ионами – сорбент для извлечения радионуклидов цезия из водных сред / Г.Н. Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, С.А. Кобец., В.М. Федорова, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 221 – 226.

7. 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.

8. **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 (249). – С. 3 – 13.

9. 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.

10. **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.

11. Пшинко Г.Н. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом (II)/ Г.Н.Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 424 – 429.

12. **Пузырная Л.Н.** Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата (II) для сорбционного концентрирования радиоцезия / **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 2. – С. 137 – 147.

13. **Пузырная Л.Н.** Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред / **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Украинский химический журнал. – 2016. – Т.82, № 9. – С. 34 – 42.

14. **Пузырная Л.Н.** Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами / **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков,

Л.Н. Демуцкая, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 479 – 490.

15. Пшинко Г.Н. Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III) / Г.Н. Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков // Методы и объекты химического анализа. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 84 – 90.

16. Пшинко Г.Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами магния и железа / Г.Н. Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, А.А. Косоруков, Б.П. Яцик // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 3. – С. 252 – 260.

17. Пшинко Г.Н. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II) / Г.Н. Пшинко, **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 340 – 343.

18. Шунков В.С. Извлечение Co(II), Ni(II) и Cd(II) из водных растворов магнитными сорбентами / В.С. Шунков, **Л.Н. Пузырная**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 5. – С. 523 – 532.

19. **Пузырная Л.Н.** Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред / **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Радиохимия. – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 245 – 249.

20. **Пузырная Л.Н.** Влияние соотношения Mg(II)/Fe(III) в составе слоистых двойных гидроксидов на извлечение фосфат-ионов из водных сред / **Л.Н. Пузырная**, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 4. – С. 365–375.

21. **Пузырная Л.Н.** Полифункциональные материалы – эффективные сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов / **Л.Н. Пузырная** // Химия и технология воды. – 2019. – Т. 41, № 4. – С. 445–455.

22. **Пузырная Л.Н.** Извлечение U(VI) из водных сред Zn,Al и Mg,Al слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными цитрат-ионами, и их магнитными нанокompозитами / **Л.Н. Пузырная**, Г.Н. Пшинко, Б.П. Яцик, В.Я. Зуб, А.А. Косоруков // Радиохимия – 2020. – Т. 62, № 1. – С. 38–50.

23. Пшинко Г.М. Сорбційні матеріали для очищення водних середовищ від урану (VI) / Г.М. Пшинко, **Л.М. Пузырна**, Б.П. Яцик // Ядерна енергетика та доквілля. – 2016. – № 1 (7). – С. 65 – 71.

24. **Пузырная Л.Н.** Радиоактивные элементы в природной и питьевой воде Украины / **Л.Н. Пузырная**, А.Н. Масько, Г.Н. Пшинко, В.В. Гончарук // Ядерна енергетика та доквілля. – 2020. – № 1. – С. 84 – 98.

25. **Puzyrnaya L.N.** Removal of Cu(II), Co(II), and Cd(II) from water solutions by layered double hydroxides with different [Mg(II)]/[Fe(III)] molar ratio / **L.N. Puzyrnaya**, G.N. Pshinko, V.Ya. Zub, O.V. Zuy // Bull. Mater. Sci. – 2020. – N 43 (3). – P. 1 – 6.

*[1–25] Автору належить вибір напряму досліджень, постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання статті.*

### *Патент на корисну модель*

26. Патент на корисну модель № 98200 Україна, МПК (2008) C02F 1/28. Спосіб очистки води від радіонуклідів цезію / Федорова В.М., Кобець С.О., Пузырна Л.М., Косоруков О.О., Пшинко Г.М. // № u201410248; Заявл. 18.09.2014. Опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.

*[26] Автору належить збір та аналіз літератури, планування експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та їх інтерпретації, оформлення заявки на патент.*

### *Тези доповідей*

27. Кобець С.А. Слоистый двойной гидроксид, интеркалированный ГМДТА – комплексобразующий сорбент для извлечения U(VI) из водных сред / С.А. Кобець, **Л.Н. Пузырная**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // 9-ая Международная конференция WasteECo-2012 «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 28–29 марта 2012 г.: Харьков, 2012. – Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2012/kobets.html>.

28. **Пузырная Л.Н.** Сорбционные материалы на основе слоистых двойных гидроксидов для извлечения токсичных металлов из водных растворов / **Л.Н. Пузырная**, О.С. Дихтярчук, В.В. Кротенко // XII Международная студенческая научно-практическая конференция «Химия и жизнь» – 21 марта 2013 г.: сборник материалов. – Новосибирск, 2013. – С. 172 – 174.

29. Пшинко Г.М. Розробка ефективних сорбентів для очищення стічних вод від урану (VI) та інших токсичних металів / Г.М. Пшинко, О.О. Косоруков, **Л.М. Пузырна** // Науково-практична конференція в рамках міжнародного форуму «Довкілля України» «Радіоекологія-2013. Чорнобиль-Фукусіма. Наслідки», 25–27 квітня 2013 р.: збірник матеріалів. – Київ, 2013. – С. 209–210.

30. 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 – 16–20 сентября 2013 г.: тезисы доп. – Донецк, 2013. – С. 165.

31. **Пузырная Л.Н.** Кальцинированный Zn/Al-гидроталькит – сорбент для удаления хрома (VI) из водных растворов / **Л.Н. Пузырная**, Г.Н. Пшинко, Б.П. Яцик // IX международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы экологии – 2013» – 23–25 октября 2013 г.: сборник материалов. – Гродно, 2013. – С. 112 – 114.

32. Яцик Б.П. Сорбційне вилучення хрому (VI) з водних розчинів кальцинованими формами гідроталькітів / Б.П. Яцик, **Л.М. Пузырна** // Конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» – 28–29 листопада 2013 р.: збірник матеріалів. – Київ, 2013. – С. 75 – 77.

33. **Пузырная Л.Н.** Десорбция Cr(VI) с кальцинированного цинк-алюминиевого гидроталькита / **Л.Н. Пузырная**, Б.П. Яцик, О.С. Дихтярчук // XIII Международная студенческая научно-практическая конференция «Химия и жизнь» – 27 – 28 марта 2014 г.: сборник материалов. – Новосибирск, 2014. – С. 100 – 103.

34. **Пузырна Л.М.** Сорбційне вилучення урану (VI) з водних середовищ шаруватим подвійним гідроксидом цинку та алюмінію, інтеркальованим гексаціаноферат(II)-

- іоном / **Л.М. Пузирна**, Б.П. Яцик. // VI Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» – 20 – 23 травня 2015 р.: збірник матеріалів. – Суми, 2015. – С. 140 – 142.
35. Карманова І.С. Застосування шаруватих подвійних гідроксидів цинку та алюмінію для очищення стічних вод від урану(VI) / І.С. Карманова, **Л.М. Пузирна**, О.М. Деменюк // VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» 26 – 27 квітня 2016 р. – Одеса, 2016. – С. 125 – 127.
36. **Пузирна Л.М.** Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) по відношенню до радіоактивного цезію / / **Л.М. Пузирна**, В.С. Шунков // IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 28-29 жовтня 2016 р.: матеріали. – Луцьк, 2016. – С. 57–58.
37. Шунков В.С. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для концентрування радіонуклідів цезію при його визначенні у водних середовищах / В.С. Шунков, **Л.М. Пузирна**, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» – 18 – 22 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 103.
38. Шунков В. Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза (III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів / В. Шунков, **Л. Пузирна**, Г. Пшинко // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія» – 26 – 30 червня 2017 р. – Львів, 2017. – С. 320–321.
39. **Пузирна Л.М.** Сорбенти з магнітними властивостями для вилучення важких металів з водних середовищ / **Л.М. Пузирна**, В.С. Шунков // VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» – 12 – 14 жовтня 2017 р. – Суми, 2017. – С. 235–237.
40. **Пузирна Л.М.** Сорбційне вилучення Co(II) з водних середовищ Mg/Fe-шаруватими подвійними гідроксидами / **Л.М. Пузирна**, Б.П. Яцик, В.С. Шунков, В.В. Посохова // II Всеукраїнська конференція студентів та молодих учених «Теоретичні та прикладні аспекти досліджень з біології, географії та хімії» – 25 квітня 2018 р. – Суми, 2018. – С. 94–97.
41. **Пузирна Л.М.** Магнітні цитратні форми шаруватих подвійних гідроксидів для сорбційного концентрування U(VI) з водних середовищ / **Л.М. Пузирна**, Б.П. Яцик, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2018» – 17 – 20 жовтня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 15.
42. **Puzyrnaya L.N.** Composites based on layered double hydroxides – sorbents for the recovery uranium (VI) / **L.N. Puzyrnaya**, В.Р. Yatsyk, G.N. Pshinko // Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» – 15 – 17 May 2019. – Kyiv, 2019. – P.150.
43. **Пузирна Л.М.** Шаруватий подвійний гідроксид магнію та алюмінію, інтеркальований цитрат-іонами – сорбент для очищення вод від радіонуклідів / **Л.М. Пузирна** // «VinSmartEco»: I Міжнародна науково-практична конференція, 16 – 18 травня 2019 р.: збірник матеріалів. – Вінниця, Україна, 2019. – С. 339–340.

44. Пузирна Л. Очищення водних середовищ від Eu(III) Zn,Al- та Mg,Al-шаруватими подвійними гідроксидами, інтеркальованими цитрат-аніонами, та їх магнітними композитами / Л. Пузирна, Б. Яцик, Г. Пшинко // «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція, 14 – 15 листопада 2019 р.: збірник матеріалів. – Київ, Україна, 2019. – С. 190–191.

*[27–44] Автору належить постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання тез.*

## АНОТАЦІЯ

**Пузирна Л.М. Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2020.

Дисертацію присвячено вирішенню важливого екологічного завдання – створенню на основі проведених систематичних досліджень наукових засад цілеспрямованого отримання екологічно безпечних поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями для очищення (доочищення) водних середовищ від 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- і фосфат-аніонів, що дозволить сформувати резервний запас сорбентів – засобів швидкого реагування у випадку виникнення позаштатних аварійних ситуацій на АЕС та на інших підприємствах ядерної енергетики, для запобігання забруднення екосистем та відновлення їх якості.

Запропоновано цілеспрямоване отримання високоселективних та ефективних поліфункціональних сорбентів до широкого кола неорганічних екотоксикантів шляхом варіювання природи і співвідношення катіонів бруситоподібних шарів та інтеркальованого ліганду, що спричиняє зміну розмірів міжшарового простору – збільшення відстані між бруситоподібними шарами та заряду поверхні сорбентів. Показано, що вибір функціонально-аналітичних угруповань міжшарового ліганду ШПГ залежно від форми існування екотоксиканту у водному середовищі, відповідно до гіпотези аналогій Кузнецова В.І., забезпечує високу сорбційну здатність вказаних матеріалів щодо неорганічних екотоксикантів, а наявність магнітної складової – технологічність застосування в процесах водоочищення.

**Ключові слова:** поліфункціональні сорбенти, уран (VI), цезій-137, стронцій-90, важкі метали, хромат-аніони, фосфат-аніони, екотоксиканти, очищення водних середовищ.



## АННОТАЦИЯ

**Пузырная Л.Н. Полифункциональные высокоселективные сорбционные материалы для очистки вод от радионуклидов и других неорганических экотоксикантов.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2020.

Диссертация посвящена решению важной экологической задачи – созданию на основе проведенных систематических исследований научных основ целенаправленного получения экологически безопасных полифункциональных материалов на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), их магнитных композитов и магнитного калийцинкового гексацианоферрата с высокоселективными свойствами для очистки (доочистки) водных сред от радионуклидов – U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , и других неорганических экотоксикантов – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II), хромат- и фосфат-анионов, что позволит сформировать резервный запас сорбентов – средств быстрого реагирования в случае возникновения внештатных аварийных ситуаций на АЭС и других предприятиях ядерной энергетики, для предотвращения загрязнения экосистем и восстановления их качества.

Предложено целенаправленное получение высокоселективных и эффективных полифункциональных сорбентов к широкому кругу неорганических экотоксикантов путем варьирования природы и соотношения катионов бруситоподобных слоев и интеркалированного лиганда, что приводит к изменению размеров межслоевого пространства – увеличению расстояния между бруситоподобными слоями и заряда поверхности сорбентов. Показано, что выбор функционально-аналитических группировок межслоевого лиганда СДГ в зависимости от формы существования экотоксикантов в водной среде, согласно гипотезе аналогий Кузнецова В.И., обеспечивает высокую сорбционную способность указанных материалов относительно неорганических экотоксикантов, а наличие магнитной составляющей – технологичность применения в процессах водоочистки.

**Ключевые слова:** полифункциональные сорбенты, уран (VI), цезий-137, стронций-90, тяжелые металлы, хромат- и фосфат-ионы, экотоксиканты, очистка водных сред.

## SUMMARY

**Puzyrna L.M. Polyfunctional highly selective sorption materials for water purification from radionuclides and other inorganic ecotoxicants.** – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Science Degree in Chemistry. Speciality 21.06.01 – ecological safety. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2020.

The dissertation is devoted to the solution of an important environmental problem – the creation on the basis of systematic research of the scientific basis for the targeted production of environmentally friendly multifunctional materials based on LDH, their

magnetic composites and magnetic potassium hexacyanoferrate with highly selective properties for the purification (post-treatment) of aqueous media from radionuclides – U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , and other inorganic ecotoxics – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Mn(II), chromate and phosphate anions, which will allow to form reserve stock of sorbents – quick response tools in case of emergency emergencies at nuclear power plants and other nuclear energy enterprises, to prevent pollution of ecosystems and restore their quality.

The purposeful preparation of highly selective and effective multifunctional sorbents to a wide range of inorganic ecotoxics by varying the nature and ratio of cations of brucite-like layers and interlayer ligand is proposed, which entails a change in the size of the interlayer space – an increase in the distance between brucite-like layers, the surface charge of the sorbents. It is shown that the choice of functional-analytical groups of the interlayer LDH depending on the form of the existence of ecotoxics in the aquatic environment, according to the hypothesis of V.I. Kuznetsov's analogies, provides a high sorption ability of these materials with respect to inorganic ecotoxics, and the presence of a magnetic component is the adaptability of use in water purification processes. Based on the data of radiographic studies, it was found that the synthesized sorbents have a uniform structure.

The mechanisms of sorption removal of U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and other inorganic ecotoxics, as well as chromate and phosphate ions depending on the forms of finding inorganic ecotoxics in aqueous solutions, determination of the pH point of zero charge of the surface of sorbents, IR-spectrophotometry of polyfunctional material are presented.

The effect of macrocomponents typical of natural waters on the efficiency and selectivity of polyfunctional sorbents for the removal of inorganic ecotoxics has been studied. It has been established that  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  at their significant concentrations (up to  $200 \text{ mg/dm}^3$ ) practically do not affect the process of sorption removal of U(VI) from aqueous media of LDH intercalated with organic and inorganic ligands. It was shown that the dominant seizure mechanism in the case of the use of sorbents with carboxylate- and hexacyanoferrate (II)-anions in the interlayer space of LDH is the formation of complex compounds U(VI) with interlayer ligands.

It was found that the sorption capacity of magnetic potassium hexacyanoferrate (II) to  $^{90}\text{Sr}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) is significantly lower than that of  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Cs}^+$ ) and is significantly dependent on the concentration of macro-constituents of natural waters, especially  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . This indirectly confirms the dominant influence of the ion exchange mechanism in the removal of these radiocarbons from aqueous media.

Polyfunctional materials for the sorption concentration of  $^{137}\text{Cs}$ , Cu(II), chromate and phosphate anions from natural waters with radiometric and analytical determination are proposed.

**Keywords:** polyfunctional sorbents, uranium (VI), cesium-137, strontium-90, heavy metals, chromate and phosphate-ions, ecotoxics, water purification.

---

**Підписано до друку 26.10.2019 р. Формат 60х90 1/16.  
Папір офсетний. Умовн. др. арк. 1,9  
Друк різнограф. Тираж 100 прим. Зам. № 2610/01.**

---

**Надруковано ФОП Гузік О.М.  
Податковий номер №2705814113  
м. Київ, вул.Богдана Гаврилишина, 16  
Тел.: 338-16-61.**