

Національна академія наук України
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПУЗИРНА ЛЮБОВ МИКОЛАЇВНА

УДК 504.4.062.2:[504.4.054+544.723]

ДИСЕРТАЦІЯ

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

21.06.01 – екологічна безпека

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Л.М. Пузирна

Науковий консультант: Пшинко Галина Миколаївна, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Пузирна Л.М. Поліфункціональні високоселективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 високоефективних поліфункціональних матеріалів на основі шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату з високоселективними властивостями для очищення (доочищення) водних середовищ від радіонуклідів – U(VI), ^{137}Cs , ^{90}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.

Показано, що внаслідок антропогенної та техногенної діяльності зберігається високий рівень радіоактивного та хімічного забруднення водних середовищ для регіонів, суміжних з АЕС та ТЕС, урановидобувними та переробними і ін. хімічними підприємствами, зоною відчуження Чорнобильської АЕС. Наведено основні чинники, що впливають на отримання поліфункціональних високоселективних сорбентів шаруватої та каналної структури на основі ШПГ та гексаціанофератів перехідних металів, а також їх композитів для вилучення широкого спектру екотоксикантів катіонної та аніонної

природи: радіонуклідів – U(VI), ^{137}Cs , ^{90}Sr , та інших неорганічних екотоксикантів – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II), хромат- і фосфат-аніонів.

Науково обґрунтовано новий підхід для цілеспрямованого синтезу високоефективних та селективних поліфункціональних ШППГ, їх магнітних композитів та магнітного калійцинкового гексаціаноферату для очищення (доочищення) водних середовищ від радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів, опираючись на основні положення гіпотези аналогій Кузнєцова В.І., що дозволяє забезпечувати високу сорбційну здатність вказаних матеріалів. Показано, що враховуючи вплив природи та форм існування екотоксиканту у водному середовищі, який потребує вилучення, та утворених при отриманні або введених в структуру сорбційного матеріалу функціонально-аналітичних угруповань (їх тип та розміщення на поверхні або у внутрішній частині матриці за рахунок), природу та співвідношення катіонів бруситоподібних шарів, можна успішно регулювати поліфункціональні властивості сорбенту щодо неорганічних екотоксикантів, а за рахунок наявності магнітної складової – суттєво підвищувати технологічність його застосування в процесах водоочищення.

Рентгенографічно підтверджено, що синтезовані Zn,Al- та Mg,Al-ШППГ, інтеркальовані неорганічними та органічними аніонами, та їх магнітні форми, кальциновані при 400 °C Zn,Al- та Mg,Fe-ШППГ, а також магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) характеризуються стабільним складом та однорідною структурою.

Систематичне дослідження сорбційних властивостей інтеркальованих неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШППГ, їх кальцинованих та магнітних форм, а також магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), показало, що природа та розміщення вибраних згідно гіпотези аналогій Кузнєцова В.І. сорбційних активних центрів, рН водних середовищ та рН точки нульового заряду поверхні сорбентів ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$), концентрації катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів, а також макрокомпонентів вод, тривалість вилучення та витрата вказаних сорбентів

вирішальним чином впливають на сорбційну здатність досліджуваних поліфункціональних матеріалів.

Встановлено, що найбільші значення ступенів очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів (РРВ), незважаючи на високий вміст макрокомпонентів вод (загальна мінералізація $1,5 \text{ г/дм}^3$), від U(VI) спостерігаються на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксильними комплексами, та становлять $93 \div 95 \%$.

Визначено, що очищення досліджуваних водних середовищ, зокрема природних вод та РРВ, від U(VI) інтеркальованими неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ і їх магнітними формами обумовлено сукупністю різних механізмів вилучення залежно від рН водного середовища та, відповідно, форми існування зазначеного радіонукліду. При використанні ШПГ, інтеркальованих карбоксилат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, переважаючим механізмом вилучення є утворення сполук U(VI) з міжшаровими комплексотвірними лігандами, що повністю корелює зі стійкістю їх комплексів у водному розчині. Вилучення катіонних форм U(VI), що домінують у кислій та слабкокислій області рН, здійснюється в результаті ізоморфного заміщення UO_2^{2+} на Zn^{2+} у складі сорбентів та взаємодії з OH-групами на поверхні метал-гідроксильних шарів ШПГ. Сорбція аніонних форм U(VI) у нейтральній та лужній областях рН відбувається за рахунок комплексоутворення з лігандом в міжшаровому просторі та іонного обміну.

Показано, що формування комплексів U(VI) у міжшаровому просторі та зв'язування з гідроксильними групами на поверхні метал-гідроксильних шарів, а також ізоморфного заміщення UO_2^{2+} -іона на Mg(II) в складі сорбентів та іонний обмін аніонних форм U(VI) («ефект структурної пам'яті») забезпечують сорбційне вилучення U(VI) кальцинованими Mg,Fe-ШПГ. Встановлено, що збільшення співвідношення $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ у структурі кальцинованих Mg,Fe-ШПГ призводить до зниження сорбційної здатності даних матеріалів щодо аніонних комплексів U(VI) у результаті зміни $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ поверхні вказаних сорбентів, яка набуває більш негативного значення.

На підставі десорбції різними реагентами з відпрацьованих шламів виявлено, що термічно оброблені при 600 та 800 °С кальциновані Mg,Fe-ШПГ характеризуються високою міцністю фіксації U(VI) у структурі після його сорбційного вилучення з водних середовищ.

Визначено, що ефективність гексаціанофератвмісних Zn,Al-ШПГ щодо вилучення ^{137}Cs (Cs^+) обумовлюють іонно-ситові властивості (розмір кристалічної ґратки) та рН водного розчину. Встановлено, що максимальні значення сорбції вказаного радіонукліду досягаються на зразках Zn,Al-ШПГ з міжшаровими гексаціаноферат (II)-іоном ($K_d(^{137}\text{Cs})$ становлять $(3,9 \div 5,5) \cdot 10^{-2}$ см³/г) та гексаціанофератом міді (II) ($K_d(^{137}\text{Cs})$ – $(7,9 \div 8,5) \cdot 10^{-2}$ см³/г) в області рН₀ = 5,0 ÷ 9,0 (рН_p = 6,8 ÷ 7,3), на відміну від карбонатної форми даних сорбентів ($K_d(^{137}\text{Cs})$ не перевищують 52 см³/г). З'ясовано, що доза 4 г/дм³ інтеркальованого гексаціанофератом міді (II) Zn,Al-ШПГ забезпечує вилучення до 99,8 % ^{137}Cs із поверхневої води (при вихідній активності води за ^{137}Cs в 1000 Бк/дм³ досягаються нормативні показники для питної води, які становлять ≤ 2 Бк/дм³).

Встановлено, що сорбційна здатність інтеркальованих диетилентриамінпентаацетат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, а також кальцинованих Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ щодо катіонних форм Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) переважно визначається різною стійкістю комплексних сполук іонів металів з міжшаровим лігандом поліфункціонального матеріалу, та константами утворення осадів гідроксидів та гідроксокарбонатів металів. Ефективне вилучення неорганічних екотоксикантів у кислій та слабкокислій області рН водного розчину вказує на формування більш міцного їх комплексу з міжшаровим неорганічним або органічним лігандом відповідно до гіпотези аналогій Кузнецова В.І. Висока сорбційна здатність ШПГ також обумовлена зсувом вихідного значення рН в область, сприятливу для утворення в результаті реакцій гідролізу малорозчинних сполук ($\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{M}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) на поверхні вказаних сорбентів у вигляді окремої фази. Методом ІЧ-спектроскопії, а також зміною забарвлення твердої фази поліфункціональних матеріалів у світлозелений колір, властивий гідроксокарбонату міді (II), підтверджено, що

переважаючим механізмом вилучення Cu(II) з водних середовищ характерним є осадження її малорозчинних сполук – Cu(OH)_2 та $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$,

Досліджено вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від хромат- та фосфат-аніонів кальцинованими Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ. Отримано ізотерми сорбції фосфат-аніонів при $\text{pH}_0 = 6,0$ та хромат-аніонів при $\text{pH}_0 = 5,0$ з модельних розчинів на кальцинованих Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ (зі співвідношенням $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ 2:1, 3:1 та 4:1), а також для порівняння на вихідних карбонатних Mg,Fe-ШПГ. Визначено, що для кальцинованих зразків, на відміну від карбонатних, при низьких концентраціях фосфат- та хромат-аніонів спостерігається практично повне їх поглинання. Виявлено, що збільшення концентрації активних сорційних центрів за рахунок підвищення дози поліфункціональних матеріалів при очищенні водних середовищ забезпечує зменшення впливу конкуруючих аніонів та підвищення ефективності вилучення неорганічних екотоксикантів

Встановлено, що сорбція хромат- та фосфат-аніонів відбувається в результаті регідратації кальцинованих форм ШПГ та відновлення їх первинної структури («ефекту структурної пам'яті»), електростатичної взаємодії зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею метал-гідроксильних шарів зазначених сорбентів. У випадку фосфат-аніонів очевидним є утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів з гідроксильними групами на поверхні вказаних сорбентів, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

Отримано результати дослідження сорбційних властивостей магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), що містить фериольні та гексаціанофератні групи, здатні до взаємодії з більшістю іонів металів згідно положення гіпотези аналогій, запропонованої Кузнєцовим В.І., для сорбційного очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу.

Досліджено вилучення U(VI) з водних середовищ у широкому діапазоні $\text{pH} = (2,8 \div 8,3)$ магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II). Встановлено, що сорбція даного радіонукліду відбувається за рахунок формування поверхневих

моно- та бідентатних ($[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$, $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$), а також поліядерних ($[(\equiv\text{SO-UO}_2)_3(\text{OH})_5]$) комплексів, а також комплексів з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами. Виявлено, що вказаний магнітний сорбент є високо ефективним щодо аніонних форм U(VI) ($\text{pH} \geq 7,0$), при цьому досягаються $K_d(\text{U(VI)}) \geq 6,7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, що обумовлено утворенням моно-, бі- та тридентатних уранілкарбонатних комплексів U(VI) на поверхні матеріалу типу $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{CO}_3^-]$, $[(\equiv\text{SO})_2\text{UO}_2\text{CO}_3]^{2-}$, $[\equiv\text{SOUO}_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, $[\equiv\text{SOH}_2\text{-(UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^0$, $[\equiv\text{SOH}_2\text{-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Визначено, що при дозі 6 г/дм^3 ступінь очищення низькоактивних РРВ від даного радіонукліду складає 87 %.

Розглянуто очищення водних середовищ в області $\text{pH}_0 = 3,5 \div 9,0$ від ^{137}Cs (Cs^+) та ^{90}Sr (Sr^{2+}) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II). З'ясовано, що магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) є значно ефективнішим та селективнішим щодо ^{137}Cs (Cs^+) ($K_d(^{137}\text{Cs}) (0,5 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$) порівняно зі ^{90}Sr (Sr^{2+}) ($K_d(^{90}\text{Sr}) 0,8 \div 2,9 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$). Отримані коефіцієнти розподілу ^{137}Cs досягають значень, що відповідають рівню та вище поширених світових промислових аналогів. Сорбційна здатність даного магнітного сорбенту щодо ^{137}Cs (Cs^+) обумовлена переважно іонообмінним механізмом вилучення та електростатичною взаємодією катіону даного радіонукліду з негативно зарядженими ділянками на композитній поверхні магнітного поліфункціонального матеріалу. З'ясовано, що ефективність вилучення Sr^{2+} даним магнітним поліфункціональним сорбентом більш суттєво залежить від вмісту K^+ , Na^+ та Ca^{2+} , ніж при вилученні Cs^+ .

Отримано ізотерми сорбції Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) у широкому інтервалі їх вихідних концентрацій ($50 \div 600$) мкмоль/дм³ з модельних розчинів ($\text{pH}_0 = 4,0$) на магнітному калійцинковому гексаціанофераті (II). Встановлено, що сорбційна здатність даного матеріалу зростає в ряду: $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$, що обумовлено, ймовірно, специфічними процесами комплексоутворення неорганічних екотоксикантів залежно від будови їх зовнішньої електронної оболонки та природи функціональних груп на поверхні сорбенту. Показано, що вилучення Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) з водних середовищ магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) відбувається в результаті комплексоутворення даних іонів металів із $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами у його

структурі та в результаті взаємодії катіонних форм неорганічних екотоксикантів із депротонованими поверхневими гідроксильними та фериольними групами, а також за рахунок формування ізоморфно-заміщених сполук металів типу феритів. З'ясовано, що ефективність очищення високомінералізованих водних середовищ від досліджуваних неорганічних екотоксикантів даним магнітним сорбентом є більш низькою, ніж при використанні інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами Zn,Al-ШПГ.

Запропоновано ефективні методики аналітичного та радіометричного контролю вмісту у водах різного фізико-хімічного складу радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів з попереднім їх сорбційним концентруванням на поліфункціональних матеріалах: магнітний калійцинковий гексаціаноферат – для концентрування ^{137}Cs , поліфункціональні матеріали, які містять гексаціаноферат (II)-іони, – для Cu(II), кальциновані Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ – для хромат- та фосфат-аніонів. Показано, що чутливість структури даних поліфункціональних матеріалів до значення рН водних розчинів дозволяє застосування кислотної деструкції, що спрощує процес моніторингу природних водних середовищ за рахунок виключення стадії десорбції екотоксиканту.

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

SUMMARY

Puzurna 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 ecological problem – creation on the basis of the carried out systematic researches of scientific bases of purposeful reception of ecologically safe highly effective polyfunctional materials on the basis of layered double hydroxides (LDHs), their magnetic composites and magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate with highly selective properties for purification (additional purification) of aqueous media from radionuclides – U(VI), ^{137}Cs , ^{90}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 form a reserve stock of sorbents – means of rapid response in case of occurrence emergencies at nuclear power plants and other nuclear power plants, to prevent pollution of ecosystems and restore their quality.

It is shown that as a result of anthropogenic and technogenic activity the high level of radioactive and chemical pollution of water environments for the regions adjacent to NPPs and HPPs, uranium mining and processing and other chemical factories, the Chernobyl Exclusion Zone. The main factors are given influencing the production of multifunctional highly selective sorbents of layered and channel structure based on LDH and hexacyanoferrates of transition metals, as well as their composites for removal of a wide range of ecotoxics of cationic and anionic nature: radionuclides - U(VI), ^{137}Cs , ^{90}Sr inorganic ecotoxics – Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Mn(II), chromate and phosphate anions.

A new approach for the targeted synthesis of highly efficient and selective polyfunctional LDH, their magnetic composites and magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate for purification (additional purification) of aqueous media from radionuclides and other inorganic ecotoxics has been scientifically substantiated based on the basic provisions of the hypothesis of analogies by Kuznetsov V.I., which can offer a high sorption capacity of these materials. It is shown that taking into account the influence of nature and forms of existence of ecotoxics in the aquatic environment, which requires removal, and formed upon receipt or introduced into the structure of sorption material functional-analytical groups (their type and location on the surface or inside the matrix due), nature and the ratio of cations of brucite-like layers, it is possible to successfully regulate the multifunctional properties of the sorbent in

relation to inorganic ecotoxicants, and due to the presence of a magnetic component - to significantly increase the manufacturability of its application in water treatment.

Radiographically confirmed that the synthesized Zn,Al- and Mg,Al-LDHs intercalated with inorganic and organic anions, and their magnetic forms, calcined at 400 °C Zn,Al- and Mg,Fe-LDHs, as well as magnetic potassium-zinc hexacyanoferate (II) are characterized by a stable composition and homogeneous structure.

A systematic study of the sorption properties of Zn,Al- and Mg,Al-LDHs intercalated by inorganic and organic anions, their calcined and magnetic forms, as well as magnetic potassium-zinc hexacyanoferate (II), showed that the nature and location of selected sorption active centers, pH of aqueous media and pH of point of zero charge surface of sorbents (pH_{pzc}), concentrations of cationic and anionic forms of radionuclides and other inorganic ecotoxicants, as well as macrocomponents of water, the duration of removal and consumption of these sorbents according to the hypothesis of the analogies by Kuznetsov V.I. decisively affect the sorption capacity of the studied materials.

It was found that the highest values of the stages of purification of low-level liquid radioactive waste (LRW), despite the high content of macrocomponents of water (total mineralization 1,5 g/dm³), from U(VI) are observed on Zn,Al-LDHs intercalated with carboxyl complexes, and are 93 ÷ 95 %.

It is determined that the purification of the studied aquatic environments, in particular natural waters and LRW, from U(VI) intercalated inorganic and organic anions Zn,Al- and Mg,Al-LDHs and their magnetic forms due to a combination of different removal mechanisms depending on the pH of the aquatic environment and, accordingly, the forms of existence of the specified radionuclide. When using LDHs intercalated with carboxylate and hexacyanoferate(II) anions, the predominant mechanism of removal is the formation of compounds U(VI) with interlayer complexing ligands, which fully correlates with the stability of their complexes in aqueous solution. The removal of cationic forms of U(VI), which dominate in the acidic and weakly acidic pH range, is carried out as a result of isomorphic substitution of

UO_2^{2+} for Zn^{2+} in sorbents and interaction with OH-groups on the surface of LDHs metal-hydroxyl layers. Sorption of anionic forms of U(VI) in the neutral and alkaline pH regions occurs due to complexation with the ligand in the interlayer space and ion exchange.

It is shown that the formation of U(VI) complexes in the interlayer space and binding to hydroxyl groups on the surface of metal-hydroxyl layers, as well as isomorphic substitution of UO_2^{2+} -ion by Mg(II) in sorbents and ion exchange of anionic forms of U(VI) («structural memory effect») provide sorption removal of U(VI) by calcined Mg,Fe-LDHs. It is established that the increase in the ratio $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ in the structure of calcined Mg,Fe-LDHs leads to a decrease in the sorption capacity of these materials relative to anionic complexes of U(VI) as a result of changes in surface pH_{pzc} of these sorbents, which becomes more negative value.

Based on the desorption of various reagents from spent sludge, it was found that heat-treated at 600 and 800 °C calcined Mg,Fe-LDHs are characterized by high strength of fixation of U(VI) in the structure after its sorption removal from aqueous media.

It is determined that the efficiency of hexacyanoferate-containing Zn,Al-LDHs in the removal of ^{137}Cs (Cs^+) is determined by the ionic-sieve properties (size of the crystal lattice) and the pH of the aqueous solution. It was found that the maximum values of sorption of this radionuclide are achieved on samples of Zn,Al-LDH with interlayer hexacyanoferate(II) -ion ($K_d(^{137}\text{Cs})$) are $(3,9 \div 5,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$) and copper hexacyanoferate(II) ($K_d(^{137}\text{Cs}) - (7,9 \div 8,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$) in the region of $\text{pH}_0 = 5,0 \div 9,0$ ($\text{pH} = 6,8 \div 7,3$), on in contrast to the carbonate form of these sorbents ($K_d(^{137}\text{Cs})$) do not exceed $52 \text{ cm}^3/\text{g}$). It was found that a dose of $4 \text{ g}/\text{dm}^3$ intercalated with hexacyanoferate copper(II) Zn,Al-LDHs provides removal of up to 99,8% ^{137}Cs from surface water (at the initial activity of water at ^{137}Cs in $1000 \text{ Bq}/\text{dm}^3$ normative indicators for drinking water are achieved, which are $\leq 2 \text{ Bq}/\text{dm}^3$).

It was found that the sorption capacity of intercalated diethylenetriamine-pentaacetate- and hexacyanoferate (II)-anions, as well as calcined Zn,Al- and Mg,Fe-LDHs relative to the cationic forms of Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Mn(II) are mainly determined by the different stability of complex compounds of metal

ions with the interlayer ligand of polyfunctional material, and the constants of formation of precipitates of hydroxides and hydroxocarbonates of metals. Effective removal of inorganic ecotoxicants in the acidic and weakly acidic regions of the pH of the aqueous solution indicates the formation of a stronger complex with an interlayer inorganic or organic ligand in accordance with the hypothesis of analogies by Kuznetsov V.I. The high sorption capacity of LDHs is also due to the shift of the initial pH value to the region favorable for the formation as a result of hydrolysis reactions of sparingly soluble compounds ($M(OH)_2$, $M_2CO_3(OH)_2$) on the surface of these sorbents as a separate phase. The method of IR spectroscopy, as well as the change of color of the solid phase of polyfunctional materials to the light green color inherent in copper(II) hydroxocarbonate, confirmed that the predominant mechanism of removal of Cu(II) from aqueous media is characterized by precipitation of its insoluble compounds – $Cu(OH)_2$ and $Cu_2CO_3(OH)_2$.

The influence of sorption parameters on the purification of aqueous media from chromate and phosphate anions by calcined Zn,Al-, Mg,Al- and Mg,Fe-LDHs was studied. The sorption isotherms of phosphate anions at $pH_0 = 6,0$ and chromate anions at $pH_0 = 5,0$ were obtained from model solutions on calcined Zn,Al and Mg,Fe-LDHs (with the ratio $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ 2:1, 3:1 and 4:1), as well as for comparison on the original carbonate Mg,Fe-LDHs. It was determined that for calcined samples, in contrast to carbonate samples, at low concentrations of phosphate and chromate anions, their almost complete absorption is observed. It was found that increasing the concentration of active sorption centers by increasing the dose of polyfunctional materials in the purification of aqueous media reduces the impact of competing anions and increases the efficiency of removal of inorganic ecotoxicants.

It was found that the sorption of chromate and phosphate anions occurs as a result of rehydration of calcined forms of LDHs and restoration of their primary structure («structural memory effect»), electrostatic interaction of these anions with the outer positively charged surface of metal-hydroxyl layers of these sorbents. In the case of phosphate anions, the formation of extraspherical mono- and bidentate complexes with

hydroxyl groups on the surface of these sorbents is obvious, which is confirmed by IR-spectroscopy.

The results of the study of the sorption properties of magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate(II) containing ferriol and hexacyanoferrate groups capable of interacting with most metal ions according to the hypothesis of analogies proposed by Kuznetsov V.I. for sorption purification of aqueous media and cations other inorganic ecotoxicants from aquatic environments of different chemical composition.

The removal of U(VI) from aqueous media in a wide range of pH = (2,8 ÷ 8,3) by magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate(II) was studied. It is established that the sorption of this radionuclide occurs due to the formation of surface mono- and bidentate ($[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$, $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$) as well as polynuclear ($[\equiv\text{SO}-(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]$) complexes, as well as complexes with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -anions. It was found that this magnetic sorbent is highly effective against anionic forms of U(VI) (pH \geq 7,0), while achieving $K_d(\text{U(VI)}) \geq 6,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$, due to the formation of mono-, bi- and tridentate uranyl carbonate complexes U(VI) on the surface of the material type $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{CO}_3^-]$, $[(\equiv\text{SO})_2\text{UO}_2\text{CO}_3]^{2-}$, $[\equiv\text{SOUO}_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, $[\equiv\text{SOH}_2-(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^0$, $[\equiv\text{SOH}_2\text{-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. It was determined that at a dose of 6 g/dm³ the degree of purification of low-activity LRW from this radionuclide is 87 %.

Purification of aqueous media in the region of pH₀ = 3,5 ÷ 9,0 from ¹³⁷Cs (Cs⁺) and ⁹⁰Sr (Sr²⁺) by magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate (II) is considered. It was found that magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate (II) is much more efficient and selective for ¹³⁷Cs (Cs⁺) ($K_d(^{137}\text{Cs}) (0,5 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$) compared to ⁹⁰Sr (Sr²⁺) ($K_d(^{90}\text{Sr}) (0,8 \div 2,9) \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$). The obtained distribution coefficients of ¹³⁷Cs reach values corresponding to the level and above of the most widespread world industrial analogues. The sorption capacity of this magnetic sorbent relative to ¹³⁷Cs (Cs⁺) is mainly due to the ion exchange mechanism of removal and electrostatic interaction of the cation of this radionuclide with negatively charged areas on the composite surface of the magnetic multifunctional material. It was found that the efficiency of Sr²⁺ removal by this magnetic polyfunctional sorbent depends more significantly on the content of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺, than in the removal of Cs⁺.

Sorption isotherms of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) in a wide range of their initial concentrations ($50 \div 600$) $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ were obtained from model solutions (pH = 4,0) on magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate(II). It is established that the sorption capacity of this material increases in a number: Cu(II)>Cd(II)>Ni(II)>Co(II), which is probably due to specific processes of complexation of inorganic ecotoxics depending on the structure of their outer electronic shell and nature functional groups on the surface of the sorbent. It is shown that the removal of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) from aqueous media by magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate(II) occurs as a result of complexation of these metal ions with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -anions in its structure and as a result of interaction of cationic forms of inorganic ecotoxics with deprotonated surface hydroxyl and ferinol groups, as well as due to the formation of isomorphically substituted compounds of metals such as ferrites. It was found that the efficiency of purification of highly mineralized aqueous media from the studied inorganic ecotoxics by this magnetic sorbent is lower than when using intercalated organic and inorganic ligands Zn,Al-LDHs.

Effective methods of analytical and radiometric control of the content in the waters of different physicochemical composition of radionuclides and cationic and anionic forms of inorganic ecotoxics with their preliminary sorption concentration on the polyfunction are proposed: magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate – for the concentration of ^{137}Cs , multifunctional materials that form hexacyanoferrate (II)-ions, for Cu(II), calcined Zn,Al- and Mg,Fe-LDHs – for chromate and phosphate-anions. It is shown that the sensitivity of the structure of these multifunctional materials to the pH value of aqueous solutions allow the use of acid degradation, which provokes the process of monitoring natural aquatic environments by choosing the stages of desorption of the ecotoxics.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Косоруков А.А. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными комплексонами / 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 комплексонами / 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

магнитними 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 довкілля. – 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 довкілля. – 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.

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.

27. Кобець С.А. Слоистый двойной гидроксид, интеркалированный ГМДТА – комплексообразующий 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. Кальцинирована 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.: тези 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. Пузырна**, 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. Пузырна**, 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 радіонукліду 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**, B.P. 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ.....	26
ВСТУП.....	28
РОЗДІЛ 1. СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ШПГ ТА ГЕКСАЦІАНОФЕРАТІВ МЕТАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ	37
1.1. Сучасні аспекти радіоактивного та хімічного забруднення водних середовищ	37
1.2. Наукові основи гіпотези аналогій Кузнецова В.І. при створенні нових сорбентів з поліфункціональними властивостями.....	46
1.3. Поліфункціональні матеріали у сорбційних методах водоочищення	53
1.3.1. ШПГ у сорбційних методах водоочищення.....	53
1.3.2. Матеріали на основі гексаціанофератів металів у сорбційних методах водоочищення.....	82
Висновки до розділу 1.....	87
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1.....	89
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	123
2.1. Об'єкти дослідження.....	123
2.1.1. Поліфункціональні сорбенти та методи їх отримання	123
2.1.2. Модельні водні середовища.....	135
2.1.3. Реальні водні середовища.....	135
2.2. Методи дослідження.....	137
2.2.1. Методи аналітичного контролю.....	137
2.2.2 Математичний розрахунок розподілу форм знаходження радіонуклідів, неорганічних екотоксикантів, хромат- та фосфат- аніонів у водних розчинах.....	141
2.2.3. Методи дослідження процесів сорбції-десорбції.....	141

2.2.4. Рентгенофазовий метод.....	150
2.2.5. Інфрачервона спектроскопія.....	150
2.2.6. Метод потенціометрії.....	151
2.2.7. Метод визначення величини рН точки нульового заряду.....	151
2.2.8. Метод визначення міцності фіксації екотоксикантів поверхнею сорбентів.....	151
2.2.9. Методи визначення оцінки точності та достовірності експериментальних даних.....	152
Висновки до розділу 2.....	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.....	155
РОЗДІЛ 3. ІНТЕРКАЛЬОВАНИ НЕОРГАНІЧНИМИ ТА ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ Zn,Al- ТА Mg,Al-ШПГ І ЇХ МАГНІТНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ	160
3.1. Рентгенографічні характеристики інтеркальованих неорганічними та органічними лігандами Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних форм.....	162
3.2. Визначення рН _{ТНЗ} інтеркальованих цитрат-аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних форм.....	168
3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів інтеркальованими неорганічним та органічними лігандами Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітними композиціями.....	169
3.3.1. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм U(VI).....	169
3.3.2. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від ¹³⁷ Cs.....	188
3.3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних форм неорганічних екотоксикантів.....	197
Висновки до розділу 3.....	213

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.....	216
РОЗДІЛ 4. КАЛЬЦИНОВАНИ Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ.....	224
4.1. Рентгенографічні характеристики структури вихідних карбонатних та кальцинованих Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ.....	226
4.2. Визначення рН _{ТНЗ} Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ.....	230
4.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів кальцинованими ШПГ.....	232
4.3.1. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм U(VI).....	232
4.3.2. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від Cu(II), Co(II) та Cd(II).....	237
4.3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від хромат- та фосфат-аніонів.....	243
Висновки до розділу 4.....	263
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4.....	265
РОЗДІЛ 5. МАГНІТНИЙ КАЛІЙЦИНКОВИЙ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТ (II) ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ.....	272
5.1. Рентгенографічні характеристики магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II).....	273
5.2. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів.....	275
5.2.1. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від U(VI).....	275

5.2.2. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr	281
5.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від неорганічних екотоксикантів.....	289
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	297
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5.....	300
РОЗДІЛ 6. ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ, ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ТА ФОСФАТ-ІОНІВ З ПРИРОДНИХ ВОД.....	304
6.1. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат – сорбент для концентрування ^{137}Cs з природних вод.....	305
6.2. Поліфункціональні матеріали, що містять гексаціаноферат (II)-іони – сорбенти для концентрування Cu(II) з природних вод	307
6.3. Кальциновані Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ – сорбенти для концентрування хромат- та фосфат-аніонів з природних вод	308
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	317
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6.....	318
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	323
ДОДАТОК А. СКЛАД РЕАЛЬНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	326
ДОДАТОК Б. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА	331

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ

АЕС	атомна електростанція
ГР	гумінові речовини
ФК	фульвокислоти
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
МС-ІЗП	мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
РРВ	рідкі радіоактивні відходи
ТНЗ	точка нульового заряду
ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид
Zn,Al-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію
Mg,Fe-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза (III)
Mg,Al-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид магнію та алюмінію
Zn,Al-CO ₃	карбонатна форма шаруватого подвійного гідроксиду цинку та алюмінію
Zn,Al-FeCN	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований гексаціаноферат (II)-іоном
Zn,Al-CuFeCN	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований гексаціанофератом міді (II)
Zn,Al-Cit	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований аніонами лимонної кислоти
Mg,Al-Cit	шаруватий подвійний гідроксид магнію та алюмінію, інтеркальований аніонами лимонної кислоти
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-Cit	магнітна форма шаруватого подвійного гідроксиду цинку та алюмінію, інтеркальованого аніонами лимонної кислоти
Fe ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit	магнітна форма шаруватого подвійного гідроксиду магнію та алюмінію, інтеркальованого аніонами лимонної кислоти
Zn,Al-ГМДТА	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований аніонами гексаметилендіамінтетраоцтової кислоти

Zn,Al-ДТПА	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований аніонами диетилентриамінпентаоцтової кислоти
KZnHCFe	калійцинковий гексаціаноферат (II)
Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II)
A_0	активність радіонуклідів до сорбції
A_p	активність радіонуклідів після сорбції
СД	ступінь десорбції
R	ступінь очищення
a	вміст екотоксиканту у зразку після десорбції
a_o	вихідний вміст екотоксиканту у зразку
a/a_o	залишковий вміст екотоксиканту на сорбенті після десорбції
a_s	величина адсорбції неорганічного екотоксиканту
a_∞	гранична величина адсорбції неорганічного екотоксиканту
α	частка форми неорганічного екотоксиканту в водному розчині
$\Sigma\alpha$ -активність	сумарна питома альфа-радіоактивність
$\Sigma\beta$ -активність	сумарна питома бета-радіоактивність
C_o	вихідна концентрація неорганічного екотоксиканту (сорбату)
C_p	концентрація неорганічного екотоксиканту (сорбату) після сорбції
K_d	коефіцієнт розподілу
I	іонна сила розчину
pH ₀	pH вихідного розчину
pH _p	pH розчину після сорбції
m	маса наважки сорбенту
V	об'єм розчину
t	тривалість вилучення неорганічного екотоксиканту
$T_{1/2}$	період напіврозпаду радіонукліду

ВСТУП

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}Sr , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{210}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 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та HCO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 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 Кузнєцова 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 кондиціювання 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), ^{137}Cs , ^{90}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}Cs , ^{90}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}Cs , ^{90}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}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}Cs , ^{90}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 ($pH_{ТНЗ}$) 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}Cs , ^{90}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 ($pH_{ТНЗ}$). 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 фериновими групами, аніонним обміном, ізоморфним заміщенням та осадженням гідроксидів та гідроксокарбонатів металів.

Механізм вилучення ^{137}Cs (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 $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ -аніонами у структурі поліфункціонального сорбенту та взаємодії з депротонованими поверхневими гідроксильними та фериновими 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}Cs та ^{90}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 багатокomпонентних 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}Cs , 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); IX Всеукраїнська конференція по аналітичній хімії (Донецьк, 2013); IX міжнародна науково-практична конференція «Актуальные проблемы экологии – 2013» (Гродно, Белоруссия, 2013); XII, XIII Международная научно-практическая конференция «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013, 2014); VI, VII Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, 2015, 2017); Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» та «Сучасні тенденції – 2018» (Київ, 2016, 2018); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016); VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія» (Львів, 2017); II Всеукраїнська конференція студентів та молодих учених «Теоретичні та прикладні аспекти досліджень з біології, географії та хімії» (Суми, 2018); «VinSmartEco»: I Міжнародна науково-практична конференція (Вінниця, 2019); Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» (Kyiv, 2019); «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція (Київ, 2019).

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.

РОЗДІЛ 1

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ШПГ ТА ГЕКСАЦІАНОФЕРАТИВ МЕТАЛІВ ДЛЯ
ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИЧНИХ
КОМПОНЕНТІВ

1.1. Сучасні аспекти радіоактивного та хімічного забруднення водних середовищ

Через екстенсивний розвиток таких сучасних галузей промисловості як ядерна енергетика здоров'я людей та життєздатність екосистем зазнають серйозних екологічних загроз у результаті радіоактивного і хімічного забруднення внаслідок надходження у довкілля радіонуклідів та важких металів, а також теплового та механічного впливу, відбуваються зміни гідрологічних характеристик територій поблизу розташування об'єктів ядерно-енергетичного циклу [1,2]. Основними складовими проблем безпеки ядерної енергетики є безпека експлуатації її об'єктів та безпека обслуговуючого персоналу і населення у цілому [1]. Однак на сьогодні ядерна енергетика залишається практично єдиним джерелом енергії, здатним реально забезпечити значну частину потреб людства в електроенергії і тепlopостачанні та запобігти світовій енергетичній кризі [3]. Адже прогнозований попит на електроенергію в перші 30 років XXI ст. зростатиме щорічно на 1,5 % [1].

Виникнення проблем генерації електроенергії є особливо актуальним для України у зв'язку з тим, що до 2035 р. потужності, які забезпечують ~ 80 % поточного виробництва (~ 20-25 ГВт) будуть виведені з експлуатації без можливості подовження строку роботи [4]. Такий попит потребуватиме нарощування потужностей підприємств ядерної енергетики – збільшення терміну експлуатації діючих енергоблоків АЕС (за результатами періодичної переоцінки безпеки) та збільшення видобутку уранової сировини шляхом освоєння нових родовищ [4]. Зауважимо, що Україна належить до держав, в яких домінуючі позиції займає ядерна енергетика, забезпечуючи > 50 % необхідної електроенергії, крім того, по сировинним ресурсам та підтвердженим запасам U є провідною у

Європі (235 тис. т) [1]. Як зазначається [5], Новокостянтинівське рудне поле (Кіровоградська обл.), яке складається з низки родовищ натрій-уранової формації, має запаси уранової сировини для ядерного палива енергоблоків українських АЕС, достатні для їх роботи на рівні існуючих нині потужностей впродовж десятиліть. На базі Сафонівського родовища (Миколаївська обл.) планується апробація методу киснево-содового збагачення уранової сировини (за програмою розвитку мінерально-сировинної бази України до 2030 року), а результати пошукових робіт дозволяють розраховувати на збільшення його ресурсного потенціалу на 40 % [6]. Однак, варто зазначити, що загальний обсяг шахтних вод уранопереробних підприємств, які скидаються на поверхню, може досягати кількох тисяч кубічних метрів за добу при вмісті U у них більше $1 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ [7]. Тому надзвичайно важливим є підвищення рівня екологічної безпеки енергоблоків АЕС та уранових підприємств до та після виведення їх з експлуатації, оскільки вони потенційно продукують різні види забруднення навколишнього середовища, зокрема особливо небезпечні – радіоактивні.

У теперішніх умовах внаслідок техногенної діяльності високий рівень екологічного напруження є вже характерним для регіонів, суміжних з АЕС та ТЕС, урановидобувними та переробними і ін. хімічними підприємствами, зоною відчуження Чорнобильської АЕС, в результаті масштабної (сьомий (найвищий) рівень небезпеки за Міжнародною шкалою ядерних подій (INES)) аварії, на якій Україна посіла третє місце у світі за об'ємами наявних радіоактивних відходів [4]. За даними [8] навіть на сьогодні показники радіоактивного забруднення підземних вод окремих районів, близьких до даної АЕС, відповідають рівню рідких радіоактивних відходів (РРВ), особливо за ⁹⁰Sr – від (2,8–4,8) до (120–330) Бк/дм³. У роботі [9] показано, що після встановлення нового конфайнменту – «Арки» (2016 р.), гідрохімічні умови в підземних водах змінилися внаслідок відсутності інфільтрації атмосферних опадів та припинення надходження блокових вод у довкілля. Для окремих свердловин спостерігається зростання мінералізації та концентрації іонів в 1,4–5 разів, яке обумовлено ймовірним впливом контакту бетону пального фундаменту даної конструкції з підземними

водами, що призводить до формування сильнолужного середовища з $\text{pH} > 9,5$ та, у свою чергу, підвищує міграційну здатність радіонуклідів у підземних водах, хоча об'ємні активності ^{90}Sr та трансуранових елементів залишилися незмінними. Для проб ґрунтових вод поблизу об'єкта «Укриття» в умовах сильнолужного середовища також характерним є підвищення концентрації U у 2–12 разів. Зауважимо, що при рН, властивим природним водам, та їх більших значеннях, характерним є утворення значної кількості стійких розчинних комплексів U(VI) аніонної природи, зокрема у присутності HCO_3^- -іонів за рахунок зсуву вуглекислотної рівноваги формуються негативно заряджені ди- та трикарбонатуранільні форми $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3)^-$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [10-12]. Це утруднює вилучення U(VI) та спричиняє його інтенсивну міграцію за ґрунтовим вертикальним та горизонтальним профілями, що надзвичайно небезпечно для територій поблизу підприємств ядерної енергетики внаслідок виникнення ризиків потрапляння радіоактивних стічних вод шахт та хвостосховищ у поверхневі та підземні води, які використовуються в якості джерел питного водопостачання [13-15]. Так, радіонукліди від об'єкта «Укриття», що не сорбуються ґрунтами, з потоком підземних вод можуть досягнути русла р. Прип'ять, що відноситься до басейну р. Дніпро, впродовж 40 років, а ділянки її заплави – через 20 років, що є надзвичайно небезпечним, оскільки вказані водні об'єкти є джерелом питної води. Варто зазначити, що можливим є подальше зростання активностей радіонуклідів, спричинене випаровуванням та підвищенням розчинності блокових вод, що викличе утворення радіоактивно забруднених водних мас, які за рівнями концентрацій радіонуклідів відповідатимуть високоактивним РРВ [9].

Крім того, частині території України, яка локалізована на Українському щиті, у зв'язку з особливостями тектонічної будови властивий підвищений рівень природної радіоактивності, що визначається наявністю у кристалічних породах природних радіоізоотопів – ^{40}K , $^{234,235,238}\text{U}$, ^{232}Th , ^{210}Pb , $^{226,228}\text{Ra}$, ^{222}Rn [8]. Усі гідрогенні уранові родовища в осадовому чохлі Українського щита розміщуються на шляху прямування підземних вод, а за радіогеохімічними даними води

четвертинних відкладів у степовій фізико-географічній зоні містять U у підвищеній кількості (в середньому $1,2 \cdot 10^{-5}$ г/дм³) [6].

У роботі [16] показано, що в окислювальних умовах відбувається активна міграція ²³⁸U, ²²⁶Ra та ²²²Rn з вугільних пластів, яким притаманні сорбційні властивості, у підземні води. Дані, отримані авторами [5], свідчать як про техногенні (вплив видобутку уранової руди), так і природні фактори (вилуговування на родовищах та рудопроявах тріщинними водами) забруднення U поверхневих (ставки, струмки) та колодезних вод Новокостянтинівського урановорудного поля та прилеглих територій. Також показано, що перспективна промислова експлуатація сусідніх родовищ (Лісового, Літнього та Докучаєвського) з використанням магістрального штреку та підняттям гірничої маси на поверхню технологічного майданчика гірничо-видобувним підприємством «Новокостянтинівська шахта» суттєво збільшить надходження U у поверхневі води та перший від поверхні горизонт підземних вод у результаті інфільтрації.

У зв'язку з потребою розширення уранової сировинної бази України перспективною видається розробка нетрадиційних джерел U, зокрема урановофосфорних руд. У США 25 % виробленого в країні U отримують із родовищ фосфатів [1,17,18]. Однак, відомо [19-21], що значне накопичення у водних середовищах сполук фосфору (орто-, піро-, поліфосфатів та ін.), які є «біогенними речовинами», має суттєвий деградаційний вплив на гідроекосистеми, оскільки викликає евтрофікацію природних водойм.

Варто зазначити, що збільшення об'ємів токсичних викидів та скидів підприємств промисловості, складування твердих побутових відходів, зростання транспортного навантаження та ерозійні явища в природних породах також спричиняють забруднення водних середовищ. Серед низки неорганічних забруднювачів виокремлюються важкі метали, яким характерні високі темпи біоаккумуляції та біомагніфікації у доквіллі у зв'язку з їх біологічною доступністю та стійкістю, що призводить до значних негативних ефектів для екосистем навіть при відносно невисоких концентраціях даних екотоксикантів [22-27].

Неконтрольовані надходження радіонуклідів (особливо природного походження, яким характерне спонтанне самовивільнення) до водних середовищ – джерел питного водопостачання, викликає особливе занепокоєння, адже підвищена інтенсивність їх міграції за сприятливих геолого-гідрологічних умов спричиняє високі ризики забруднення поверхневих та підземних вод, що обумовлює зовнішнє та внутрішнє опромінення населення [28].

Відомо [29], що найбільш радіологічно ризиковою є саме доза внутрішнього опромінення, яку можна отримати від вживання продуктів харчування (у т.ч. питної води) із вмістом радіонуклідів, що перевищують санітарно-гігієнічні нормативи. Адже вибіркова акумуляція радіонуклідів у людському організмі є надзвичайно небезпечною у зв'язку з довготривалим періодом їх напіврозпаду ($T_{1/2}$): $^{233,234,235,238}\text{U}$ – α -випромінювачі з $T_{1/2} \approx 1,62 \cdot 10^5$, $2,48 \cdot 10^5$, $7,13 \cdot 10^8$, $4,49 \cdot 10^9$ років, відповідно, [30], ^{137}Cs – β -випромінювач з $T_{1/2} \approx 30,2$ роки, [31], його дочірній продукт ^{137}Ba – γ - випромінювач, ^{90}Sr – β -випромінювач з $T_{1/2} \approx 28$ років [32]. Крім того, радіонукліди Cs та Sr є геохімічними аналогами K та Ca у зв'язку з близькістю радіусів їх іонів ($r_{\text{Cs}}=0,165$ нм та $r_{\text{K}}=0,133$ нм [33], $r_{\text{Sr}}=0,127$ нм та $r_{\text{Ca}}=0,106$ нм [33]), що призводить навіть при наявності вказаних радіонуклідів у дуже незначних кількостях до опромінення живих організмів у результаті їх накопичення та взаємозаміщення у біологічних процесах [8,15,34-36].

Підвищений вміст інших неорганічних забруднюючих компонентів (Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) та особливо аніонних форм Cr(VI)) у водах питного призначення викликає канцерогенний, мутагенний та тератогенний вплив на організм людини, чому присвячена значна кількість робіт [34,37-45].

Відповідні допустимі рівні широкого спектру радіонуклідів у питних водах детально наведено у вимогах Всесвітньої організації охорони здоров'я [46] (табл. 1.1). Максимально допустима $\Sigma\alpha$ -активність не повинна перевищувати 0,5 Бк/дм³, а $\Sigma\beta$ -активність – 1 Бк/дм³.

Таблиця 1.1 – Допустимі рівні радіонуклідів у питній воді згідно [46]

Радіонуклід	Допустимий рівень [46], Бк/дм ³	Радіонуклід	Допустимий рівень [46], Бк/дм ³
³ H	10000	¹³⁷ Cs	10
¹⁴ C	100	²⁰³ Pb	1 000
³³ P	1000	²¹⁰ Pb	0,1
³² P	100	²²³ Ra	1
⁵¹ Cr	10000	²²⁴ Ra	1
⁵² Mn	100	²²⁵ Ra	1
⁵³ Mn	10000	²²⁶ Ra	1
⁵⁴ Mn	100	²²⁸ Ra	0.1
⁵⁶ Co	100	²²⁷ Th	10
⁵⁷ Co	1000	²²⁸ Th	1
⁵⁸ Co	100	²²⁹ Th	0,1
⁶⁰ Co	100	²³⁰ Th	1
⁵⁹ Ni	1000	²³¹ Th	1 000
⁶³ Ni	1000	²³² Th	1
⁶⁵ Zn	100	²³⁴ Th	100
⁸⁵ Sr	100	²³⁰ U	1
⁸⁹ Sr	100	²³¹ U	1000
⁹⁰ Sr	10	²³² U	1
¹⁰⁹ Cd	100	²³³ U	1
¹¹⁵ Cd	100	²³⁴ U	1
¹²⁹ Cs	1000	²³⁵ U	1
¹³¹ Cs	1000	²³⁶ U	1
¹³² Cs	100	²³⁷ U	100
¹³⁴ Cs	10	²³⁸ U	10
¹³⁵ Cs	100	²⁴¹ Am	1
¹³⁶ Cs	100	²⁴³ Am	1

При цьому допустимий вміст (гранично допустима концентрація) радіоізоотопу ^{238}U у питній воді визначається у першу чергу його хімічною токсичністю (для нирок), що є переважаючою над радіологічною, та становить ≤ 30 мкг/дм³ [46], оскільки U належить до надважких металів актиноїдного ряду [30].

Вимірювання індивідуальних концентрацій присутніх у воді радіонуклідів та їх детальна ідентифікація проводиться лише при перевищенні скринінгових рівнів $\Sigma\alpha$ - та $\Sigma\beta$ -активностей. При цьому важливим є врахування вмісту іонів калію у воді, оскільки $\Sigma\beta$ -активність обумовлена, крім техногенних радіонуклідів, ще і природним ізотопом ^{40}K : 1 Бк $\Sigma\beta$ -активності відповідає 35,4 мг K^+ /дм³, тобто, у природній суміші ізотопів калію частка ^{40}K складає 0,0119 %. Зауважимо, що саме вказаний радіоізоотоп формує більше 90 % $\Sigma\beta$ -активності морських вод [47].

Оцінку екологічної безпеки водних середовищ щодо наявності в них радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів в Україні здійснюють на підставі діючих нормативних документів [48-51], згідно яких максимально допустима $\Sigma\alpha$ -активність у водах не повинна перевищувати 0,1 Бк/дм³, $\Sigma\beta$ -активність – 1 Бк/дм³, а частка природного U – ≤ 40 мкг/дм³, що відповідає 1 Бк/дм³ (табл. 1.2). У табл. 1.2 також наведено порівняльні значення допустимих концентрацій інших неорганічних компонентів водних середовищ згідно [48-50].

Варто зазначити, що важкі метали за ступенем небезпечності згідно [22] розподіляються на три класи (для прикладу: Cd, Hg, Pb, Zn належать до 1 класу, Co, Ni, Cu – до 2 класу, Mn, Sr – до 3 класу), тому вони є пріоритетними забруднювальними речовинами, які підлягають обов'язковому моніторингу у водних та ін. середовищах.

Для прогнозування поведінки радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів у водних об'єктах важливим є врахування даних про їх рухливість у доквіллі та форми існування. У значній кількості робіт [6,14,52-59] проаналізовано міграційну поведінку радіонуклідів та важких металів у навколишньому середовищі та зазначено, що її характер обумовлюється природними (кліматичними, геолого-геоморфологічними, ландшафтно-

геохімічними) та техногенними (соціально-економічними, інтенсивністю індустріалізації) факторами.

Таблиця 1.2 – Допустимі концентрації радіонуклідів та інших неорганічних забруднюючих компонентів у водних середовищах згідно [48], [49], [50]

Компонент	Допустима концентрація			
	[48], мкг/дм ³ (Бк/дм ^{3*})		[49], мг/дм ³	[50], мг/дм ³
	1 клас якості вод	4 клас якості вод		
³ H	< 3·10 ^{4*}	< 3·10 ^{4*}	–	–
²²⁶ Ra	< 1*	< 1*	–	≤ 1*
²²⁸ Ra	< 1*	< 1*	–	≤ 1*
⁹⁰ Sr	< 2*	< 10*	–	≤ 2
¹³⁷ Cs	< 2*	< 100*	–	≤ 2
^{234,235,238} U	< 40 (< 1*)	< 40 (< 1*)	–	≤ 1*
Cr(VI)	< 4,0	> 50	–	–
Cr(III)	< 100	> 500	–	м
Cr _{заг}	–	–	< 0,05	≤ 0,05
Cu	< 1,0	> 50	< 1,0	≤ 1,0
Co	< 10	> 50	< 0,1	≤ 0,1
Cd	< 0,1	> 5,0	< 0,001	≤ 0,001
Ni	< 20	> 100	< 0,02	≤ 0,02
Zn	< 10	> 1000	< 1,0	≤ 1,0
Pb	< 5,0	> 100	< 0,01	≤ 0,01
Mn	< 10	> 1000	< 0,05	≤ 0,05
P	< 15	> 200	–	–
PO ₄ ³⁻	–	–	–	≤ 3,5

Визначальними є фізико-хімічні особливості взаємодії екотоксикантів як з неорганічними, так і з органічними, зокрема гуміновими речовинами (ГР), складовими природних вод та ґрунтів [14]. Крім того, для гідроекосистем характерним є розподіл радіонуклідів по абіотичних та біотичних компонентах [15].

Питання очищення водних середовищ є провідним у сфері екологічної безпеки довкілля. Зауважимо, що у водних середовищах радіонуклідам та іншим неорганічним екотоксикантам властиві однакові фізико-хімічні форми, що істотно впливає на ідентичні методи їх вилучення – механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні [47]. Активна розробка методів очищення водних середовищ від радіонуклідів почалася ще з 50 років ХХ ст. [47]. До теперішнього часу систематично досліджувались значною кількістю авторів [47,60-78] та застосовуються різні традиційні технології водоочищення – екстракція, дистиляція (випарювання), хімічне осадження, відновлення, сорбція/іонний обмін, та більш сучасні – мембранне розділення, електродіаліз, флоатація та біологічне вилучення, а також різна комбінація вказаних методів з урахуванням їх особливостей та обмежень (потреба в постійній регенерації, введення додаткових реагентів, ускладнена утилізація відходів, високі експлуатаційні та капітальні витрати).

Як показав аналіз вище наведених джерел літератури, все більшу увагу привертає до себе сорбційний метод, який має ряд характерних переваг перед вище вказаними, та застосовується переважно у якості фінішного (на прикінцевій стадії глибокого очищення/доочищення при залишковому вмісті екотоксикантів), – це висока ефективність, універсальність щодо вилучення забруднюючих компонентів, мінімальна ресурсо- та енергозатратність, технологічна доступність використання у процесах водоочищення, особливо у випадку аварійних ситуацій, що потребують швидкого реагування для усунення поширення екологічних загроз, а також можливість створення на основі сорбційних матеріалів штучних геохімічних бар'єрів, як превентивних заходів для мінімізації забруднення водних ресурсів.

Зауважимо, що при застосуванні комбінованих методів дезактивації РРВ, особливо при значному вмісті в них ^{134}Cs та ^{137}Cs , сорбційний метод може застосовуватись вже на перших стадіях очищення для зменшення рівня загальної радіоактивності та, відповідно, послаблення її впливу на устаткування та персонал при подальшій обробці вказаних водних середовищ. При цьому тип сорбенту, що завантажується у фільтр очищення, залежить від складу РРВ, що визначається за допомогою попереднього хімічного та радіохімічного аналізу вказаних водних середовищ [66].

Тому надзвичайно актуальним завданням є розробка раціональних високоефективних та високоселективних, а також економічно доступних (із огляду на витрати на розробку, синтез, вихідні реагенти) та екологічно безпечних (уникнення вторинного забруднення) сорбентів для вилучення і концентрування радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів із значних об'ємів водних середовищ різного хімічного складу, зокрема РРВ.

1.2. Наукові основи гіпотези аналогій Кузнєцова В.І. при створенні нових сорбентів з поліфункціональними властивостями

Відомо [79], що неорганічним екотоксикантам залежно від умов водного середовища властиві різні ступені окиснення, форми існування у водних середовищах та здатність до гідролізу, гідролітичної полімеризації та зв'язування з органічними та неорганічними сполуками, що зумовлює їх широку міграційну здатність в гідроекосистемах. Для ефективного вилучення забруднювальних компонентів важливо враховувати вказані чинники при створенні сорбційних матеріалів.

Фізико-хімічні принципи раціонального вибору сорбентів для очищення водних середовищ від радіонуклідів і інших неорганічних токсикантів та методи регулювання їх сорбційної здатності у першу чергу базуються на природі структури сорбційних матеріалів та хімічних властивостях їх активних сорбційних центрів – хімічно активних груп. Тому для одержання

високоєфективних сорбентів, селективних до широкого кола екотоксикантів або специфічних до конкретного забруднюючого компонента, доцільним є застосування аналітичного підходу, що ґрунтується на основі гіпотези аналогій, вперше запропонованої в 50-х роках ХХ ст. Кузнєцовим В.І. [80].

Дана гіпотеза дозволяє, враховуючи хімічний склад сорбційного матричного матеріалу (наприклад, неорганічного оксидного/гідроксидного), зокрема характер утворених в процесі його синтезу або введених в структуру сорбенту хімічно активних груп – функціональних атомних угруповань (специфічних угруповань), завбачливо спрогнозувати на підставі їх взаємного впливу ступінь реакційної здатності сорбенту відповідно до елемента, який підлягає вилученню з водного середовища, відповідно до аналогії його взаємодії з органічними або неорганічними реагентами в розчині, що містять зазначені функціональні атомні угруповання сорбенту.

В основу гіпотези аналогій покладено наступні припущення [80]:

1) властивості органічних реагентів залежать від природи елементарних атомних угруповань (функціональні атомні угруповання), які входять до їх складу;

2) характер дії елементарних атомних угруповань визначається впливом різних замісників, при цьому окремі угруповання відзначаються взаємним впливом;

3) модель взаємодії іонів металів з органічними реагентами, які містять функціональні атомні угруповання різних кислот та основ, подібна до реакцій аналогів їх простих неорганічних сполук (реакції гідролізу, комплексоутворення, утворення малорозчинних осадів). Наприклад, органічні реагенти, які містять амінну, гідроксильну, сульфгідрильну групи, реагуватимуть з тими іонами металів, які утворюють аміакати та малодисоційовані сполуки (нерозчинні або малорозчинні гідроксиди, сульфідиди).

Очевидно, що універсальність дії сорбенту можуть забезпечити поліфункціональні властивості сорбційних матеріалів, які матимуть у складі

сорбційні активні центри – функціональні угруповання, що реагують з найбільшою кількістю неорганічних екотоксикантів.

Типи основних специфічних функціональних атомних угруповань наведено в табл. 1.3. Для солетворних угруповань характерною є взаємодія з іонами металів із заміщенням водню, що входить до їх структури, для комплексотвірних – за рахунок координаційних зв'язків за рахунок наявності у своєму складі атомів, які мають неподілені електронні пари.

Таблиця 1.3 – Основні функціональні угруповання [80]

Солетворні	Комплексотвірні
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$=\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv$
$\equiv\text{C}-\text{SH}$	$=\text{C}=\text{NH}$
$\equiv\text{C}-\text{OH}$	$\equiv\text{C}-\text{NH}_2$
$\equiv\text{C}-\text{AsO}_3\text{H}_2$	$\equiv\text{C}-\text{NO}$
$\equiv\text{C}-\text{PO}_3\text{H}_2$	$\equiv\text{C}-\text{NO}_2$
$\equiv\text{C}-\text{SeH}$	$=\text{C}=\text{O}$
$=\text{C}=\text{NOH}$	$=\text{C}=\text{S}$
	$\equiv\text{C}-\text{NO}_2$
	$\equiv\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}\equiv$

Варто зауважити, що здебільшого функціональні угруповання містять у своїй структурі різні донорні атоми. Як зазначено [80], комплексотвірним угрупованням притаманні властивості солетворних і навпаки (карбоксихільна і інші кислотні групи). Наявність одночасно солетворних та комплексотвірних угруповань в органічному реагенті сприяє його взаємодії з багатьма іонами металів, тобто наділяє його поліфункціональними властивостями. Це є надзвичайно важливим для цілеспрямованого вибору реагентів для синтезу сорбційних матеріалів залежно від умов вилучення та природи екотоксикантів. Варто зауважити, що реагенти, які мають у складі угруповання обох типів, при реакції з іонами металів здатні до формування особливо стійких комплексних

сполук – металоциклів (найбільш стійкі – п'яти- та шестичленні). Угрупування, здатні до утворення хелатних циклів, переважно містять атоми азоту, кисню та сірки [81]. Тому одночасна наявність зазначених атомів у функціональних угрупуваннях у структурі сорбентів сприяє їх міцній хімічній взаємодії з іонами металів за рахунок утворення хелатів.

Стійкість утворених комплексів з іонами металів значною мірою залежить як від властивостей функціональних атомних угрупувань, так і від іонів металів, що зв'язуються (табл. 1.4, 1.5) [82]). Крім того, у результаті взаємодії реагентів з іонами металів можуть утворюватись як розчинні стійкі комплексні сполуки, так і важкорозчинні, на гідроліз яких впливає значення їх добутку розчинності та концентрація іонів металу у водному розчині (табл. 1.5). Як видно з наведених даних, гідроліз солей різних іонів металів-екотоксикантів, зокрема U(VI) та Cu(II), які утворюють важкорозчинні або комплексні сполуки з одним і тим самим аніоном, залежить від величини добутку розчинності/константи стійкості комплексу та добутку розчинності гідроксиду металу.

При утворенні комплексних сполук важливу роль відіграють: ступінь окислення, будова електронної оболонки, розміри екотоксиканту як центрального іона, гнучкість, величина заряду, природа та число донорних центрів та способи їх взаємодії – для ліганда [83]. Іони металів залежно від комплексотвірної здатності поділяються на три групи [82]. До першої групи належать слабкі комплексотвірні іони металів з електронною структурою інертного газу, здатні до утворення комплексів із зв'язками електростатичного характеру: лужні, лужноземельні, актиноїди та лантаноїди. Важливу роль при комплексоутворенні даних іонів металів відіграють заряд та іонний радіус. Іони таких металів переважно взаємодіють з аніонами невеликого розміру та лігандами, донорними атомами яких є атоми кисню. До другої групи належать іони перехідних металів з d^{10} - або d^8 -електронною конфігурацією, схильні до утворення ковалентних зв'язків та, на противагу першій групі іонів металів, дуже стійких комплексів.

Таблиця 1.4 – Значення констант стійкості комплексних сполук токсичних іонів металів ($\lg\beta$) з деякими неорганічними та органічними лігандами [82]

Екотокси- кант	$\lg\beta$			
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₅ dtpa	H ₃ Cit
Sr(II)	SrL 0,8	-	SrL 9,7 SrHL 15,1	SrHL 18,4
U(VI)	(UO ₂) ₂ L 10,3 (UO ₂) ₂ (L) ₂ 22,0	UO ₂ L 15,57 UO ₂ L ₂ 20,7	-	UO ₂ HL 24,5
Cu(II)	CuL 6,0 Cu ₂ L ₂ 17,1	-	CuL 20,5 CuHL 24,5 Cu ₂ L 26,0	CuL 18,0 CuHL 22,3 CuH ₃ L 28,3
Co(II)	CoL 4,1 CoL ₂ 9,2	-	CoL 19,0 CoHL 23,8 Co ₂ L 22,5	CoHL 20,8 CoH ₂ L 25,3
Cd(II)	CdL 4,3 CdL ₂ 7,7 CdL ₃ 10,3 CdL ₄ 12,0	-	CdL 19,0 CdHL 22,9 Cd ₂ L 22	CdHL 20,0 CdH ₂ L 24,4
Ni(II)	NiL 4,6	-	NiL 20,0 NiHL 25,6 Ni ₂ L 25,4	NiL 14,3 NiHL 21,1 NiH ₂ L 25,3
Zn(II)	ZnL 4,9 ZnL ₄ 13,3 Zn ₂ L 6,5 Zn ₂ L ₆ 26,8	-	ZnL 18,0 ZnHL 23,6 Zn ₂ L 22,4	ZnL 11,4 ZnHL 20,8 ZnH ₂ L 25,0
Pb(II)	PbL 6,2 PbL ₂ 10,3 PbL ₃ 13,3 Pb ₂ L 7,6 Pb ₄ L ₄ 36,1 Pb ₆ L ₈ 69,3	-	PbL 18,9 PbHL 23,4 Pb ₂ L 22,3	PbHL 19,0 PbH ₂ L 27,8
Mn(II)	MnL 3,4	-	MnL 15,5 MnHL 20,0 Mn ₂ L 17,6	MnHL 19,7 MnH ₂ L ₂ 24,2

Примітка. L – умовне позначення лігандів OH⁻, CO₃²⁻, H_{5-x}dtpa^{x-}, H_{3-x}Cit^{x-}.

Провідним фактором при комплексоутворенні зазначеної групи іонів металів є електронегативність: чим нижча електронегативність донорного атому ліганду, тим міцніші зв'язки, утворювані іонами металів другої групи.

Для них характерними є стійкі комплекси з лігандами (наприклад, S(II), As(III), P(III)), які містять вакантні *p*- та *d*-орбіталі, за рахунок утворення π -зв'язків. Електронна густина металу потребує переходу на вказані вільні орбіталі ліганду, якщо інші *d*-орбіталі металу заповнені. До третьої групи належать іони перехідних металів з частково заповненими *d*-орбіталами. На стійкість комплексів іонів металів даної групи суттєво впливають заряд, радіус іонів та стабілізація, зумовлена розщепленням *d*-орбіталей. У першу чергу іони таких металів взаємодіють з азот- та кисневмісними лігандами.

Таблиця 1.5 – Значення констант стійкості утворення осадів деяких токсичних металів ($\lg K_s$) [82,85]

Екотокси- кант	$\lg K_s$		
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
U(VI)	UO ₂ (OH) ₂ 23,7	-	(UO ₂) ₂ [Fe(CN) ₆] 13,15
Sr(II)	-	SrCO ₃ 9,03	-
Cu(II)	Cu(OH) ₂ 18,2	CuCO ₃ 9,63 Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ 42,96 Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ 54,69	Cu ₂ [Fe(CN) ₆] 17,0
Co(II)	Co(OH) ₂ 15,4	CoCO ₃ 12,84	Co ₂ [Fe(CN) ₆] 14,74
Cd(II)	Cd(OH) ₂ 14,61	CdCO ₃ 11,28	Cd ₂ [Fe(CN) ₆] 16,46
Ni(II)	Ni(OH) ₂ 14,5	NiCO ₃ 6,87	Ni ₂ [Fe(CN) ₆] 14,89
Zn(II)	Zn(OH) ₂ 15,0	ZnCO ₃ 10,78	Zn ₂ [Fe(CN) ₆] 16,8
Pb(II)	Pb(OH) ₂ 31,0	PbCO ₃ 13,14	Pb ₂ [Fe(CN) ₆] 15,5
Mn(II)	Mn(OH) ₂ 12,9	MnCO ₃ 9,3	Mn ₂ [Fe(CN) ₆] 12,1

Примітка. $\lg K_s = 1/\text{ДР}$, де ДР – добуток розчинності.

Згідно гіпотези аналогій солеутворення іонів металів із реагентами, до складу яких входить енольний гідроксил, є подібним до утворення зв'язку $M-OR$, де R – органічний залишок. Це відповідає прояву тенденції утворення зв'язку $M-OH$ при гідролізі іонів металів за рахунок їх взаємодії з водою ($H-OH$), яка спричиняє утворення гідратів, гідроксокомплексів або гідролітичних полімерів [80,84]. Природа іонів металів своєрідно впливає на зв'язування з OH -групами реагентів. Так, подібність між умовами гідролізу та солеутворенням виявляється для високзарядних іонів, для яких характерна велика енергія зв'язку з гідроксильними іонами та які утворюють стійкі комплекси з органічними реагентами, до складу яких входить OH -групи.

Відповідно до поділу іонів металів на аналітичні групи $Cs(I)$ та $Sr(II)$ належать до катіонів першої та другої аналітичних груп та, відповідно, не взаємодіють з органічними амінами, але реагують у лужному середовищі з реагентами, до складу яких входять OH -групи, та при високих значеннях pH гідролізують. Зауважимо, що для аміакатів катіонів другої аналітичної групи характерним є повний гідроліз у водних розчинах.

Такі неорганічні екотоксиканти як $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ є катіонами третьої аналітичної групи [86]. Вони важче гідролізують та утворюють комплекси з речовинами, до складу яких входять OH -групи, тільки в нейтральному або лужному середовищі, на відміну від тривалентних іонів металів ($Cr(III)$, $La(III)$), які теж входять до даної групи, та взаємодіють з вказаними реагентами вже у слабкокислому середовищі. Крім того, для $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ та $Cr(III)$ також властиві стійкі комплекси з реагентами, що містять амінний азот.

Двовалентні катіони четвертої аналітичної групи, до яких належать такі екотоксиканти як $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Hg(II)$, також активно реагують у нейтральному або лужному середовищі з органічними реагентами, до складу яких входять OH -групи, та утворюють стійкі комплекси з амінами.

Тип та стійкість взаємодії неорганічного екотоксиканту з функціональним угрупованням, яке входить до складу сорбенту, є важливим чинником при регулюванні умов застосування синтезованих матеріалів. Природа сорбційного

матеріалу, наявність інших активних сорбційних центрів, ступінь їх однорідності також впливають на ефективність такої взаємодії.

Таким чином, розглянутий підхід на основі гіпотези аналогій Кузнецова В.І. дозволяє науково обґрунтовано спрогнозувати цілеспрямоване одержання сорбентів з поліфункціональними властивостями, обумовленими їх вихідним складом та характером специфічних функціональних атомних угруповань. При цьому важливим аспектом є як вибір типу, так і розміщення функціональних угруповань у структурі сорбційних матеріалів (на поверхні або у внутрішній частині матриці). Адже замісники великого розміру створюють просторові утруднення при взаємодії вказаних угруповань та іонів металів-екотоксикантів для утворення зовнішньо- або внутрішньосферних комплексних сполук. Крім того, ефективність та селективність сорбентів можна підвищити шляхом отримання матеріалів із заданими розмірами внутрішніх «ґраток», що відповідають розмірам лише неорганічних екотоксикантів для уникнення спільного поглинання макрокомпонентів природних вод, що є особливо важливим при очищенні великих об'ємів різних типів водних середовищ, зокрема високомінералізованих, та забезпечення міцної фіксації екотоксиканту в матриці сорбційного матеріалу.

З огляду на це найбільш перспективними є сорбенти шаруватої та каналної будови, зокрема на основі ШПГ та гексаціанофератів перехідних металів, структурою яких можна легко варіювати та модифікувати замісниками органічної та неорганічної природи.

1.3. Поліфункціональні матеріали у сорбційних методах водоочищення

1.3.1. ШПГ у сорбційних методах водоочищення

Останнім часом поряд з такими неорганічними сорбентами для вилучення радіонуклідів та інших екотоксикантів, як гідратовані оксиди, титаносилікати, важкорозчинні солі полівалентних металів, оксиди графену та інші іонообмінники [66,87-91], значна кількість публікацій присвячена ШПГ – двохмірним (2D)

супрамолекулярним матеріалам [92-106], що відносяться до природних та синтетичних змішаних гідроксидів металів (аніонообмінні глини, гідроталькітоподібні сполуки).

ШПГ – це універсальна платформа для отримання нового класу екологічно безпечних [103] поліфункціональних сорбційних наноматеріалів, яким одночасно властиві функції катіоно- та аніонообмінників, демонструючи при цьому високу селективність та покращені експлуатаційні характеристики за рахунок унікальної фізико-хімічної будови. Для вказаних матеріалів властивими є можливість рівномірного розподілу катіонів у метал-гідроксильних (бруситоподібних) шарах та здатність включати різнотипні аніони та легко контролювати їх кількість у міжшаровому просторі, наявність поверхневих гідроксильних груп та позитивно зарядженої зовнішньої поверхні, гнучка реконструкція структури внаслідок «ефекту пам'яті» [96,97,99], спрямоване вивільнення міжшарових аніонів у визначеному середовищі [100], хімічна та радіаційна стійкість регульованої внутрішньої архітектури (більша порівняно з іонообмінними смолами) [92,93,104], а також велика площа питомої поверхні ($100 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$) [103,105], біодоступність [103].

Шарувата структура ШПГ сформована з позитивно заряджених, внаслідок ізоморфного заміщення M(II) на M(III) , шарів, структурно подібних до бруситу $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ (іони магнію, октаедрично оточені OH -іонами), що відповідає типу CdI_2 , між якими розташовуються неорганічні та органічні аніони, а також молекули кристалізаційної води [93,94,96,99], як показано на рис. 1.1 [99]. Загальна формула ШПГ має вигляд: $[(\text{M(II)})_{1-x}(\text{M(III)})_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, де Me^{II} та Me^{III} – двох- та трьохзарядні катіони в різній комбінації, відповідно, A^{n-} – неорганічний/органічний компенсуючий аніон (аніонна група), заміщення якого в міжшаровому просторі відбувається зі збереженням первинної структури матеріалу, n – валентність аніона, x – коефіцієнт, що позначає мольне співвідношення $[\text{M(II)}]/[\text{M(II)} + \text{M(III)}]$, $m\text{H}_2\text{O}$ – молекули кристалізаційної води в міжшаровому просторі [94-97]. Зауважимо, що для формули ШПГ можливим є і інший вигляд: $[(\text{M(I)})_{1-x}(\text{M(III)})_x(\text{OH})_2]^{(2x-1)+} \cdot [(\text{A}^{n-})_{(2x-1)/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, де M(I) –

однорядний катіон (переважно Li^+ , оскільки його іонний радіус є близьким до $\text{M}(\text{II})$) [94]. Електростатична взаємодія та водневі зв'язки між шарами та їх вмістом обумовлюють стабільність структури ШПГ [104].

Основними перевагами отримання ШПГ, на відміну від інших сучасних неорганічних сорбційних $2D$ -матеріалів, є доступні підходи до їх синтезу (у т.ч. з можливістю функціоналізації їх поверхні у значних масштабах) та проста екологічно безпечна реалізація технологічних умов (екологічне виробництво – «eco-friendly», «green synthesis» [106]).

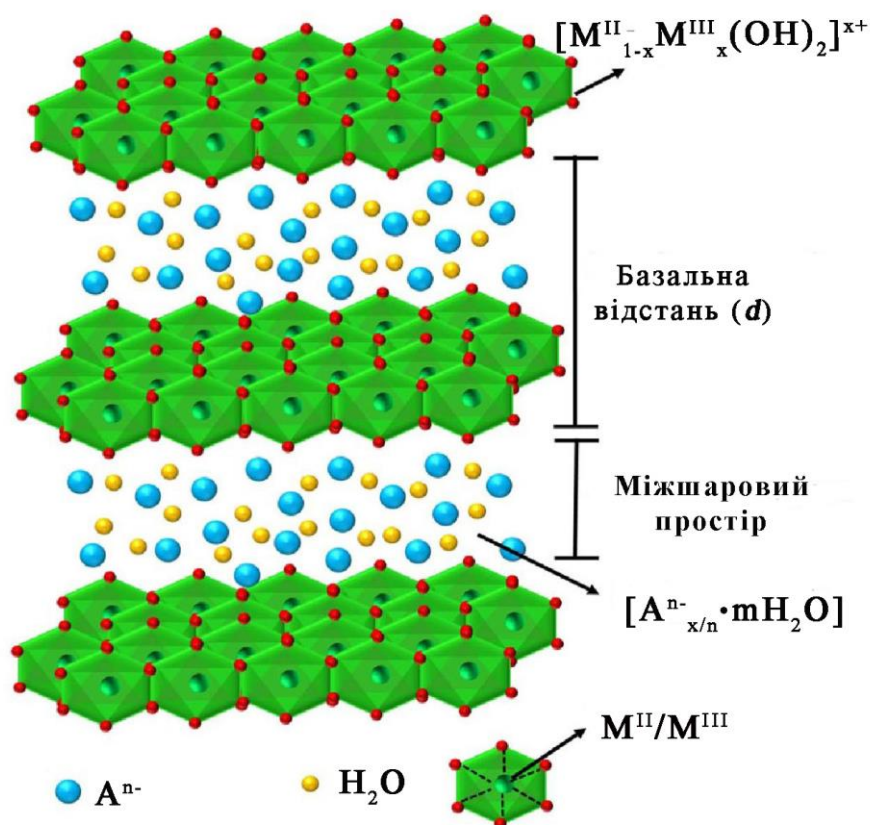


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура ШПГ, відтворена згідно [99]: Me^{II} та Me^{III} – двох- та трьохзарядні катіони, A^{n-} – компенсуючий аніон

ШПГ синтезують з широкого кола солей двох- та трьохзарядних катіонів (при умові, що розміри радіусів $\text{M}(\text{II})$ та $\text{M}(\text{III})$ близькі до $\text{Mg}(\text{II})$ та $\text{Al}(\text{III})$ [96,104]), а також катіонних пар $\text{M}(\text{I})/\text{M}(\text{III})$ (наприклад, Li/Al) з різними компенсуючими аніонами в міжшаровому просторі [94,96,104,107]. Зауважимо, що розміри радіусів катіонів, що входять до складу метал-гідроксильного шару, є

важливим параметром при отриманні ШПГ [96,107]. Згідно [107] структура вказаних матеріалів нестабільна при іонному радіусі $M(II) < 0,06$ нм, тому у переважній більшості коефіцієнт, що позначає мольне співвідношення $[M(II)]/[M(II) + M(III)]$, для ШПГ знаходиться в межах $0,1 \leq x \leq 0,33$, тобто $[M(II)]/[M(III)]$ становить 2:1, 3:1, 4:1. Як бачимо, діапазон значень даного коефіцієнту x , при якому можуть бути отримані ШПГ однорідної структури, порівняно вузький, а отже багато матеріалів, розглянутих в літературі, з незвично високими або низькими значеннями, ймовірно, не є однофазними. При значеннях $x > 0,33$ характерною є поява у структурі ШПГ зв'язків $M(III)-O-M(III)$, що є несприятливим з точки зору відштовхування однойменних зарядів [108]. Катіони $M(II)$ та $M(III)$ у метал-гідроксильному (бруситоподібному) шарі вказаних матеріалів розміщуються розупорядковано (одна позиція зайнята як $M(II)$, так і $M(III)$) або упорядковано з утворенням надструктур [94]. Застосування для синтезу ШПГ власне катіонів металів, які мають великі ($Ca(II)$, $Cd(II)$) або маленькі іонні радіуси ($Be(II)$) обмежене, оскільки призводить до появи інших типів сполук, відмінних від гідроталькітоподібних [94]. Однак ШПГ не лімітовані тільки бінарними комбінаціями катіонів металів. Відомо [107] про синтез даного класу сполук з потрійним, четвертинним та мультикомпонентним катіонним складом та їх застосування для отримання тонкодисперсних змішаних оксидів з однорідним розподілом металів. Великі катіони – $Mn(II)$, $Pd(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$, $Y(III)$, а також іони групи лантаноїдів, іонний радіус яких знаходиться у межах $0,086 \div 0,103$ нм, можуть бути інкорпоровані в бруситоподібні шари зазначених матеріалів у комбінації з двох- та трьохвалентними катіонами (наприклад, системи $Mg/Cd/Al$ та $Mg/Al/La$). Крім того, можливим видається включення у структуру ШПГ чотирьохвалентних катіонів ($V(IV)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Sn(IV)$) шляхом часткового заміщення трьохвалентних (системи $Mg/Al/Zr(IV)$, $Mg/Al/Sn(IV)$, $Mg/Al/Ti(IV)$) [96].

На відміну від широкого поширення кристалічних матеріалів-катіонообмінників шаруватої будови, кількість матеріалів-аніонообмінників зазначеної структури досить незначна [109]. ШПГ властиве при синтезі

включення у міжшаровий простір за принципом «гість-господар» різних аніонних груп (навіть їх мікрокількостей), зокрема органічних, для компенсації позитивного заряду метал-гідроксильних шарів [97,107,109-113]. Вказані матеріали мають високу питому ємність – 3 м-екв/г [112]. Теоретично не існує обмежень щодо інтеркаляції всіх типів аніонів незалежно від їх розмірів, форми та заряду у структуру ШПГ [107,111]. Кількість урівноважувальних аніонів у міжшаровому просторі гідроталькітоподібних сполук теж не лімітується, однак за умови, що дані аніони не утворюють комплексних сполук з катіонами металів, які формують октаедричні метал-гідроксильні шари [114]. Зауважимо, що між позитивно зарядженими вказаними прошарками можуть одночасно перебувати аніони різного заряду [115]. Хоча, безсумнівно, базальна відстань чутлива до аніону, який заповнює міжшаровий простір [110]. Крім того, разом з аніонами у міжшаровий простір можуть бути також включені нейтральні молекули, утворюючи широкий спектр композицій на основі ШПГ [107].

До основних груп аніонів та молекул, які формують вказаний простір ШПГ, належать [93,94,99,107,110]: неорганічні аніони (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} та ін.); аніонні комплекси ($[PdCl_4]^{2-}$, $NiCl_4^{2-}$, $CoCl_4^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ та ін.); органічні аніони (карбоксилат-, фосфонат-, алкілсульфат-, бензоат- та ін.); аніонні полімерні сполуки; біомолекули (ДНК, амінокислоти, вітаміни, пептиди, нуклеотиди та ін.); молекули H_2O .

Аніони та молекули випадковим чином розміщуються у міжшаровій області та мають змогу вільно переміщуватись у ній, розриваючи наявні хімічні зв'язки та утворюючи нові, без руйнування структури матеріалу [94]. Авторами [96,112] наведено ряд взаємозаміщення аніонів у міжшаровому просторі вказаних сполук (міжшаровий аніонний обмін): $NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < MoO_4^{2-} < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-} < HAsO_4^{2-} < HPO_4^{2-} < CO_3^{2-}$. На порядок включення аніонів, очевидно, впливає як розмір та заряд аніону, так і заряд та його густина метал-гідроксильних шарів, а також водневі зв'язки у міжшаровому просторі [94,96,107,112,116,117]. Методами ІЧ- та раманівської спектроскопії досліджено включення CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} та ClO_4^- у міжшаровий простір Mg,Al-ШПГ [118]. Показано, що між

аніонами, зокрема CO_3^{2-} -аніонами, та молекулами H_2O і OH -групами метал-гідроксильних шарів утворюються мостикові водневі зв'язки: $\text{OH}--\text{CO}_3--\text{HO}$ або $\text{OH}--\text{H}_2\text{O}--\text{CO}_3--\text{HO}$ [94]. Про це свідчить наявна широка смуга хвильових коливань в області $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ [118].

У роботах [93,115-117,119] значну увагу приділено впливу катіонного складу бруситоподібних шарів ШПГ на селективність включення аніонів у міжшаровий простір. На взаємодію аніонів з бруситоподібними шарами впливає впорядкованість їх катіонного складу [107].

Механізм взаємодії аніонів з поверхнею бруситу ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), як аналогом поверхні ШПГ, наведено авторами [120]. Показано, що спорідненість $\text{Mg}(\text{OH})_2$ до аніонів обумовлена їх іонним потенціалом. Досліджуваним аніонам властиве формування внутрішньосферних комплексів на бруситовій поверхні. Селективність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ до аніонів змінюється у наступному порядку: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-}$. На прикладі включення PO_4^{3-} -аніонів у міжшаровий простір ШПГ показано [121], що серед різних типів аніонів (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} та SeO_3^{2-}) та при їх рівних концентраціях (50 мг/дм^3), найбільший конкуруючий вплив властивий SeO_3^{2-} -аніонам (табл. 1.6 [121]). Загалом включення аніонів (за винятком слабкоутримувальних, зокрема йодид- та перхлорат-аніонів) у ШПГ переважно не потребує особливих зусиль: більш слабший аніон може бути витіснений з міжшарового простору сильнішим при перемішуванні суспензії, що містить ШПГ та перенасичений розчин аніону-замісника [96].

Таблиця 1.6 – Вплив еквімолярних кількостей різних типів аніонів на включення фосфату в міжшаровий простір ШПГ [121]

Аніони	Ступінь включення фосфатів, %
PO_4^{3-}	84,4
$\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-$	72,5
$\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	69,6
$\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	59,7
$\text{PO}_4^{3-} + \text{SeO}_3^{2-}$	48,5

Відомо, що гідроталькітоподібні сполуки характеризуються значною спорідненістю до двохзарядних аніонів [93,95,112,121-123]. На думку авторів [123] здатність аніонів заміщувати один одного у міжшаровому просторі ШПГ залежить, у першу чергу, від ступеню розчинності солей, які може утворювати конкретний аніон з катіонами, що входять до складу метал-гідроксильних шарів. Чим більш малодисоційовану сполуку утворює аніон, тим сильніше він витісняє інші аніони. Показано, що селективність ШПГ до аніонів зменшується у ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} >$ однозарядний аніон (Cl^-).

Найбільшу спорідненість ШПГ мають до CO_3^{2-} -аніонів [93,94,112,122,123]. Автори [122,123] стверджують, що розміщення вказаних аніонів між метал-гідроксильними шарами перешкоджає повному іонному обміну, тобто заважає сорбції інших аніонів. Показано [117], що ОН-групи бруситоподібних шарів Zn,Al -ШПГ утворюють більш міцні водневі зв'язки з CO_3^{2-} -аніонами порівняно з SiO_4^- -аніонами.

Крім унікальних аніонообмінних властивостей для ШПГ властивий «ефект структурної пам'яті» («ефект пам'яті») [94,97,107]. Термічна обробка (активація) або кальцинація ШПГ, яка досягається прокалюванням їх матричного матеріалу при $300 \div 500$ °C у атмосфері повітря, спричиняє десорбцію легких аніонів (наприклад, CO_3^{2-}) та молекул води з міжшарового простору ШПГ та призводить до утворення змішаних оксидів металів (термічно активованих ШПГ, кальцинованих ШПГ), в яких оксиди двох- та трьохвалентних металів дисперговані не як частки, а на молекулярному рівні (тверді розчини змішаних оксидів металів) [124,125]. Крім того, відбувається зміна концентрації центрів на поверхні ШПГ, їх сили та природи – Бренстедівські центри при прокалюванні переходять у Льюїсівські [126]. Зауважимо, що після кальцинації все таки певна частина CO_3^{2-} -аніонів залишається у міжшаровому просторі ШПГ [107,127].

Під «ефектом пам'яті» розуміють процес відновлення первинної шаруватої структури кальцинованих ШПГ у результаті реконструкції після сорбції різних аніонів з водних розчинів або з атмосфери повітря [94,122,125], як зображено на рис. 1.2 [125]. На здатність кальцинованих ШПГ до відновлення первинної

структури впливає хімічна природа катіонів металів бруситоподібних шарів, що пов'язано з термодинамічним ефектом реакції гідратації утворених оксидів металів [94]. Кальциновані ШПГ на основі Mg,Al-, Mg,Fe-, Zn,Al- спроможні реконструювати свою структуру до первинної у водних розчинах при кімнатній температурі. Кальциновані ШПГ на основі Co,Al, Ni,Fe та Ni,Al не здатні до відновлення за звичайних умов [94,107]. Їх реконструкція потребує додаткових зусиль, зокрема авторам [125] вдалося відновити кальцинований Ni,Al-ШПГ тільки шляхом гідротермальної обробки в лужному середовищі.

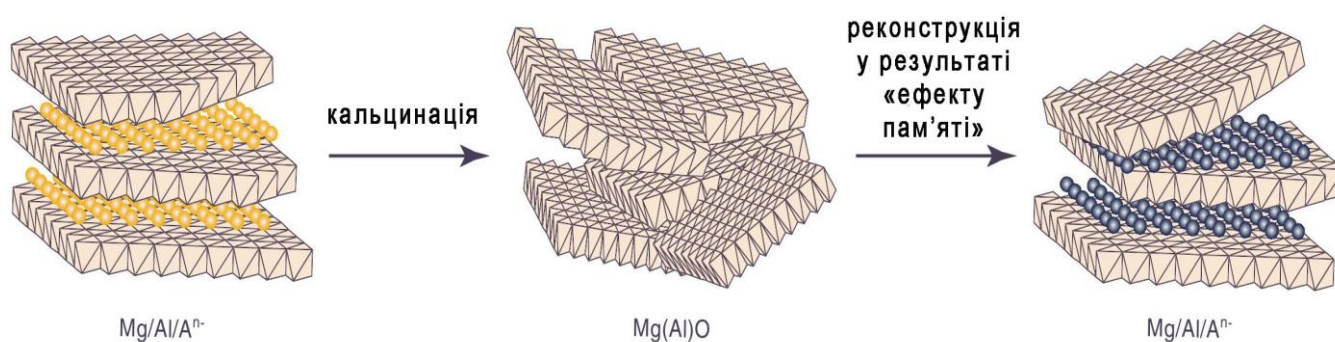


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення процесу реконструкції структури кальцинованого Mg,Al-ШПГ, відтворене згідно [125]: Aⁿ⁻ – компенсуючий аніон

Як показано авторами [107], термічне розкладання структури ШПГ відбувається у декілька етапів. Спершу при нагріванні зразків вказаних матеріалів від 140÷180 °C до 250 °C відбувається втрата міжшарових молекул води – фаза дегідратації. Потім при подальшому нагріванні при температурах 240÷260 °C спостерігається фаза дегідроксилювання та декарбонізації – одночасної втрати гідроксильних груп та карбонату у вигляді H₂O та CO₂. В області 250÷500 °C структура руйнується і спостерігається формування змішаної оксидної фази зі збереженням шаруватої мікроструктури. Оптимальна температура кальцинації ШПГ знаходиться в межах ≤500 °C та визначається експериментальним шляхом [97,124].

У зв'язку з високим ступенем гомогенності структури та широкими можливостями інтеркаляції аніонних комплексів у міжшарову область

кальциновані ШПГ знайшли застосування у каталізі [125,128,129]. Крім того, усунення молекул води та аніонів з міжшарового простору кальцинованих ШПГ у поєднанні зі збільшенням частки метал-кисневмісних функціональних груп сприяють збільшенню кількості активних сорбційних центрів, що розширює можливості застосування даних матеріалів у якості сорбентів [107,126].

При температурах $>800\div 900$ °C змішані оксиди утворюють шпінелеподібні сполуки типу $M(II)(M(III))_2O_4$ з однорідним розподілом катіонів металів [94,107,126,130-135]. Проведені авторами [131] рентгенофазові дослідження після термічної обробки (800 °C) матеріалів на основі Cd/(Al+Fe)-ШПГ з міжшаровими NO_3^- , $[FeCN_6]^{3-}$ та $[FeCN_6]^{4-}$ -аніонами свідчать про формування шпінелеподібних фаз складу $CdAl_2O_4$ та $Cd_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ або $Cd_xFe_{2.66}O_4$ (залежно від вмісту вихідних компонентів).

Вказана особливість поведінки ШПГ при термічній обробці є важливою перевагою у випадку застосування їх як сорбційних матеріалів у порівнянні з іншими неорганічними синтетичними сорбентами, оскільки дозволяє необоротно зв'язувати радіонукліди та інші екотоксиканти в кристалічну фазу даних сорбентів; проводити їх безпечне захоронення з унеможливленням десорбційних процесів під дією зовнішніх факторів; утилізувати у вигляді нанопігментів, а також у будівельних та інших матеріалах [126,134,135].

Запропоновано використання ШПГ, зокрема до складу яких входять перехідні метали, для створення стабільних суспензій нанопігментів [134,135]. Показано перспективність застосування шпінелі $NiAl_2O_4$, отриманої шляхом термообробки Ni,Al-ШПГ, для колорування керамічних матеріалів, скла, полімерів та інших продуктів промисловості [135]. Використання методу співосадження для синтезу вказаних матеріалів гарантує гомогенний оксидний склад після їх термообробки. Регулювання хімічного складу (мольного співвідношення $[Ni(II)]/[Al(III)]$) та температури прокалювання дозволяє отримувати шпінелеподібні нанопігменти з гамою відтінків від блакитного, бірюзового до голубого кольорів. Більш детально шляхи переробки ШПГ розглянуто в наступних розділах дисертації.

ШПГ є класом сполук, які легко синтезувати. Для цього переважно використовують методи простого співосадження, аніонного обміну та реконструкції первинної структури внаслідок «ефекту пам'яті» [93-97,107,114,136-139]. Крім вищезазначених, застосовують і інші більш складні методи – золь-гель технологія, темплатний синтез, уратний (застосування карбаміду як осаджувального реагенту) та гідротермальний метод, метод вторинної інтеркаляції (поєднання методів розчинення та повторного співосадження), поверхневий синтез (осадження ШПГ на поверхні матриці інших матеріалів), мікрохвильову та ультразвукову обробку, електросинтез [138,140-147].

Однак дані методи потребують особливих умов застосування (високі температури) та додаткового апаратного оформлення. Тому, наприклад, гідротермальний спосіб є методом вибору лише у випадках, коли співосадження та аніонний обмін є непридатними, тобто в умовах необхідності інтеркаляції у структуру ШПГ органічного аніону з низькою спорідненістю до розміщення у міжшаровому просторі [140,141,144]. При цьому гідротермальна обробка за високих температур ($100\div 120$ °C) обумовлює зростання правильних кристалічних форм у результаті рівномірного розподілу катіонів у метал-гідроксильних шарах. Підвищенню кристалічності ШПГ (зокрема, стадії росту кристалів та їх дозріванню [107]) також сприяють ультразвукова та мікрохвильова обробка, за рахунок чого покращується сорбційна здатність вказаних матеріалів [142,143]. Зауважимо, що отримані золь-гель методом Ni,Al-ШПГ мали меншу кристалічність та більшу питому поверхню (за рахунок утворення при синтезі більшої кількості мезопор) на відміну від аналогічних матеріалів, отриманих методом співосадження [138].

Також для отримання ШПГ використовують механохімічний метод, суть якого полягає у безпосередньому подрібненні (механохімічній активації) вихідних реагентів для синтезу вказаних матеріалів (прекурсорів) – гідроксидів, оксидів або солей металів у планетарному кульовому млині [148-151]. Проте застосування

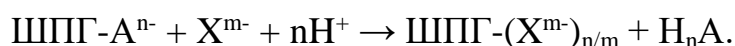
даного способу синтезу ШПГ не гарантує отримання однорідного продукту без включення домішок інших компонентів.

Традиційно для синтезу ШПГ застосовують співосадження – прямий метод отримання, який, завдяки своїй доступності та відтворюваності, дозволяє отримувати значні кількості вказаних матеріалів з різним катіонним та аніонним складом [93-97,99,107,152]. У даному методі як прекурсори використовують водні розчини $M(II)$ та $M(III)$, що містять аніон, який має бути включений у бруситоподібний шар ШПГ. Суть даного методу полягає у конденсації гексааквакомплексів $M(II)$ та $M(III)$ у розчині з формуванням метал-гідроксильних шарів з рівномірним розподілом як катіонів, так і сольватованих міжшарових аніонів. Щоб забезпечити одночасне осадження двох або більше катіонів, синтез проводять в умовах перенасичення. Існують два основні типи умов співосадження: при низькому та при високому перенасиченні. Співосадження при низькому перенасиченні забезпечується шляхом повільного додавання змішаного розчину солей $M(II)$ та $M(III)$ в заданому співвідношенні до розчину, що містить бажаний міжшаровий аніон. Одночасно додається розчин луку для підтримки рН, сприятливого співосадженню солей двох металів. Значення рН відіграє ключову роль під час процесу осадження, оскільки обумовлює хімічні та структурні властивості утворювальних фаз [107]. Необхідним є осадження при значенні рН, що перевищує або дорівнює тому, при якому осаджується найбільш розчинний гідроксид металу. Автори [152] порівнювали властивості ШПГ при різних умовах рН та встановили, що краща кристалічність та більш висока питома поверхня властива для ШПГ, отриманих при незмінному рН. На відміну від першого способу, співосадження при високих перенасиченнях потребує додавання змішаного розчину солей до лужного розчину, що містить бажаний міжшаровий аніон. Співосадження при високому перенасиченні зазвичай призводить до утворення менш кристалічних матеріалів порівняно з процесом низького перенасичення за рахунок утворення великої кількості центрів кристалізації (швидкість утворення зародків кристалізації

перевищує швидкість росту кристалів). Тому ймовірним є утворення додаткових побічних фаз.

Процес термічної обробки, що проводиться після осадження та періоду дозрівання («старіння»), сприяє підвищенню кристалічності отриманих матеріалів [94,138]. Для забезпечення чистоти ШПГ, отриманих методом співосадження, використовують декарбонізовану воду та інтенсивне перемішування у поєднанні з продувкою N_2 у процесі синтезу.

ШПГ також можуть бути отримані методом аніонного обміну, при якому заміщувальні аніони («гість») обмінюються з аніонами, присутніми в міжшаровому просторі попередньо сформованого ШПГ («господар»). Цей метод застосовують у випадку, коли $M(II)$ та $M(III)$ або аніони, які беруть участь у обміні, є нестабільними у лужному розчині, або коли пряма реакція між аніонами є більш доцільною [93,107,112]. Схематично метод аніонного обміну виглядає наступним чином [138]:



Метод аніонного обміну переважно застосовується для одержання некарбонатних форм ШПГ, зокрема інтеркальованих неорганічними одновалентними аніонами та органічними аніонами [107].

Умови аніонного обміну для будь-якого конкретного випадку ШПГ залежать головним чином від наступних факторів [99,138]:

- спорідненість до вхідного аніону (обмінна здатність вхідних аніонів збільшується зі зростанням заряду та зменшенням іонного радіусу);
- обмінне середовище (міжшаровий простір ШПГ може бути певною мірою розширений за відповідних умов розчинного середовища, що сприяє іонообмінному процесу);
- значення рН (значення рН до $\geq 4,0$, але не менше для запобігання розчинення метал-гідроксильних шарів, що сприяє вивільненню аніону з міжшарового простору та включенню іншого аніону з розчину);
- хімічний склад шарів (заряд поверхні шарів та його густина);

- температура (при високих температурах перебіг аніонообмінної реакції пришвидшується).

Іншим поширеним методом отримання ШПГ є регідратація/реконструкція з використанням «ефекту пам'яті» [93,94,97,107,108,153]. Цей метод включає у себе поєднання кальцинації ШПГ (для вилучення міжшарових аніонів, молекул води та гідроксильних груп, у результаті чого відбувається утворення змішаних оксидів металів) та регенерацію шаруватої структури у водному розчині, що містить аніони. Зауважимо, що вхідні аніони не повинні бути такими ж, як включені спочатку в міжшаровий простір синтезованих ШПГ [93].

Крім вище наведених методів для збільшення кількості функціональних угруповань (зокрема феринольних груп) у складі ШПГ застосовують модифікування поверхні матриці або поєднання декількох методів (багатостадійність процесів), що дозволяє отримувати наноматеріали з заданими селективними та/або магнітними властивостями [154-160]. Так, авторами [154] запропоновано отримання магнітного Mg,Al-ШПГ, інтеркальованого цитрат-аніонами, шляхом поєднання методів осадження, аніонного обміну та ультразвукової обробки. Магнітний наноккомпозит $Fe_3O_4@C@Ni,Al$ -ШПГ отримано у результаті двостадійного процесу синтезу: гідротермального методу та золь-гель технології [155].

Вибір методу синтезу ШПГ та композитів на їх основі визначається функціональними властивостями, якими повинні володіти отримані матеріали залежно від їх конкретного застосування.

Протягом останнього часу інтерес до ШПГ посилюється в області застосування їх сорбційних властивостей [99,154-167], зокрема в аналітичних методах розділення [168-177]. Перспективність ШПГ як сорбентів для вилучення екоотоксикантів різної хімічної природи з водних середовищ обумовлена, як показано вище, особливостями їх будови: 1) гнучким міжшаровим простором (високою пористістю – наявністю дуже дрібних мікропор та великих мезопор [113]) та значною величиною питомої поверхні (малий розмір часток кристалів);

- 2) великою кількістю обмінних аніонів між позитивно зарядженими шарами;
- 3) водостійкістю [104, 110].

Аналіз джерел наукової літератури показав, що для вилучення радіонуклідів [154,155,159,162,164,165,178-202] та інших неорганічних екотоксикантів [156,157,163,166,167,203-284] з водних середовищ застосовують ШПГ або нанокompозити на їх основі різного катіонного складу метал-гідроксильних шарів та з різними (неорганічними/органічними) міжшаровими аніонами.

В останні роки зросла зацікавленість сучасних дослідників до вилучення U(VI) вказаними матеріалами [154,155,159,162,164,165,178-202]. Публікацій, присвячених дослідженням щодо застосування ШПГ та їх композитів для сорбції таких радіонуклідів як ^{137}Cs (Cs^+) та ^{90}Sr (Sr^{2+}), які також складно піддаються повному вилученню з водних середовищ, виявилася значно менша кількість [183,185,187,203-208].

Авторами [178] розглянуто вилучення U(VI) сорбентом на основі інтеркальованого L-цистеїном Mg,Al-ШПГ (Mg/Al-ШПГ-Cys), отриманого методом співосадження. Показано, що вилучення вказаного радіонукліду відбувається переважно за рахунок комплексоутворення у міжшаровому просторі – U(VI) зв'язується з функціональними сульфгідрильними, карбоксильними та аміногрупами L-цистеїну. При цьому наявність у досліджуваних розчинах NO_3^- , Cl, ClO_4^- та SO_4^{2-} не знижує ефективність сорбції. Проте в області $\text{pH}=6,0\div 11,0$ CO_3^{2-} -аніони суттєво уповільнюють вилучення U(VI) на зразках Mg/Al-ШПГ-Cys у результаті утворення аніонних ди- та трикарбонатуранільних комплексів.

У роботі [179] досліджено Ca,Mg,Al-ШПГ та їх кальциновані форми (шаруваті подвійні оксиди – ШПО). Адсорбційна здатність отриманих гідротермальним методом Ca,Mg,Al-ШПГ з NO_3^- -аніонами в міжшаровому просторі та їх кальцинованих при різних температурах (200, 300, 400, 500 та 600 °C) форм до U(VI) змінювалась у наступному ряду (нижній індекс – температура кальцинації зразка сорбенту): Ca-Mg-Al-ШПО₅₀₀ (486,8 мг/г) > Ca-Mg-Al-ШПО₆₀₀ (373,4 мг/г) > Ca-Mg-Al-ШПО₄₀₀ (292,5 мг/г) > Ca-Mg-Al-ШПО₃₀₀ (260,0 мг/г) > Ca-Mg-Al-ШПО₂₀₀ (223,5 мг/г) > Ca-Mg-Al-ШПГ (132,5 мг/г), що

обумовлено різним вмістом метал-кисневих зв'язків (Ca–O, Mg–O та Al–O) з підвищенням температури прокалювання та утворенням міцних поверхневих комплексів U(VI) та електростатичною взаємодією. Незважаючи на встановлені високі величини граничної сорбції, спостерігається суттєве зменшення ступеню вилучення U(VI) в умовах $5,0 < \text{pH} < 11,0$ при концентрації CO_3^{2-} -аніонів у водних розчинах $0,01 \div 0,2$ моль/дм³. Це, очевидно, обумовлено домінуванням у водному середовищі при зазначених умовах аніонних ди- та трикарбонатуранільних комплексів, які слабо сорбуються даними сорбентами.

Перспективну сорбційну здатність щодо UO_2^{2+} -іонів продемонстрував Mg,Al-ШПГ, інтеркальований полісульфідами (S_x -ШПГ, де $[\text{S}_x]^{2-}$ – полісульфід-аніон, $x=2, 4$), що обумовлено ковалентною взаємодією UO_2^{2+} -іонів з S^{2-} -лігандами та, відповідно, утворенням у міжшаровому просторі даного сорбенту аніонних комплексів $[\text{UO}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$ та сполук UO_2S_4 [180]. Встановлена гранична величина сорбції для UO_2^{2+} -іонів складає 330,0 мг/г. Однак наведені високі значення $K_d(\text{UO}_2^{2+})$ на вказаних матеріалах, що становлять: $2,9 \cdot 10^2 \div 8,4 \cdot 10^5$ на S_2 -ШПГ (при $\text{pH}=3,5 \div 5,8$) та $2,9 \cdot 10^2 \div 3,4 \cdot 10^6$ см³/г на S_4 -ШПГ (при $\text{pH}=3,5 \div 6,2$), досягаються лише у кислому та нейтральному середовищах впродовж тривалого часу контакту сорбент-розчин – 3 доби. Дані сорбенти було отримано в декілька стадій: синтез вихідного реагенту полісульфіду калію (K_2S_4) з елементів у рідкому аміаку та багатоступінчастий аніонний обмін (карбонатна форма Mg,Al-ШПГ → нітратна форма Mg,Al-ШПГ → S_x -ШПГ). Зауважимо, що використання карбонатної форми Mg,Al-ШПГ, як попередника для отримання Mg,Al-ШПГ з міжшаровими NO_3^- -аніонами, видається сумнівним з огляду на ряд спорідненості аніонів до бруситоподібних шарів, наведеного у роботах [96,112].

Вагомий внесок у ґрунтове дослідження отриманих методами співосадження, кальцинації/реконструкції та аніонного обміну поліфункціональних ШПГ-M(II)- M(III)- A^n (M(II) – Mg(II), Sr(II), Ba(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II); M(III) – Al(III), Nd(III), Fe(III); A^n – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , FeCN_6^{4-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$) та ШПО-Mg-Al для вилучення U(VI) та інших

радіоізотопів – $^{85,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{131}I , ^{60}Co , з водних розчинів різного складу, зокрема технологічних, зробили автори [181-188].

Показано, що при тривалості сорбції 24 год та $V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$ ШПО-Mg-Al та нітратні форми досліджуваних ШПГ неефективні для вилучення U(VI) з нітратних розчинів – $K_d(\text{UO}_2^{2+}) \leq 1 \text{ см}^3/\text{г}$, на відміну від ШПГ з CO_3^{2-} -аніонами в міжшаровому просторі – $K_d(\text{UO}_2^{2+}) > 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ (при $\text{pH}_0=3,11$) [181-183]. Окремо досліджено сорбцію аніонних карбонатних комплексів U(VI) на ШПО-Mg-Al [181,182]. Отримані результати (K_d U(VI) $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ при тривалості сорбції 24 год та $V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$) свідчать про низьку сорбційну здатність даних сорбентів. Також показано, що ШПГ-Mg-Al, інтеркальовані органічними лігандами – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, практично не сорбують U(VI) з водних розчинів: $K_d(\text{U(VI)})$ для ШПГ-Mg-Al- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ близькі до нуля, K_d ШПГ-Mg-Al- $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ складають $120 \text{ см}^3/\text{г}$ (тривалість сорбції 15 хв, $V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$). Mg-Al та нітратні форми досліджуваних ШПГ неефективні для вилучення U(VI) з нітратних розчинів – $K_d(\text{UO}_2^{2+}) \leq 1 \text{ см}^3/\text{г}$, на відміну від ШПГ з CO_3^{2-} -аніонами в міжшаровому просторі – $K_d(\text{UO}_2^{2+}) > 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ (при $\text{pH}_0=3,11$) [181-183].

Вилучення ^{60}Co з водних нітратних розчинів також є обмеженим на ШПГ-Mg-Al-OH – K_d не перевищують $50 \text{ см}^3/\text{г}$ (тривалість сорбції 15 хв, $V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$). Однак ШПГ-Mg-Al- CO_3^{2-} та ШПГ-Mg-Nd- CO_3^{2-} характеризуються більшою сорбційною здатністю щодо ^{60}Co – $K_d = 2 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ [181,184]. Зауважимо, що використання ШПГ-Mg-Nd- CO_3^{2-} для вилучення ^{60}Co з модельного розчину трапних вод АЕС ($\text{pH}=9,0$), до складу якого входять такі компоненти як ЕДТА ($15,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$) та NaNO_3 ($4,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$), виявилось неефективним – ступінь вилучення становить 12,5 % (тривалість сорбції 2 год, $V/m=500 \text{ см}^3/\text{г}$) [184]. Зі збільшенням тривалості контакту сорбент-розчин до 24 год вилучення ^{60}Co практично не відбувається (ступінь вилучення не перевищує 0,5 %), що спричинено, на думку даних авторів, десорбційним впливом наявних у вказаному водному середовищі аніонів ЕДТА.

Показано [181,183,186], що сорбційні матеріали на основі ШПГ-Mg-Al- A^n (A^n – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$) та ШПО-Mg-Al практично не

сорбують ^{137}Cs та $^{85,90}\text{Sr}$, на відміну від U(VI) : при тривалості сорбції 24 год та $V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$ значення K_d не перевищують 3 та $10 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно. Ступінь вилучення ^{90}Y при даних умовах становить 30 %. Як стверджують автори, неефективність ШПГ-Mg-Al з різними міжшаровими аніонами та ШПО-Mg-Al зумовлена низькою здатністю Mg(II) у структурі бруситоподібних шарів до обміну з іншими катіонами. Наявність органічних лігандів – $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ та $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, у міжшаровому просторі ШПГ-Mg-Al також не суттєво підвищує їх сорбційну здатність за рахунок ймовірного утворення комплексних сполук вказаних аніонів з ^{137}Cs та $^{85,90}\text{Sr}$. При цьому $K_d(^{137}\text{Cs})$ становлять лише 1,4 та 1,5 $\text{см}^3/\text{г}$, $K_d(^{85,90}\text{Sr})$ – 120 та 150 $\text{см}^3/\text{г}$. Проте заміна Al(III) на Nd(III) у структурі бруситоподібних шарів покращує ефективність карбонатних форм ШПГ щодо даних радіонуклідів: спостерігається зростання $K_d(^{137}\text{Cs})$ до 25,0 $\text{см}^3/\text{г}$ та більш суттєве підвищення $K_d(^{85,90}\text{Sr})$ – до $4,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$.

Особливу увагу зазначені автори звертають на дезактивацію водних середовищ від ^{137}Cs сорбентами на основі ШПГ різного катіонного складу ($\text{M(II)} - \text{Mg(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{M(III)} - \text{Al(III)}, \text{Fe(III)}$) з міжшаровими гексаціаноферат (II)-іонами [187]. Показано, що заміна катіонів Mg(II) у структурі бруситового шару ШПГ на катіони $\text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$ та Zn(II) сприяє підвищенню селективності вказаних матеріалів щодо даного радіонукліду. При вилученні ^{137}Cs з водних середовищ на сорбентах ШПГ-M(II)-M(III)- Fe(CN)_6 , де $\text{M(II)} - \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{M(III)} - \text{Al}, \text{Fe}$, досягаються значно вищі K_d для ^{137}Cs ($3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$), на відміну від ШПГ-Mg-Al- Fe(CN)_6 та ШПГ-Mg-Fe- Fe(CN)_6 , що, ймовірно, обумовлено формуванням гексаціанофератних комплексів *d*-елементів, яким властива висока спорідненість до зв'язування з Cs^+ .

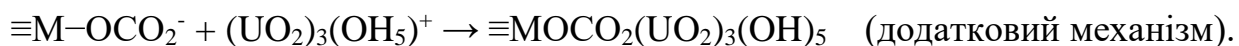
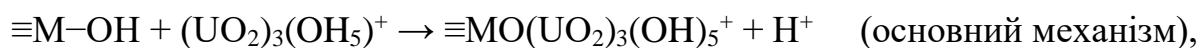
У продовження наведених робіт даними авторами [188] розглянуто можливість застосування ШПГ-Mg-Al, інтеркальованого β -циклодекстрином, (ШПГ-Mg-Al-ЦД) для вилучення U(VI) . Встановлено, що вказані сорбенти, як і вище наведені, не сорбують $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (ступінь вилучення через 24 год контакту твердої та рідкої фаз не перевищував 0,001 %). У той же час показано, що зазначений сорбент дозволяє досить швидко (впродовж 30 та 60 хв) та

ефективно (99,9 %) проводити очищення водних розчинів від ураніл-іонів ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$).

У роботі [189] наведено результати, що свідчать про високу адсорбційну здатність Zn,Al-ШПГ, інтеркальованого аніонами ЕДТА, до U(VI) у порівнянні з карбонатною та термообробленою формами. Зниження сорбційної здатності даного функціоналізованого матеріалу не спостерігається в області домінування аніонних форм U(VI). Це обумовлено утворенням хелатних комплексів U(VI)-ЕДТА у міжшаровому просторі Zn,Al-ШПГ.

Слабку ефективність вилучення U(VI) термообробленою формою Mg,Al-ШПГ при збільшенні концентрації CO_3^{2-} -аніонів від 10 до 50 г/дм³ автори [190] пов'язують зі зростанням значення рН водного розчину та, відповідно, кількістю утворюваних аніонних карбонатних комплексів вказаного радіонукліду. При сорбції катіонних форм U(VI) на зазначеному сорбенті ($\text{pH}_0=5,0$ $V/m=50$ см³/г) гранична величина сорбції становить 70 мг/г.

Проведено порівняльну оцінку ефективності вилучення U(VI) з поверхневих вод (високомінералізовані озера) синтезованими методом співсаджання бінарними – на основі катіонів Mg(II)/Al(III), та потрійні – на основі катіонів Mg(II)/Al(III)+Fe(III), ШПГ з міжшаровими карбонат-аніонами [191]. Підтверджено, що введення до складу бруситоподібних шарів Fe(III) обумовлює розширення міжшарового простору та кращу кристалічність зразків MgAlFe-ШПГ, що обумовлює незначне підвищення сорбційної здатності до U(VI), ніж MgAl-ШПГ. Показано, що максимальні величини сорбції U(VI) на обох сорбентах досягаються при рН=6,0 за рахунок утворення поверхневих комплексів катіонних форм даного радіонукліду, зокрема $(\text{UO}_2)_3(\text{OH}_5)^+$, які є домінуючими при вказаному рН, з гідроксильними групами бруситоподібних шарів та взаємодії з міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами за схемою:



Зменшення сорбційної здатності досліджуваних ШПГ при рН >6,0 дані дослідники пов'язують з електростатичним відштовхуванням аніонних форм

U(VI), що починають переважати у вказаній області рН, та відповідною зміною заряду поверхні обох сорбентів. Іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} не знижують сорбційну здатність вказаних матеріалів, на відміну від Ca^{2+} . Встановлено, що зразок MgAlFe-ШПГ виявляє більшу селективність щодо U(VI) у присутності 5000 мг/дм^3 іонів Ca^{2+} – ступінь вилучення U(VI) складає 90 %, порівняно з MgAl-ШПГ (ступінь вилучення U(VI) 70 %), що пов'язано з його менш розвиненою поверхнею.

Подібний до вище наведеного механізм вилучення U(VI) при застосуванні потрійних карбонатних форм ШПГ на основі Mg,Fe,Al та Ni,Fe,Al, отриманих гідротермальним методом, запропоновано авторами [192]. Сорбція U(VI) з водних розчинів на вказаних сорбентах відбувається переважно за рахунок його взаємодії з поверхневими групами Mg-OH^+ та Ni-OH^+ та міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами. Визначено граничні величини сорбції U(VI) на даних сорбентах при тривалості сорбції 24 год та дозі сорбентів $0,2 \text{ г/дм}^3$ та рН=5,0 та 8,0, що становлять для зразка Mg,FeAl-ШПГ 167,61 (рН=5,0) та 161,39 мг/г (рН=8,0); для Ni,FeAl-ШПГ – 51,6 (рН=5,0) та 61,16 (рН=8,0) мг/г. На думку, авторів приведена сорбційна ємність вказаних матеріалів суттєво залежить від різниці заряду їх поверхні при досліджуваних значеннях рН, адже електростатична взаємодія катіонних та аніонних форм U(VI) з метал-гідроксильними шарами є важливим фактором процесу сорбції.

Інші автори [165] рекомендують для вилучення U(VI) сорбент на основі Fe-Al-ШПГ з інтеркальованими сульфат-аніонами, отриманий методом співосадження з застосуванням ультразвукової обробки. Встановлено, що максимальні величини сорбції даного радіонукліду досягаються при $\text{pH}_0=6,0$ (гранична величина сорбції становить 113,64 мг/г, тривалість сорбції 120 хв), що пов'язано з механізмами сорбції U(VI) (очевидно, у вигляді UO_2^{2+}) на зовнішній поверхні ШПГ та можливим відновленням U(VI) до U(IV) за рахунок Fe(II), що входить до складу метал-гідроксильних шарів. Однак з подальшим підвищенням величини рН $> 6,0 \div 9,0$ вилучення U(VI) поступово зменшується.

Синтез шаруватих нанокмползитів на основі ШПГ та магнетиту [154], вуглецевих нанотрубок, нановолокон та сфер [155,193-195], мезопористого вуглецю [196], оксиду графену [197,198], полімерів (поліпіролу) [199], SiO_2 [200] та інших матриць [159,201,202] обумовлює збільшення концентрації активних сорбційних центрів щодо U(VI) .

Як стверджують автори [154], при $\text{pH}=6,0$ ефективність магнітного Mg,Al-ШПГ з міжшаровими цитрат-аніонами щодо U(VI) у порівнянні з вихідним магнітним Mg,Al-ШПГ з міжшаровими NO_3^- -аніонами є значно вищою за рахунок можливого зв'язування даного радіонукліду з $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ -аніонами та утворенням хелатних комплексів U(VI) -цитрат у міжшаровому просторі. Зауважимо, що при $\text{pH} > 6,0$ сорбційна здатність до U(VI) магнітного Mg,Al-ШПГ з міжшаровими цитрат-аніонами, як і для наведених вище сорбентів, зменшується. Це обумовлено зростанням кількості $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ та інших аніонних форм у водному розчині, що погано сорбуються, та зміною заряду поверхні досліджуваного сорбенту у результаті депротонування функціональних груп даного матеріалу.

У роботах [155,193] досліджено трьохкомпонентний композит на основі магнетиту, ШПГ та вуглецевих нанотрубок – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ni,-Al-ШПГ}$, отриманий багатоступінчастим гідротермальним методом («шар за шаром»), та двохкомпонентний композит на основі ШПГ та вуглецевих нанотрубок – $\text{Ca/Al-ШПГ}@\text{ВНТ}$, синтезований у декілька стадій – співсадженням та гідротермальним методом. Максимальна сорбція U(VI) досягається на даних композитах при $\text{pH}=6,0$ та становить 174,1 мг/г для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ni-Al-ШПГ}$ та 382,89 мг/г для $\text{Ca,Al-ШПГ}@\text{ВНТ}$ за рахунок формування поверхневих комплексів з кисневмісними функціональними групами. Також встановлено, що наявність у досліджуваних розчинах при концентраціях $0,001\div 0,1$ моль/дм³ типових компонентів природних вод, зокрема CO_3^{2-} - та SO_4^{2-} , Mg^{2+} та Ca^{2+} , на відміну від Cl^- , Br^- , ClO_4^- та NO_3^- , Na^+ та K^+ , суттєво знижує сорбційну здатність $\text{Ca,Al-ШПГ}@\text{ВНТ}$. Це пов'язано конкуренцією за адсорбційні центри Mg^{2+} та Ca^{2+} з UO_2^{2+} та з утворенням аніонних форм U(VI) та набуттям заряду поверхні

негативного значення у присутності CO_3^{2-} - та SO_4^{2-} -аніонів, що призводить до електростатичного відштовхування між вказаними формами даного радіонукліду та метал-гідроксильними шарами.

Вказаними авторами [193] також проведено пошукове дослідження застосування сорбенту Ca,Al-ШПГ@ВНТ для вилучення ^{241}Am при $\text{pH}=3,0, 5,0, 8,0$ та показано, що ступінь очищення водних розчинів від даного радіонукліду становить 13 %, 84 %, 92 %, відповідно, та обумовлений взаємодією ^{241}Am з карбоксильними, оксидними та гідроксильними групами металів, що входять до складу вказаного ШПГ.

Висока сорбційна здатність нанокompозиту на основі оксиду графену та Ni,Al-ШПГ до U(VI) спостерігається у вузькій області $\text{pH}=4,0\div 6,0$ та при тривалості сорбції 120 хв [198]. Результати вилучення U(VI) з радіоактивно забрудненого імітату морської води, який містив $25\div 100$ мг/дм^3 даного радіонукліду, показали, що наявність значних концентрацій інших іонів призводить до екранування поверхні вказаного сорбенту та зниження сорбції, оскільки механізм поверхневого комплексоутворення UO_2^{2+} з функціональними групами ($-\text{C}-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) є переважаючим при застосуванні даного шаруватого нанокompозиту.

Композитний сорбент на основі Ni,Al-ШПГ та полімеру рекомендовано для вилучення низьких концентрацій U(VI) ($3\div 30$ мкг/дм^3) з морської води та інших водних середовищ [198]. Встановлено, що при значеннях $\text{pH}=6,0\div 8,0$ сорбційна здатність вказаного матеріалу до U(VI) зменшується порівняно з $\text{pH}\leq 6,0$ (тривалість сорбції 360 хв, доза сорбенту $0,05$ г/дм^3), що, очевидно, пов'язано зі зростанням концентрації аніонних форм даного радіонукліду. Показано, що ступінь вилучення даного радіонукліду з морських вод складає більше 50 %. Однак при цьому тривалість сорбції становить 12 год. Зауважимо, що досліджуваний сорбційний матеріал отримують шляхом проведення складного багатоступінчастого синтезу, який включає гідротермальну стадію. Це є обмежувальним фактором для виробництва значної кількості даного сорбенту для очищення великих об'ємів вод, зокрема морських.

Як видно з табл. 1.7, наведені ШПГ, незалежно від міжшарового аніону та методу синтезу, переважно виявляють високу ефективність щодо U(VI) тільки при значеннях рН водних розчинів рівним 4,0–6,0 – в області існування вказаного радіонукліду у вигляді катіонних форм, що не характерно для природних вод та більшості РРВ, тобто застосування досліджуваних сорбційних матеріалів для вилучення аніонних форм U(VI) практично є не доцільним.

Для вилучення Sr^{2+} (^{90}Sr) з водних середовищ запропоновано ШПГ різного катіонного складу (Li,Al-, Cu,Al-, Zn,Al-, Mg,Al-) та з міжшаровими органічними лігандами – етилендіамінтетраацетат-, триетилентетраамінгексаацетат- (ТТГА), цитрат-, малат- та тартрат-аніонами [203-205]. Крім того, особливу увагу дослідники [206-208] звертають на композитні сорбенти для очищення вод від Cs^+ та Sr^{2+} , зокрема на основі вуглецевих наноматеріалів та капсульованих альгінатом оксиду графену і нітратної форми Mg,Al-ШПГ.

Для сорбції Cs^+ у присутності SeO_4^{2-} з водних розчинів авторами [206] синтезовано золь-гель методом у поєднанні зі співосадженням новий композитний матеріал, що поєднує в собі Mg,Al-ШПГ з міжшаровими NO_3^- -аніонами та геополімер, до складу якого входить SiO_2 , цеолітної структури. Величини сорбції Cs^+ досягають 84,14 мг/г при його вихідній концентрації 100 мг/дм³, рН=8,0 та дозі сорбенту 1 г/дм³. Застосування даного композитного матеріалу забезпечує іонообмінне вилучення вказаного іону металу.

Перевагою композитного вуглецевого сорбенту на основі Mg,Al-ШПГ [207] є збільшена кількість функціональних поверхневих груп, що, відповідно, сприяє інтенсифікації процесів сорбції Sr^{2+} . Характер поглинання даного іону металу обумовлений його взаємодією з $-\text{COO}^-$ -групами даного наноматеріалу. Варто зазначити, що в лужному середовищі (рН \geq 10,0) підвищена сорбційна здатність композитного сорбенту до досліджуваного іону металу спричинена процесами його співосадження з Mg(II) на поверхні матеріалу у вигляді $\text{Mg}\{\text{Sr}\}(\text{OH})_2$.

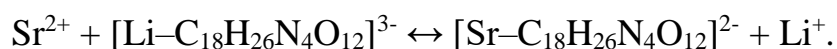
Таблиця 1.7 – Сорбційна здатність ШПГ різного катіонного та аніонного складу до U(VI)

Сорбент	Катіонний склад метал-гідроксильних шарів	Міжшаровий аніон	Метод синтезу	a_{∞} , мг/г	pH	Доза сорбенту (m/V), г/дм ³	Джерело
1	2	3	4	5	6	7	8
Магнітний Mg,Al-ШПГ-цитрат	Mg, Al	$C_6H_5O_7^{3-}$	Співосадження, ультразвук, аніонний обмін	180,0	6,0	0,1	[154]
Fe,Al-ШПГ	Fe(II), Al	SO_4^{2-}	Співосадження, ультразвук	113,64	6,0	1,0	[165]
Mg,Al-ШПГ-Cys	Mg, Al	L-цистеїн	Співосадження	211,58	5,0	0,1	[178]
CaMg,Al-ШПО ₅₀₀	Ca, Mg, Al	-	Гідротермальний, кальцинація	486,8	5,0	0,1	[179]
CaMg,Al-ШПГ	Ca, Mg, Al	NO_3^-	Гідротермальний	132,5	5,0	0,1	[179]
S _x -ШПГ	Mg, Al	$[S_x]^{2-}$	Синтез в рідкому аміаку, багатоступінчастий аніонний обмін	330,0	5,0	0,1	[180]
Mg ₄ Al ₂ O ₇	Mg, Al	-	Кальцинація	70	5,0	0,2	[190]

1	2	3	4	5	6	7	8
Mg,Al-ШПГ	Mg, Al	CO ₃ ²⁻	Співосадження	243,9	6,0	0,01	[191]
Mg,AlFe-ШПГ	Mg, Al, Fe(III)	CO ₃ ²⁻	Співосадження	263,16	6,0	0,01	[191]
Mg,FeAl-ШПГ	Mg, Fe(II), Al	CO ₃ ²⁻	Гідротермальний	167,61 161,39	5,0 8,0	0,2	[192]
Ni,FeAl-ШПГ	Ni, Fe(II), Al	CO ₃ ²⁻	Гідротермальний	51,6 61,16	5,0 8,0	0,2	[192]
Fe ₃ O ₄ @C@Ni,Al-ШПГ	Ni, Al	NO ₃ ⁻	Гідротермальний, багатоступінчастий синтез	174,1	6,0	0,05	[155]
Ca,Al-ШПГ@ВНТ	Ca, Al	NO ₃ ⁻	Співосадження, гідротермальний	382,89	6,0	1,0	[193]
ГО/ШПГ	Ni, Al	NO ₃ ⁻	Гідротермальний, ультразвук, багатоступінчастий синтез	277,8	4,0	0,05	[198]
Ni,Al-ШПГ/PPy	Ni, Al	NO ₃ ⁻	Багатоступінчастий синтез	373,1	6,0	0,05	[199]

Встановлено, що величини граничної адсорбції Sr^{2+} на композитному матеріалі значно вищі (38,9 мг/г, що відповідає 0,444 ммоль/г, при дозі сорбенту 0,2 г/дм³), порівняно з вихідною нітратною формою Mg,Al-ШПГ (0,35 мг/г (0,004 ммоль/г) при дозі сорбенту 1 г/дм³).

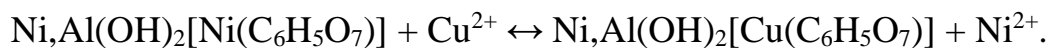
Основним механізмом сорбції Sr^{2+} на ШПГ, інтеркальованих комплексонами, є хелатоутворення у міжшаровому просторі. Так, авторами [205] встановлено, що вихідні нітратні форми досліджуваних сорбентів, як і Zn,Al-ШПГ з міжшаровими ТТГА-аніонами, практично не вилучають Sr^{2+} з водних розчинів, на відміну від Li,Al-ШПГ, інтеркальованого вказаними лігандами, ефективність якого обумовлена зв'язуванням даного іону металу в комплексні сполуки за схемою:



Сорбційна здатність зразку Zn,Al-ШПГ, інтеркальованого ТТГА-аніонами, виражена значно слабше, що спричинено обмеженою можливістю Sr^{2+} (за рахунок нижчого значення міцності комплексів) до витіснення Zn^{2+} з комплексу, подібного до утворюваного Li^{+} у міжшаровому просторі. Зауважимо, що авторами величина граничної адсорбції визначена при тривалості контакту сорбент-розчин 7 днів та дозі сорбенту 0,5 г/дм³ та становить 0,5 ммоль/дм³.

Для виявлення поліфункціональних властивостей у вище наведених сорбентів з міжшаровими органічними аніонами автори [209-211] досліджували також їх сорбційну здатність щодо іонів важких металів – Cu(II) та Cd(II). Показано, що отримані методом співосадження Mg,Al-ШПГ, інтеркальовані цитрат-, малат- та тартрат-аніонами, є більш ефективними (при pH=5,0) для вилучення Cu(II), порівняно з Cd(II) [209,210]. На підставі результатів кінетики сорбції даних іонів металів встановлено, що хімічна природа утворюваних комплексних сполук суттєво впливає на швидкість сорбції [210].

Встановлено, що цитратна форма Ni,Al-ШПГ виявляє більшу сорбційну здатність до Cu(II), ніж отримані подібні шаруваті сорбенти з іншими інтеркальованими органічними та карбонат-аніонами [211], що обумовлено формуванням цитратного комплексу міді (II) [211]:



Сорбційна здатність розглянутих матеріалів залежить від типу та стійкості утворюваного в міжшаровому просторі хелатного комплексу іону металу, який вилучається [209-211].

Поряд з наведеними вище сорбентами отримано та досліджено сорбційні властивості Mg,Al-, Zn,Al-, Ca,Al-, Co,Mo-, Fe,Mg,Al-, Mn,Mg,Fe-, Mg,Zn,Fe-ШПГ з наступними міжшаровими лігандами: карбонат- [98,211,212-214], нітрат- [98,213], хлорид- [166,215-217], етилендіамінтетраацетат- [218-221], диетилентриамінпентаацетат-аніон (ДТПА) [222,223], аніони мезо-2,3-дитіобурштинової кислоти [222], гумати [224], фенілаланін, тирозин та серин [225], аргінін та лізин [226], лігнін сульфонат [227], глутамат [228] та полісульфід [98,213,229], а також кальциновані [167,230] та композитні матеріали на основі хітозану [231], магнетиту [232,233], вуглецевих наноструктур [233,234] та інших компонентів [235] щодо катіонних форм неорганічних екотоксикантів, зокрема Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I), Hg(II).

Раніше показано [180] можливість очищення водних середовищ від U(VI) Mg,Al-ШПГ, інтеркальованим полісульфідами. Даними авторами [213] також проведено систематичне дослідження застосування вказаного сорбенту і для інших важких металів. Встановлено ряд селективності вилучення іонів важких металів з індивідуальних водних розчинів при рН~3,0, дозі сорбенту ~0,12 г/дм³ та тривалості сорбції 3 год: Ni(II),Co(II) << Zn(II), Cd(II) << Cu(II), Pb(II) << Hg(II), Ag(I). Найвищі значення коефіцієнтів розподілу при сорбції іонів важких металів з мультикомпонентних розчинів та дозі сорбенту 0,007÷0,12 г/дм³ досягаються для Hg(II) – 3,3·10⁵÷1,1·10⁷ см³/г, а також для Ag(I) та Cu(II) – 4,1·10⁵÷9,8·10⁶ та 3,8·10³÷9,5·10⁶ см³/г, відповідно. Крім того, зі збільшенням кількості сорбенту спостерігається стрімке зростання K_d для Cd(II) – від 788 до 6,9·10⁶ см³/г. Механізм вилучення іонів важких металів Mg,Al-ШПГ, інтеркальованим полісульфідами, переважно обумовлений взаємодією M-S у міжшаровому просторі вказаного матеріалу, що підтверджено методами ІЧ-спектроскопії.

Розвиваючи вище наведені дослідження, авторами [229] запропоновано включення тіомолібдат-аніонів – MoS_4^{2-} , шляхом аніонообмінної реакції у вихідні нітратні форми Mg,Al-ШПГ, що спричиняє розширення базальної відстані даних шаруватих матеріалів (від 0,89 до 1,07 нм). Це підвищує сорбційну здатність отриманих вказаним чином сорбентів. Встановлено, що Mg,Al-ШПГ з міжшаровими MoS_4^{2-} -аніонами виявляє високу селективність до Hg(II) (вилучає з водних розчинів до 99,7 % впродовж 30 хв). На основі отриманих результатів визначено ряд селективності вилучення іонів важких металів з мультикомпонентних водних розчинів: $\text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < < \text{Pb(II)} < < \text{Cu(II)}, \text{Hg(II)}, \text{Ag(I)}$.

Проблемі очищення водних середовищ від катіонних форм неорганічних екотоксикантів сорбентами на основі ШПГ присвячено ґрунтовні дослідження авторів [163,235]. У даних оглядах докладно описано механізми сорбції катіонів металів на ШПГ і гібридних наноматеріалах на їх основі (зокрема, композитах з магнетитом) та наведено фактори впливу (рН, температура, доза сорбенту та іонна сила). На підставі проаналізованих авторами результатів стверджується, що основними механізмами сорбції є осадження/співосадження, поверхнева адсорбція та комплексоутворення (хелатування).

ШПГ, зважаючи на свої унікальні аніонообмінні властивості, знайшли широке застосування в сорбційному очищенні водних середовищ від аніонних форм екотоксикантів [112,115-117,123,124,236]. У роботах [106,119,121-123,152,166,237-284] узагальнено дослідження вилучення хромат- та фосфат-аніонів з водних середовищ ШПГ та композитними матеріалами на їх основі різного катіонного складу (Mg,Al, Zn,Al, Ni,Al, Co,Al-, Li,Al, Zn,Cr) та мольного співвідношення M(II)/M(III), отриманих методами співосадження, кальцинації, гідротермальним, уратним та механохімічним синтезом, золь-гель технології, а також комбінуванням цих способів. Показано, що сорбційна здатність ШПГ щодо аніонів суттєво залежить від мольного співвідношення та хімічної природи катіонів метал-гідроксильних шарів та інтеркальованих аніонів, а також методу отримання сорбентів.

Більшість авторів [119,121-123,237-247] досліджували сорбційні властивості кальцинованих форм ШПГ, адже реконструкція (відновлення) їх структури та можливість аніонного обміну є основними передумовами для ефективного вилучення аніонних форм екотоксикантів. Так, у роботі [238] наведено результати вилучення хромат-аніонів з водних розчинів карбонатними, отриманими методом співосадження, та кальцинованими при 500 °С Mg,Al-ШПГ. Встановлено, що у зв'язку з міцною електростатичною взаємодією CO_3^{2-} -аніонів з метал-гідроксильними шарами карбонатної форми Mg,Al-ШПГ аніонний обмін вихідних аніонів на хромат-аніони у міжшаровому просторі практично не відбувається. Це обумовлює меншу сорбційну здатність матеріалу з міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами порівняно з кальцинованим: максимальні величини сорбції хромат-аніонів при дозі сорбентів 2 г/дм³ та тривалості контакту сорбент-розчин 1 год становить 128 мг/г та 16,3 мг/г, відповідно.

Як альтернативу традиційним сорбентам при очищенні побутових стічних вод, авторами [264] запропоновано Mg,Fe-ШПГ з міжшаровими Cl-аніонами, отримані методом співосадження, та їх кальциновані при 450 °С впродовж 2 год форми. Найбільш ефективно вилучення фосфат-аніонів спостерігається в області рН=3,0÷7,5. При подальшому збільшенні рН $\geq 8,0$ сорбція даних аніонів суттєво зменшується, що пов'язано з конкуруючим впливом зростаючої концентрації OH^- -іонів, оскільки вилучення вказаних аніонів відбувається за рахунок іонного обміну, зокрема з хлорид-аніонами. Крім того, ймовірним є вилучення зазначених аніонів у результаті поверхневого комплексоутворення. Встановлено, що при застосуванні для очищення водних середовищ хлоридної та кальцинованої форм Mg,Fe-ШПГ досягається зменшення концентрації фосфат-аніонів з 10 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³ впродовж 2 та 3 год, відповідно.

Проведено дослідження [166] сорбції катіонних та аніонних форм неорганічних екотоксикантів матеріалом на основі Ca,Al-ШПГ зі співвідношенням $[\text{Ca(II)}]/[\text{Al(III)}]$ від 2:1 до 6:1 та міжшаровими Cl-аніонами, синтезованого методом співосадження. Встановлено, що найвища сорбційна здатність щодо Cu(II), Ni(II), Zn(II), а також хромат- та фосфат-іонів з водних

розчинів властива Ca,Al-ШПГ зі співвідношенням $[Ca(II)]/[Al(III)]$, рівним 4:1. Встановлено, що при дозі сорбенту 1 г/дм^3 , вихідній концентрації іонів важких металів 200 мг/дм^3 та $pH_0=3,0$ ($pH_p \approx 7,0$) досягається ступінь очищення водного розчину від Cu(II) 90 %, Zn(II) та Ni(II) – 50 %. Ефективність вказаного сорбційного матеріалу зменшується в ряду $Cu(II) \gg Zn(II) \approx Ni(II)$ та корелює з величинами констант утворення їх гідросокомплексів. Як стверджують дані автори, вилучення досліджуваних катіонних форм екотоксикантів обумовлено ізоморфним заміщенням Ca(II) у структурі метал-гідроксильних шарів та відповідним утворенням нових структур Cu,Al-, Zn,Al- та Ni,Al-ШПГ. У присутності вказаних іонів важких металів величини сорбції хромат-аніонів навіть суттєво збільшуються: при наявності Cu(II) у водному розчині становлять $2,30 \text{ ммоль/г}$, Ni(II) – $2,17 \text{ ммоль/г}$, Zn(II) – $1,98 \text{ ммоль/г}$, за відсутності вказаних екотоксикантів – $0,54 \text{ ммоль/г}$. Сорбція вказаних аніонів відбувається за рахунок їх включення у міжшаровий простір ШПГ, що містять Cu(II), Zn(II) та Ni(II). Для фосфат-аніонів у присутності Zn(II) та Ni(II) переважаючим механізмом вилучення є осадження у вигляді сполук $Zn_3(PO_4)_2$ та $Ni_3(PO_4)_2$, а при одночасному вмісті Cu(II) – аніонний обмін у міжшаровому просторі сформованого Cu,Al-ШПГ.

Однією з економічно та екологічно прийнятних стратегій подальшої утилізації відпрацьованих фосфатвмісних ШПГ є використання їх як потенційних фосфатних добрив у сільському господарстві [264,280-284]. Шарувата структура даних матеріалів забезпечує можливість контрольованого та цілеспрямованого вивільнення фосфору – біогенного елементу, в ґрунтах [280,283]. Так, проведена авторами [283] порівняльна агрономічна ефективність фосфорвмісних Mg,Al-ШПГ з найбільш поширеними видами добрив даного типу – моноамонійфосфатом та струвітом, показала, що для гранульованих Mg,Al-ШПГ та струвіту характерним є більш повільне вивільнення фосфору в ґрунт, ніж для порошкоподібних їх форм та моноамонійфосфату. Крім того, встановлено, що у кислих ґрунтах збільшення біодоступності фосфору з порошкоподібних Mg,Al-

ШПГ обумовлено здатністю вказаного матеріалу до часткового розчинення та відповідного вивільнення складових елементів у вказане природне середовище.

1.3.2. Матеріали на основі гексаціанофератів металів у сорбційних методах водоочищення

Впродовж тривалого часу велику зацікавленість дослідників для очищення водних середовищ, особливо РРВ, викликають неорганічні матеріали каналної (цеолітоподібної) структури на основі сполук важкорозчинних солей полівалентних металів – змішаних гексаціанофератів лужних та перехідних металів (розчинність $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) з загальною формулою $M(II)_2[Fe(CN)_6]$, $M(I)_2M(II)[Fe(CN)_6]$, $M(I)_{2m}M(II)_{1-m}[X(II)Fe(CN)_6]_2$ або $M(I)_2M(II)[Fe(CN)_6]$, де $M(I)$ та $M(II)$, $X(II)$ – іони одно- та двохвалентних (або полівалентних) металів, зокрема катіони UO_2^{2+} та TiO^{2+} , коефіцієнт m має значення $0 \div 1$ [47,69,70,89,285-317]. Іони $M(I)$ та $M(II)$ розташовується у вільному просторі структурної ґратки гексаціанофератів та є обмінними катіонами, $X(II)$ та $Fe(III)$ зв'язані з CN-групами [287].

Гексаціаноферати металів характеризуються значною іонообмінною ємністю та високими селективними властивостями [285]. Термічна стабільність таких матеріалів знаходиться на рівні органічних смол, а за деякими показниками іонообмінної здатності гексаціаноферати навіть їх перевершують. Зауважимо, що у переважній більшості гексаціаноферати металів стійкі у кислому середовищі та при цьому зберігають достатньо високі сорбційні властивості, на відміну від лужного середовища.

Методи вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів базуються на вибірковій здатності гексаціанофератів полівалентних металів захоплювати з водних розчинів іони лужних та важких металів [285,287]. Головним чином такі сорбційні матеріали використовують для розділення, виділення, концентрування радіонуклідів, у першу чергу – мікрокількостей радіоіотопів Cs, оскільки з усіх лужних металів Cs^+ властива максимальна схильність до включення у гексаціанофератну ґратку шляхом легкого часткового

витіснення іонів важких металів з простого гексаціаноферату, а також K^+ та Na^+ з їх змішаних солей [47,285,287,288]. При цьому Cs^+ може сорбуватися як при безпосередньому осадженні гексаціанофератів металів у розчині, так і вже на їх сформованих осадах.

Складові елементи та особливості структури (діаметр каналів кристалічної ґратки) гексаціанофератів металів обумовлюють досить специфічні механізми поглинання радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних розчинів, зокрема поряд з іоннообмінним характером вилучення може мати місце молекулярна сорбція [47,285,289].

Детально склад та властивості твердої фази гексаціанофератів розглянуто в роботах [285-287]. Автори [285] стверджують, що нерозчинні гексаціаноферати є неорганічними прототипами іоннообмінних смол, оскільки реакції обміну катіонів зовнішньої сфери гексаціанофератів протікають у твердій фазі без переходу іонів $[Fe(CN)_6]^{4-}$ у розчин, а також багатоядерність структури змішаних гексаціанофератів забезпечує еквівалентність їх дії високомолекулярним іоннообмінним смолам.

Іоннообмінна здатність гексаціанофератів металів суттєво залежить від природи іонів металів, умов отримання матеріалу (у першу чергу, співвідношення реагентів, порядку їх змішування, кислотності середовища) та подальшої обробки отриманих осадів [285-287]. Синтез гексаціанофератів металів складається з декількох простих етапів: змішування розчинів солей важких металів та гексаціанофератів лужних металів, фільтрування отриманого осаду, промивання, висушування та подрібнення до необхідної фракції [285,287]. Однак умови отримання осаду гексаціанофератів металів та їх подальша обробка мають визначальне значення внаслідок схильності важкорозчинних гексаціанофератів до утворення у воді колоїдних розчинів. Висока здатність гексаціанофератів металів до легкої пептизації, спричинена адсорбцією високозарядних гексаціаноферат-аніонів на поверхні часток осаду, що надає їм негативний заряд, який перешкоджає подальшому злипанню часток, лімітує їх практичне застосування у якості сорбентів у процесах дезактивації та очищення значних об'ємів водних

середовищ [47,285]. Чутливість вказаних матеріалів власне до умов отримання не завжди дозволяє досягнути доброї відтворюваності властивостей отриманих малорозчинних осадів та є їх основним недоліком [47,291]. Тому створення композиційних матеріалів шляхом фіксації гексаціанофератів металів на матричних носіях різної природи (вермикуліті [298], трепелі [299], цеоліті [300], іонообмінних смолах [301-306], поліметилметакрилаті [307], латексі [308], діоксиді титану [309], ШПГ [187], магнетиті [310-317], целюлозних [318,319], бавовняних [320] та полімерних волокнах [321,322], силікагелі [323-325], мезопористому кремнії [326] та ін.) підвищує їх технологічність, надає більшу механічну міцність та покращує сорбційні властивості [285]. Однак отримання композитних матеріалів відбувається переважно шляхом багатоступінчастого синтезу та потребує додаткових витрат і специфічних реагентів.

У роботі [309] в якості твердого матричного носія для іммобілізації гексаціаноферату нікелю-калію застосовано промисловий гідратований діоксид титану. Отриманий у результаті термічного та поверхнево хімічного модифікування композиційний сорбент містив фази важкорозчинних сполук – $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, $K_2(TiO)[Fe(CN)_6]$ та молекулярно-сорбований $K_4Fe(CN)_6$. Досліджуваний сорбційний матеріал запропоновано для дезактивації радіоактивно забруднених водних середовищ від ^{90}Sr , ^{137}Cs , $U(VI)$ та $Th(IV)$. Показано, що вилучення радіонуклідів відбувається переважно за рахунок осадження змішаних гексаціанофератів металів у поровому просторі композиційного сорбенту. Зауважимо, що сорбційна здатність вказаного композитного матеріалу щодо ^{137}Cs та ^{90}Sr суттєво зменшується при значних концентраціях конкуруючих іонів. При концентрації $\geq 0,01$ моль/дм³ NH_4^+ , який має близькі розміри іонного радіусу до Cs^+ , пригнічує сорбцію ^{137}Cs , оскільки характерним є їх спільне поглинання у результаті утворення змішаних гексаціанофератів. Іони Ca^{2+} при концентрації ≥ 2 г/дм³ інгібують вилучення ^{90}Sr . Крім того, на селективність ^{90}Sr на фоні Ca^{2+} впливає рН водного середовища: при рН = 5,0÷6,0 сорбція вказаного радіонукліду відбувається селективно, а при рН =

7,0÷8,0 характерним є поглинання Ca^{2+} . У сильно лужному середовищі композитний гексаціанофератний сорбент нестійкий.

Окреме місце в якості сорбентів радіонуклідів займають матеріали на основі берлінської лазури (малорозчинного осаду гексаціанофератів заліза (III) синього кольору) – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [285,310-312,320,327-331]. Запропоновано [328] застосування берлінської лазури в гранульованій формі для очищення питних вод у динамічному режимі від мікрокількостей радіоізоотопів Cs. Стверджується, що максимальна сорбція Cs^+ досягається при $\text{pH} = 7,0$ та не залежить суттєво від наявності ($100\div 200$ мкг/дм³) конкуруючих іонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ та Na^+) та NaOCl . Ступінь очищення водного середовища від Cs^+ становить 99,9 % при $\text{pH} = 7,5$ та початковій його концентрації 30 мкг/дм³.

Сорбентам з магнітними властивостями на основі гексаціанофератів властиві висока селективність до радіонуклідів, що вилучаються, та покращені технологічні параметри за рахунок можливості автоматизації процесів водоочищення. Тому такі сорбційні матеріали все частіше застосовують для очищення водних середовищ від радіонуклідів [310-317].

Відомо [311] про отримання магнітного композитного сорбенту на основі берлінської лазури, який ефективно вилучає радіоізотопи Cs ($> 99,7\%$). Наночастки магнетиту синтезовано гідротермальним способом, функціоналізацію магнетиту сполуками $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (у надлишку) проводили в сильно кислому середовищі ($\text{pH} \approx 2,0$). Завдяки магнітним властивостям вказаний композитний сорбент можна швидко відокремлювати від рідкої фази шляхом застосування зовнішнього магнітного поля. При дозі сорбенту 0,01 г/дм³, тривалості контакту сорбент-розчин 6 год та концентрації 3000 мг/дм³ таких конкуруючих іонів як K^+ , Na^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} досягаються наступні K_d для ^{137}Cs , см³/г: 239, 166, 2334 та 2489, відповідно. Низькі значення K_d для ^{137}Cs в присутності K^+ порівняно з іншими іонами металів обумовлені близькістю розмірів радіусів їх гідратованих іонів (Cs^+ – 3,25 Å, K^+ – 3,3 Å, Na^+ – 3,6 Å, Ca^{2+} – 4,1 Å, Mg^{2+} – 4,25 Å).

Подібний сорбційний матеріал, що поєднує у собі магнетит та берлінську лазуру, запропоновано авторами [312]. Встановлено, що на процес вилучення Cs^+

суттєво впливає рН водного середовища. Виявлено негативний ефект лужного середовища на стійкість сорбенту у результаті руйнування зв'язків Fe–CN–Fe. Максимальна сорбційна здатність до Cs⁺ (280 мг/г) для вказаного композиційного матеріалу спостерігається при рН = 7,0, початковій концентрації вказаного іону металу 50 ммоль/дм³, дозі сорбенту 0,02 г/дм³ та тривалості сорбції 24 год.

У роботі [316] досліджено магнітний нанокристалічний гексаціаноферат калію-цинку (Fe₃O₄@K₂ZnFe(CN)₆) зі структурою «ядро-оболонка») та аналогічні матеріали, іммобілізовані на полімерному нанокompозиті (поліакрилонітрилі) шляхом багатоступінчастого синтезу, зі структурою «ядро-оболонка» – [Fe₃O₄@K₂ZnFe(CN)₆]-ПАН, та при співвідношенні твердих фаз 1:1 – [Fe₃O₄+K₂ZnFe(CN)₆]-ПАН. Порівняння ефективності зразків сорбентів щодо Cs(I) у діапазоні рН = 1,0 ÷ 11,0 показало, що найбільші *K_d* досягаються на магнітних матеріалах зі структурою «ядро-оболонка»: [Fe₃O₄@K₂ZnFe(CN)₆]-ПАН – ~ (1,5÷2)·10³ см³/г, Fe₃O₄@K₂ZnFe(CN)₆ – ~ (4,8÷6,8)·10³ см³/г. На підставі результатів, отриманих методом ІЧ-спектроскопії, визначено, що основним механізмом вилучення Cs⁺ є іонний обмін з K⁺. Це обумовлює формування сполук типу Cs₂ZnFe(CN)₆. Проведено дослідження поліфункціональних властивостей сорбентів Fe₃O₄@K₂ZnFe(CN)₆ та [Fe₃O₄+K₂ZnFe(CN)₆]-ПАН при їх дозі 10 г/дм³ та тривалості сорбції 3 год щодо вилучення ¹³⁴Cs, ⁶⁰Co та ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu з реальних низькоактивних РРВ (рН = 8,01). Встановлено, що вказані композитні сорбенти виявляють різну селективність щодо наведених радіоізотопів. Магнітний гексаціаноферат калію-цинку є більш ефективним (ступінь вилучення ¹³⁴Cs становить 99 %, ⁶⁰Co – ~ 28 %, ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu – ~ 45 %) порівняно з його полімерним нанокompозитом (¹³⁴Cs становить 78 %, ⁶⁰Co – ~ 15 %, ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu – ~ 25 %).

Як бачимо, питання використання матеріалів на основі гексаціанофератів металів та ШПГ, а також їх композитів для очищення значних об'ємів мультикомпонентних водних середовищ, зокрема РРВ, від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів залишається невирішеним та потребує подальших досліджень у напрямку пошуку нових екологічно безпечних, економічно доцільних та технологічно доступних методів

отримання та раціональних умов застосування таких сорбентів, покращення їх поліфункціональних властивостей з урахуванням розширених уявлень про механізми сорбційного вилучення.

Висновки до розділу 1

Розглянуто сучасні аспекти радіаційного та хімічного забруднення водних середовищ. Показано, що внаслідок антропогенної та техногенної діяльності наявним є високий рівень екологічного напруження гідросфери для регіонів, суміжних з АЕС та ТЕС, урановидобувними та переробними і ін. хімічними підприємствами, зоною відчуження Чорнобильської АЕС. Наведено основні переваги сорбційного методу очищення водних середовищ як найбільш універсального та доступного.

Показано, що проведення цілеспрямованого синтезу високоефективних та селективних сорбентів для очищення водних середовищ від радіонуклідів і інших неорганічних екотоксикантів, враховуючи основні положення гіпотези аналогій Кузнєцова В.І., дозволяє спрогнозувати ефективність сорбенту на підставі взаємного впливу утворених в процесі синтезу або введених в структуру сорбенту функціональних атомних угруповань та елемента, який потребує вилучення з водного середовища.

Проведений критичний аналіз джерел наукової літератури свідчить про те, що на сьогодні особливо перспективним для очищення (доочищення) водних середовищ, зокрема РРВ, від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів є використання поліфункціональних сорбційних матеріалів шаруватої та каналної структури – ШПГ та гексаціанофератів перехідних металів та композитів на їх основі, яким властива висока селективність. Крім того, завдяки особливостям будови для вказаних матеріалів властивою є можливість утилізації відпрацьованих після вилучення неорганічних екотоксикантів сорбентів у вигляді добрив (при вилученні біоактивних елементів) або у вигляді вторинної сировини для промисловості будівельних і інших матеріалів (при вилученні важких і кольорових металів), а після вилучення радіонуклідів – переробки шляхом

термічної обробки у вигляді продуктів безпечного захоронення, що мінімізує кількість відходів та підвищує рівень екологічної безпеки довкілля.

Показано, що переважна більшість авторів наукових джерел отримували вказані матеріали складними методами синтезу у декілька стадій (≥ 3), які не завжди піддаються відтворенню та потребують додаткових витрат реагентів, а також специфічних умов проведення синтезу, що лімітує їх широке застосування у процесах очищення/доочищення значних об'ємів водних середовищ. Крім того, встановлено, що дослідженню поліфункціональності вказаних сорбційних матеріалів щодо вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екоотоксикантів катіонної та аніонної природи присвячена незначна кількість робіт.

Тому актуальним залишається підвищення селективності ШПГ та гексаціанофератів перехідних металів та композитів на їх основі з метою отримання спеціальних універсальних сорбентів для вилучення широкого спектру різних форм екоотоксикантів, що досягається шляхом зміни умов їх синтезу, термічної обробки, модифікації поверхні та інтеркаляції різними органічними та неорганічними міжшаровими комплексотвірними аніонами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Кулиш Е.А. Стратегические минеральные ресурсы Украины для ядерной энергетики / Е.А. Кулиш, И.П. Комов, В.Г. Яценко [и др.] – К.: Логос, 2010. – 285 с.
2. Simultaneous removal of U(VI) and humic acid on defective TiO_{2-x} investigated by batch and spectroscopy techniques / S. Song, S. Huang, R. Zhang [et al.] // Chem. Eng. J. – 2017. – Vol. 325. – P. 576–587.
3. Пристер Б.С. Проблемы безопасности атомной энергетики. Уроки Чернобыля / Б.С. Пристер, А.А. Ключников, В.М. Шестопалов, В.П. Кухарь. – Чернобыль (Киев. обл.) : Ин-т проблем безопасности АЭС, 2013. – 200 с.
4. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р «Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2035 р. «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність»: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/605-2017-%D1%80/paran2#n2>.
5. Головні чинники забруднення ураном поверхневих та колодязних вод при розробці уранових родовищ Новокостянтинівського рудного поля / В.Г. Верховцев, М.П. Семенюк, О.В. Вайло [и др.] // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2018. – Вип. 28. – С. 22–33.
6. Суцук К.Г. Металогенія уранових рудних районів в осадовому чохлі Українського щита / К.Г. Суцук, В.Г. Верховцев // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2017. Вип. 27. – С. 50–74.
7. Еколого-хімічні проблеми уранової промисловості та шляхи їх вирішення / Б.Ю. Корнілович, В.М. Павленко, Ю.Й. Кошек, М.І. Вайерман // «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Мат-ли VI Міжнар. науково-практич. конф. – Харків, 2010. – Том 1. – С. 171-176.
8. Кузьменко М.І. Радіонуклідна аномалія / М.І. Кузьменко. – К.: Видавничий дім «Академперіодика», 2013. – 394 с.

9. Зміни радіогідроекологічних умов під впливом установа «Арки» над об'єктом «Укриття» Чорнобильської АЕС) / М.І. Панасюк, Н.Б. Сосонна, І.О. Коваленко [и др.] // Ядерна енергетика та довкілля. – 2019. – № 3. – С. 82 – 89.

10. Experimental investigation and modeling of uranium (VI) transport under variable chemical conditions / M. Kohler, G.P. Curtis, D.B. Kent, J.A. Davis // Water Resour. Res. – 1996. – Vol. 32, N 12. – P. 3539–3551.

11. Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits / D. Langmuir // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1978. – Vol. 42. – P. 547–569.

12. Пшинко Г.М. Сорбційні матеріали для очищення водних середовищ від урану (VI) / Г.М. Пшинко, Л.М. Пузирна, Б.П. Яцик // Ядерна енергетика та довкілля. – 2016. – № 1. – С. 65–71.

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

14. Пшинко Г.М. Наукові засади прогнозування поведінки радіонуклідів в довкіллі та дезактивації об'єктів природного середовища: Дис... докт. хім. наук: 21.06.01 / Пшинко Галина Миколаївна. – К., 2010. – 312 с.

15. Lieser K.H. Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids / K.H. Lieser // Radiochim. Acta. – 1995. – Vol. 70/71. – С. 355–375.

16. Удалов И.В. Особенности радиационного риска на территории Северо-Восточного Донбасса / И.В. Удалов, А.В. Кононенко, А.И. Лурье // Вопросы атомной науки и техники. – 2018. – № 5 (117). – С. 149–153.

17. A Joint Report the Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. Uranium 2018: Resources, Production and Demand: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: https://read.oecd-ilibrary.org/nuclear-energy/uranium-2018_uranium-2018-en#page1.

18. Gupta C.K. Uranium Resource Processing: Secondary Resources / C.K. Gupta, H. Singh – Berlin: Springer-Verlag, 2003. – 522 p.

19. Anderson D.M. Harmful Algal Blooms and Eutrophication Nutrient Sources, Composition, and Consequences / D.M. Anderson, P.M. Glibert, J.M. Burkholder // *Estuaries*. – 2002. – Vol. 25, N 4b. – P. 704–726.

20. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy // *Official Journal of the European Communities*. – 2000. – L 327. – P. 1–72.

21. Technical Report. Guidance document on eutrophication assessment. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009. – 137 p.

22. Важкі метали в об'єктах довкілля Київського мегаполісу / Ред. А.І. Самчука, І.В. Кураєвої. – Київ: Наш формат, 2019. – 164 с.

23. Siegel F.R. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals / F.R. Siegel. – Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2002. – 218 p.

24. Gaetke L.M. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients / L.M. Gaetke, C.K. Chow // *Toxicology*. – 2003. – Vol. 189, N 1–2. – P. 147–163.

25. Barceloux D.G. Cobalt / D.G. Barceloux // *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* – 1999. – Vol. 37, N 2. – P. 201–206.

26. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis / M. Costa, K. Salnikow, S. Cosentino [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 1994. – Vol. 102, N 3. – P. 127–130.

27. Nordberg G.F. Cadmium and health in the 21st century-historical remarks and trends for the future // *Biometals*. – 2004. – Vol. 17, N 5. – P. 485–489.

28. Марініч О.В. Вплив геолого-геохімічних умов хвостосховищ уранопереробної промисловості на міграційну здатність радіонуклідів ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po : Автореф. дис... канд. геол. наук: 21.06.01 / О.В. Марініч. – К., 2015. – 20 с.

29. Замостьян П. Безпека та розвиток Чорнобильських спільнот: ситуаційний аналіз / Замостьян П., Саєнко Ю., Привалов Ю. [та ін.]. – К.: Інститут соціології НАН України, Наш час, 2006. – 130 с.

30. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 433 с.
31. Плющев В.Е. Аналитическая химия рублидия и цезия / В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
32. Полуэктов Н.С. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. – М.: Наука, 1978. – 223 с.
33. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
34. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
35. Собонович Э.В. Геохимия техногенных радионуклидов / Э.В. Собонович, Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко [и др.]. – К.: Наукова думка, 2002. – 333 с.
36. Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste / В. Aguila, D. Banerjee, Z. Nie [et al.] // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – P. 5940–5942.
37. Wetterhahn K.E. Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression / K.E. Wetterhahn, J.W. Hamilton // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 86. – P. 119–129.
38. Cytotoxicity and genotoxicity of hexavalent chromium in human and North Atlantic right whale (*Eubalaena glacialis*) lung cells / T. Li Chen, S.S. Wise, A. Holmes [et al.] // *Comp. Biochem. Physiol. C: Pharmacol. Toxicol.* – 2009. – Vol. 150. – P. 487–494.
39. Nordberg G.F. Cadmium and health in the 21st century-historical remarks and trends for the future / G.F. Nordberg // *Biometals.* – 2004 – Vol. 17, N 5. – P. 485–489.
40. Fosmire G.J. Zinc toxicity / G.J. Fosmire // *Am. J. Clin. Nutr.* – 1990. – Vol. 51, N 2. – P. 225–227.
41. Copper and zinc distribution in the human retina: Relationship to cadmium accumulation, age, and gender / N.K. Wills, V.M. Sadagopa Ramanujam, N. Kalariya [et al.] // *Exp. Eye Res.* – 2008. – Vol. 87, N 2. – P. 80–88.

42. Debelius B. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae / B. Debelius, J.M. Forja, Á.D. Valls, L.M. Lubián // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2009. – Vol. 72, N 5. – P. 1503–1513.

43. Costa M. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis / M. Costa, K. Salnikow, S. Cosentino [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 1994. – Vol. 102, N 3. – P. 127–130.

44. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water / M.F. Bourchard, S. Sauvé, B. Barbeau [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol. 119. – P. 138–143.

45. Li J. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions / J. Li, X.X. Wang, G.X. Zhao [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – Vol. 47. – P. 2322–2356.

46. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization. Geneva, Switzerland, 2011. – 564 p.

47. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щebetковский, А.Г. Трусов – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.

48. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 36 с.

49. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.

50. ДСанПіН 2.2.4-171-2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіційний вісник України. – 2010. – № 51. – С. 99.

51. Норми радіаційної безпеки України: доповнення. Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення (НРБУ/Д-2000) [затверджений Постановою Головного державного санітарного лікаря України від 12.07.2000 № 116]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0116488-00>.

52. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф. И. Павлоцкая. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.

53. Трансурановые элементы в окружающей среде / Под ред. У.С. Хенсона. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 344 с.
54. Титаева И.Я. Ядерная геохимия / И.Я. Титаева. – М.: Изд. МГУ, 1992. – 272 с.
55. Геохімія техногенних радіонуклідів / Під ред. Е.В. Соботовича, Г.М. Бондаренка. – К.: Наукова думка, 2002. – 333 с.
56. Поведение трансплутониевых элементов в окружающей среде / Павлоцкая Ф.И., Поспелов Ю. Н., Мясоедов Б. Ф. [и др.] // Радиохимия. – 1991. – Т.33, №3. – С. 112–119.
57. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС / Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Шатило Н.Н. [и др.] // Радиохимия. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 285–288.
58. Choppin G. R. Humics and Radionuclide Migration / G.R. Choppin // Radiochim. Acta. – 1988. – Vol. 44/45. – P. 23–28.
59. Colloids in Groundwater and their Influence on Migration of Trace Elements and Radionuclides / К.Н. Lieser, A. Ament, R. Hill [et al.] // Radiochim. Acta. – 1990. – Vol. 49, N 2. – P. 83–100.
60. Clearfield A. Inorganic ion exchangers: A technology ripe for development / A. Clearfield // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol. 34, N 8. – P. 2865–2872.
61. Dyer A. Ion-exchange of caesium and strontium on a titanosilicate analogue of the mineral pharmacosiderite / A. Dyer, M. Pillinger, S. Amin // J. Mater. Chem. – 1999. – N 9. – P. 2481–2487.
62. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–63.
63. Thanh L.H.V. Flotation separation of strontium via phosphate precipitation / L.H.V. Thanh, J. C. Liu // Water Sci. Technol. – 2017. – Vol. 75. – P. 2520–2526.
64. Zhang X. Decontamination of radioactive wastewater: state of the art and challenges forward / X. Zhang, P. Gu, Y. Liu // Chemosphere. – 2019. – Vol. 215. – P. 543–553.

65. Treatment of radioactive liquid effluents by reverse osmosis membranes: From lab-scale to pilot-scale / N. Combernoux, L. Schrive, V. Labeed [et al.] // *Water Res.* – 2017. – Vol. 123. – P. 311–320.

66. Ojovan M.I. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. 3rd Edition / M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov. – Elsevier, 2019. – 493 p.

67. Кульский Л.А. *Технология очистки природных вод* / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – К.: Вища шк., 1986. – 352 с.

68. Кульский Л.А. *Теоретическое обоснование технологии очистки воды* / Л.А. Кульский – К.: Наукова думка, 1968. – 127 с.

69. Хоникевич А.А. *Очистка радиоактивно-загрязненных вод* / А.А. Хоникевич – М.: Атомиздат. – 1974. – 312 с.

70. Никифоров А.С. *Обезвреживание жидких радиоактивных отходов* / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 183 с.

71. *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды* / Под ред. В.В. Гончарука. К.: Наукова думка, 2005. – 400 с.

72. Fu F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review / F. Fu, Q. Wang // *J. Environ. Manag.* – 2011. – Vol. 92. – P. 407–418.

73. Dąbrowski A. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method / A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens // *Chemosphere.* – 2004. – Vol. 56. – P. 91–106.

74. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater / M.A. Barakat // *Arabian J. Chem.* – 2011. – Vol. 4. – P. 361–377.

75. Тарасевич Ю.И. *Природные сорбенты в процессах очистки воды* / Ю.И. Тарасевич – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.

76. Porous Fe₂O₃ microcubes derived from metal organic frameworks for efficient elimination of organic pollutants and heavy metal ions / Li X., Liu Y., Zhang C. [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018b. – Vol. 336. – P. 241–252.

77. Abdel Rahman R.O. Liquid radioactive wastes treatment: a review / R.O. Abdel Rahman, H.A. Ibrahim, Y.-T. Hung // *Water.* – 2011. – N 3. – P. 551–565.

78. Rana D. Radioactive decontamination of water by membrane processes – A review / D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 77–92.

79. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.

80. Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі / А.Т. Пилипенко. – К.: «Вища школа», 1972. – 216 с.

81. Мясоедова Г.В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин. – Москва: Наука, 1984. 171 с.

82. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

83. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

84. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

85. Кумок В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.

86. Жаровський Ф.Г. Аналітична хімія / Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький. – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.

87. Перлова Н.О. Сорбція сполук урану з водних розчинів синтетичними іонітами: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11 / Перлова Наталія Олександрівна. – Одеса:, 2017. – 178 с.

88. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water / X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 278. – P. 211–220.

89. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate / H. Zhang, X. Zhao, J. Wei, F. Li // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 275. – P. 262–270.

90. Мальцева Т.В. Анализ возможностей применения эффективных сорбционных материалов для переработки жидких отходов АЭС / Т.В. Мальцева // Вода і водоочисні технології. – 2015. – № 2. – С. 50–61.

91. Сорбционно-коагуляционная очистка жидких радиоактивных отходов от урана и трансурановых элементов / В.В. Стрелко, В.В. Милютин, Т.С. Псарева [и др.] // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2016. – № 26. – С. 96–102.

92. Müller A. Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts / A. Müller, H. Reuter, S. Dilinger // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, N 21. – P. 2328–2361.

93. Goh K.-H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review / K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 1343–1368.

94. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications / F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari // *Catal. Today.* – 1991. – Vol. 11. – P. 173–301.

95. Miyata S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition / S. Miyata // *Clays Clay Miner.* – 1980. – Vol. 28, N 1. – P. 50–56.

96. Handbook of Layered Materials / Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 650 p.

97. Rives V. Layered Double Hydroxides: Present and Future / V. Rives. – New York: Nova Publishers, 2011. – 439 p.

98. Selective removal of heavy metals by hydrotalcites as adsorbents in diverse wastewater: Different intercalated anions with different mechanisms / A. Jawad, L. Peng, Z. Liao [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 211. – P. 1112–1126.

99. Mishra G. Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials / G. Mishra, B. Dash, S. Pandey // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – Vol. 153. – P. 172–186.

100. Prasad C. Magnetic Fe₃O₄ based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites (Fe₃O₄/LDHs): recent review of progress in synthesis, properties

and applications / C. Prasad, H. Tang, W. Liu // *J. Nanostructure Chem.* – 2018. – Vol. 8. – P. 393–412.

101. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation / M. Zubair, M. Daud, G. McKay [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 143 – P. 279–292.

102. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: synthetic methods versus applicability / N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 245. – P. 62–80.

103. Del Hoyo C. Layered double hydroxides and human health: an overview / C. Del Hoyo // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 36. – P. 103–121.

104. Bukhtiyarova M.V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides / M.V. Bukhtiyarova // *J. Solid State Chem.* – 2019. – Vol. 269. – P. 494–506.

105. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives / Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol. 53. – P. 139–150.

106. Green synthesis of expanded graphite/layered double hydroxides nanocomposites and their application in adsorption removal of Cr(VI) from aqueous solution / Z. Hu, L. Cai, J. Liang [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 209. – P. 1216–1227.

107. Handbook of clay science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier, 2006. – 1224 p.

108. Reichle W.T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals / W.T. Reichle // *J. Catalysis.* – 1985. – Vol. 94, N 2. – P. 547–557.

109. Britvin S.N. Structural Diversity of Layered Double Hydroxides / S.N. Britvin // *Minerals as Advanced Materials I.* – 2008. – P. 123–128.

110. Житова Е.С. Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов: дис. ... канд. геол.-минер. наук: 25.00.05 / Житова Елена Сергеевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 289 с.

111. Miyata S. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties. I. The systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ / S. Miyata // *Clays Clay Miner.* – 1975. – Vol. 23. – P. 369–375.
112. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds / S. Miyata // *Clays Clay Miner.* – 1983. – Vol. 31. – P. 305–311.
113. Khan A.I. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications / A.I. Khan, D. O'Hare // *J. Mater.Chem.* – 2002. – Vol. 12. – P. 3191–3198.
114. Vaccari A. Preparation and Catalytic properties of cationic and anionic clays / A. Vaccari // *Catalysis Today.* – 1998. – Vol. 41. – P. 53–71.
115. Sasai R. Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of Mg^{II} and Fe^{III} / R. Sasai, W. Norimatsu, Y. Matsumoto // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 215–216. – P. 311–314.
116. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms / S. Tezuka, R. Chitraker, A. Sonoda [et al.] // *Green Chem.* – 2004. – N 6. – P. 104–109.
117. Lin Y. Metal composition of layered double hydroxides (LDHs) regulating ClO_4^- adsorption to calcined LDHs via the memory effect and hydrogen bonding / Y. Lin, Q. Fang, B. Chen // *J. Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 26. – P. 493–501.
118. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite / J.T. Kloprogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost // *Am. Mineral.* – 2002. – Vol. 87, N 5-6. – P. 623–629.
119. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides / R. Chitraker, S. Tezuka, A. Sonoda [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 290. – P. 45–51.
120. Morimoto K. Complexation reactions of oxyanions on brucite surface / K. Morimoto, T. Sato, T. Yoneda // *J. Clay Sci. Soc. Jpn.* – 2009. – Vol. 48. – P. 9–17.

121. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions / J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 32. – P. 252–260.

122. Lazaridis N.K. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite / N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, N 12. – P. 2875–2882.

123. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites / L. Châtelet, J.Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem // *Colloids Surf., A.* – 1996 – Vol. 111. – P. 167–175.

124. A Review of the Removal of Anions and Oxyanions of the Halogen Elements From Aqueous Solution by Layered Double Hydroxides / F.L. Theiss, S.J. Couperthwaite, G.A. Ayoko, R.L. Frost // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 417. – P. 356–368.

125. Tichit D. Catalysis by hydrotalcites and related materials / D. Tichit, B. Coq // *CATTECH.* – 2003. – Vol. 7, N 6. – P. 206–217.

126. Структура природних і синтетических аніонних глини і їх сорбційна здатність / Э.О. Бутенко, В.С. Кравченко, С.А. Громилов [и др.] // *Вісник Приазовського державного технічного університету.* – 2009. – № 19. – С. 301 – 306.

127. Klopogge J.T. Heating stage Raman and infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite / J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost // *Appl. Clay Sci.* – 2001. – Vol. 18. – P. 37–49.

128. Приходько Р.В. Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних наноконкомпозитів: дис. ... докт. хім. наук: 02.00.11 / Приходько Роман Вікторович. – К.:, 2016. – 352 с.

129. Zümreoglu-Karan B. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials / B. Zümreoglu-Karan, A. Ay // *Chem. Pap.* – 2012. – Vol. 66. – P. 1–10.

130. Nickel–aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation / M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, F. Benito, V. Rives // *J. Solid State Chem.* – 2009. – Vol. 182. – P. 1593–1601.

131. Synthesis of Cd/(Al+Fe) layered double hydroxides and characterization of the calcination products / M.R. Pérez, C. Barriga, J.M. Fernández [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2007. – Vol. 180. – P. 3434–3442.

132. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites / J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8, N 11. – P. 2507–2514.

133. Influence of divalent metal on the decomposition products of hydrotalcite-like ternary systems $M^{II}-Al-Cr$ ($M^{II} = Zn, Cd$) / M.R. Pérez, I. Crespo, M.A. Ulibarri [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 132. – P. 375–386.

134. Ahmed I.S. Synthesis and characterization of $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nano ceramic pigments via a combustion route / I.S. Ahmed, H.A. Dessouki, A.A. Ali // *Polyhedron.* – 2011. – Vol. 30. – P. 584–591.

135. Ni–Al layered double hydroxides as precursors of ceramic pigments, chapter / M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Shopska [et al.] // *Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference.* – 2015. – P. 205–220.

136. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties / T. Sato, H. Fujita, T. Endo [et al.] // *React. Solids.* – 1988. – Vol. 5. – P. 219–228.

137. Wang Q. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets / Q. Wang, D. O'Hare // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 4124–4155.

138. Preparation of layered double hydroxides / J. He, M. Wei, B. Li [et al.] // *Struct. Bond.* – 2005. – Vol. 119. – P.89–119.

139. Бутенко Э.О. Синтез и технология получения анионных адсорбентов / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2010. – Т. 2, № 6 (44). – С.41–47.

140. Chubar N. New inorganic (an)ion exchangers based on Mg-Al hydrous oxides: (alkoxide-free) sol-gel synthesis and characterisation / N. Chubar // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2011. – Vol. 357. – P. 198–209.

141. Xu Z.P. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism / Z.P. Xu, G.Q. Lu // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 1055–1062.

142. Ogawa M. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide–deoxycholate intercalation compounds / M. Ogawa, S. Asai // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 3253–3255.

143. Kulyukhin S. Sorption of U(VI) onto Layered Double Hydroxides and Oxides of Mg and Al, Prepared Using Microwave Radiation / S. Kulyukhin, I. Rumer, E. Krasavina // *Czech Chemical Society Symposium Series.* – 2018. – N 16(2). – P. 192–193.

144. Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties / Y. Seida, Y. Nakano, Y. Nakamura // *Clays Clay Miner.* – 2002. – Vol. 50. – P. 525–532.

145. Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride / Q. Chang, L. Zhu, Z. Luo [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* – 2011. – Vol. 18. – P. 553–561.

146. Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate / Y. Zhong, Q. Yang, K. Luo [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol. 250. – P. 345–353.

147. The formation mechanism of layered double hydroxide nanoscrolls by facile trinal-phase hydrothermal treatment and their adsorption properties / W. Lv, M. Du, W. Ye, Q. Zheng // *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P. 23395–23402.

148. Isupov V. Mechanochemical Synthesis of Double Hydroxides / V. Isupov, L. Chupakhina, R. Mitrofanova // *J. Mater. Synth. Process.* – 2000. – Vol. 8, N 3–4. – P. 251–253.

149. Mechanochemical synthesis of hydrotalcite-like compounds / H. Yu, B. Xu, X. Bian, H. Gao // *J. Synth. Cryst.* – 2010. – Vol. 39. – P. 1292–1296.

150. Khusnutdinov V.R. Mechanochemical Synthesis of a Hydroxycarbonate Form of Layered Magnesium Aluminum Hydroxides / V.R. Khusnutdinov, V.P. Isupov // *Inorganic Materials.* – 2008. – Vol. 44. N 3. – P. 263–267.

151. Khusnutdinov V.R. Mechanochemical synthesis of nanocomposites based on Fe_3O_4 and layered double hydroxides / V.R. Khusnutdinov, V.P. Isupov // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – Vol. 12, Part 1. – P. 48–51.

152. Crepaldi E.L. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides / E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 11. – P. 64–70.

153. Erickson K.L. A study of structural memory effects in synthetic hydroxaltes using environmental SEM / K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol. 59, N 2–3. – P. 226–229.

154. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Mg–Al layered double hydroxide intercalated with citrate: Kinetic and thermodynamic investigation / X. Zhang, L. Ji, J. Wang [et al.] // *Colloids Surface, A.* – 2012. – Vol. 414. – P.220–227.

155. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Layered Double Hydroxide Composite}$ for Magnetic Separation of Uranium / X. Zhang, J. Wang, R. Li [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 10152–10159.

156. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater / J. Shou, C. Jiang, F. Wanga [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 207. – P. 216–223.

157. Koilraj P. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl-NO}_3$ layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate / P. Koilraj, K. Sasaki // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 1. – P. 984–991.

158. Prasad C. Magnetic Fe_3O_4 based layered double hydroxides (LDHs) nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LDHs}$): recent review of progress in synthesis, properties and applications / C. Prasad, H. Tang, W. Liu // *J. Nanostructure Chem.* – 2018. – Vol. 8. – P. 393–412.

159. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal / S. Li, H. Bai, J. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 193. – P. 372–380.

160. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe_3O_4 @LDHs composites with easy magnetic separation assistance / L. Yan, K. Yang, R.R. Shan [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 448. – P.508–516.

161. Feng Li. Applications of Layered Double Hydroxides / Feng Li, Xue Duan // *Struct Bond.* – 2006. – Vol. 119. – P. 193–223.

162. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution / P. Gu, S. Zhang, X. Li [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2018. – Vol. 240. – P. 493–505.

163. Sorption of metal cations on layered double hydroxides / X. Liang, Y. Zang, Y. Xu [et al.] // *Colloid Surface, A.* – 2013. – Vol. 433. – P. 122–131.

164. Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO_2 Nanoparticles/ E.J. O'Loughlin, S.D. Kelly, R.E.Cook [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 4. – P. 721–727.

165. Sono-assisted preparation of Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides and their application for removing uranium (VI) / L. Xie, Y. Zhong, R. Xiang [et al.] // *Chem. Engineering J.* – 2017. – V. 328. – P. 574.–584.

166. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions / J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S.Vieira [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5, N 6. – P. 5469–5480.

167. High uptake of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Ni^{2+} on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures / M. Sun, Y. Xiao, L. Zhang [et al.] // *Chem. Engin. J.* – 2015. – Vol. 272. – P. 17–27.

168. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides using Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction / J. Gong, L. Wang, D. Song [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – Vol. 25. – P. 493–496.

169. Saraji M. Dissolvable layered double hydroxide coated magnetic nanoparticles for extraction followed by high performance liquid chromatography for

the determination of phenolic acids in fruit juices / M. Saraji, M. Ghani // *J. Chromatogr.* – 2014. – N A1366. – P. 24–30.

170. Abolghasemi M.M. Synthesis of carbon nanotube/layered double hydroxide nanocomposite as a novel fiber coating for the headspace solid-phase microextraction of phenols from water samples / M.M. Abolghasemi, V. Yousefi, M. Piryaei // *J. Sep. Sci.* – 2015. – N 38. – P. 1344–1350.

171. Layered double hydroxides: a novel nano-sorbent for solid-phase extraction / H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Rezvani, G.H. Sadeghi, E. Zorufi // *Anal. Chim. Acta* 2011. – N 685. – P. 212–219.

172. Zinc/Aluminum layered double hydroxide-titanium dioxide composite nanosheet film as novel solid phase microextraction fiber for the gas chromatographic determination of valproic acid / A.A. Matin, P. Biparva, H. Amanzadeh, K. Farhadi // *Talanta.* – 2013. – N 103. – P. 207–213.

173. Sajid M. Layered double hydroxides: emerging sorbent materials for analytical extractions / M. Sajid, C. Basheer // *Trends Anal. Chem.* – 2016. – N 75. – P. 174–182.

174. Abdolmohammad-Zadeh H. An innovative nano-sorbent for selective solid-phase extraction and spectrophotometric determination of p-amino benzoic acid in cosmetic products / H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Falaghi, E. Rahimpour // *Int. J. Cosmet. Sci.* – 2014. – N 36. – P. 140–147.

175. Abdolmohammad-Zadeh H. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nanosorbent for selective solid-phase extraction and spectrofluorometric determination of salicylic acid in pharmaceutical and biological samples / H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Kohansal, G.H. Sadeghi // *Talanta.* – 2011. – Vol. 84. – P. 368–373.

176. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for the solid phase extraction of selenium, and its determination by continuous flow HG-AAS / H. Abdolmohammad-Zadeh, A. Jouyban, R. Amini, G. Sadeghi // *Microchim. Acta.* – 2013. – N 180. – P. 619–626.

177. Abdolmohammad-Zadeh H. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe₃O₄/Mg-Al layered double hydroxide

nano-hybrid followed by chemiluminescence detection / H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Talleb // *Talanta*. 2014. – N 128. – P. 147–155.

178. L-cysteine intercalated layered double hydroxide for highly efficient capture of U(VI) from aqueous solutions / P. Wang, L. Yin, X. Wang [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2018. – Vol. 217. – P. 468–477.

179. Controllable synthesis of Ca-Mg-Al layered double hydroxides and calcined layered double oxides for the efficient removal of U(VI) from wastewater solutions / Y. Zou, X. Wang, F. Wu [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5. – P. 1173–1185.

180. Efficient uranium capture by polysulfide/layered double hydroxide composites / S. Ma, L. Huang, L. Ma [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137, N 10. – P. 3670–3677.

181. Климович И.В. Синтетические аналоги гидроталькита в процессах локализации радиоактивных элементов из растворов: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.14 / И. В. Климович. – М., 2013. – 25 с.

182. Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.В. Гредина, Л.В. Мизина // *Радиохимия*. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 553–560.

183. Влияние комплексообразующих лигандов на сорбцию U(VI), ^{90}Sr и ^{90}Y из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.А. Румер [и др.] // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 427–431.

184. Сорбция ^{60}Co на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.А. Румер, И.В. Гредина // *Радиохимия*. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 232–236.

185. Сорбция ^{60}Co и ^{137}Cs из модельных растворов трапных вод АЭС / С.А. Кулюхин, Н.А. Коновалова, М.П. Горбачева [и др.] // *Радиохимия*. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 242–248.

186. Кулюхин С.А. Сорбция радионуклидов Cs, Sr и Y на смешанных слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водной фазы / С.А. Кулюхин, Е.П.

Красавина, И.В.Грелина, И.А. Румер // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 536–540.

187. Kulyukhin S.A. Sorption of ^{137}Cs from aqueous solutions onto layered double hydroxides containing the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ion in the interlayer space / S.A. Kulyukhin, E.P. Krasavina, I.A. Rumer // Radiochemistry. – 2015. – Vol.57, N 1. – P.69–72.

188. Кулюхин С.А. Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg и Al, содержащих β -циклодекстрин, из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, А.В. Гордеев // Химическая технология. – Т. 20, № 8. – 2019. – С. 374–379.

189. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N.Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // Radiochemistry. – 2011. – Vol. 53, N 3. – P. 303–307.

190. Calcinated hydrotalcite – a sorbent for purifying uraniferous waters / T.G. Timoshenko, A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, V.V. Goncharuk // J. Water Chem. Techn. – 2009. – Vol. 31, N 4. – P. 250–255.

191. Effective capture of aqueous uranium from saline lake with magnesium-based binary and ternary layered double hydroxides / J. Tu, X. Peng, X. Wang [et al.] // Sci. Total Environ. – 2019. – Vol. 677. – P. 556–563.

192. Interaction of U(VI) with ternary layered double hydroxides by combined batch experiments and spectroscopy study / S. Song, L. Yin, X. Wang [et al.] // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 338. – P. 579–590.

193. Enhanced adsorption of U(VI) and $^{241}\text{Am}(\text{III})$ from wastewater using Ca/Al layered double hydroxide@carbon nanotube composites / H. Chen, Z. Chen., G. Zhao [et al.] // J. Hazard Mater. – 2018. – Vol. 347. – P. 67–77.

194. Synthesis of novel flower-like layered double oxides/carbon dots nanocomposites for U(VI) and $^{241}\text{Am}(\text{III})$ efficient removal: batch and EXAFS studies / W. Yao, X. Wang, Y. Liang [et al.] // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 332. – P. 775–786.

195. The synergistic elimination of uranium(VI) species from aqueous solution using bi-functional nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide / X. Wang, S. Yu, Y. Wu. [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 342. – P. 321–330.

196. Smart construction of mesoporous carbon templated hierarchical Mg-Al and Ni-Al layered double hydroxides for remarkably enhanced U(VI) management / L. Yin, Y. Hu, R. Ma [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 359. – P. 1550–1562.

197. Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material / L. Tan, Y. Wang, Q. Liu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 259. – P. 752–760.

198. One-pot synthesis of graphene oxide and Ni-Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater / S. Yu, J. Wang, S. Song [et al.] // *Sci. China Chem.* – 2017. – Vol. 60. – P. 415–422.

199. Preparation of NiAl-LDH/Polypyrrole composites for uranium(VI) extraction from simulated seawater / C. Zhong, S. Su, L. Xu [et al.] // *Colloid Surf., A.* – 2019. – Vol. 562. – P. 329–335.

200. Rational design and synthesis of monodispersed hierarchical SiO₂@layered double hydroxide nanocomposites for efficient removal of pollutants from aqueous solution / D. Yang, S. Song, Y. Zou [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 323. – P. 143–152.

201. In-situ growth of hierarchical layered double hydroxide on polydopamine-encapsulated hollow Fe₃O₄ microspheres for efficient removal and recovery of U(VI) / D. Yang, X. Wang, N. Wang [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2017. – Vol. 172. – P. 2033–2044.

202. Synergistic immobilization of UO₂²⁺ by novel graphitic carbon nitride@layered double hydroxide nanocomposites from wastewater / Y. Zou, P. Wang, W. Yao [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 330. – P. 573–584.

203. Kameda T. Uptake of Nd³⁺ and Sr²⁺ by LiAl layered double hydroxides intercalated with ethylenediaminetetraacetate / T. Kameda, T. Shinmyou, T. Yoshioka // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 177. – P. 8–11.

204. Kameda T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li-Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid: kinetic and equilibrium studies / T. Kameda, T. Shinmyou, T. Yoshioka // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 79447–79455.

205. Tomohito K. Capture of cationic metal ions from aqueous solutions by layered double hydroxides intercalated with organic acid anions. Non-linear Systems / K. Tomohito, S. Tetsu, Y. Toshiaki // Nanotechnology. – 2015. – Vol. 978. – P. 41–46.

206. Tian Q. A novel composite of layered double hydroxide/geopolymer for co-immobilization of Cs^+ and SeO_4^{2-} from aqueous solution / Q. Tian, K. Sasaki // Sci. Total Environ. – 2019. – Vol. 695. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719337404>.

207. Koilraj P. Carbon-dot-decorated layered double hydroxide nanocomposites as a multifunctional environmental material for co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from aqueous solutions / P. Koilraj, Y. Kamura, K. Sasaki // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 5. – P. 9053–9064.

208. Co-sorption of Sr^{2+} and SeO_4^{2-} as the Surrogate of Radionuclide by Alginate-encapsulated Graphene Oxide-Layered Double Hydroxide Beads / B. Guo, Y. Kamura, P. Koilraj, K. Sasaki // Environ. Res. – 2020. – Vol. 187. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935120306058>.

209. Kameda T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // Separ. Purif. Technol. – 2008. – Vol. 62. – P. 330–336.

210. Kameda T. Kinetics of uptake of Cu^{2+} and Cd^{2+} by Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // Colloids Surf., A. – 2010. – Vol. 355. – P. 172–177.

211. Kameda T. Ni–Al layered double hydroxides modified with citrate, malate, and tartrate: Preparation by coprecipitation and uptake of Cu^{2+} from aqueous solution / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // J. Phys. Chem. Solids. – 2011. – Vol. 72, N 6. – P. 846–851.

212. Water decontamination via the removal of Pb (II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: Co²⁺ Mo⁶⁺ LDH / Mohsen S. Mostafa, Al-Sayed A. Bakr, Ahmed M.A. El Naggar, El-Sayed A. Sultan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 461. – P. 261–272.

213. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides / S. Ma, Q. Chen, H. Li [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2, N 26. – P. 10280–10289.

214. Rojas R. Effect of particle size on copper removal by layered double hydroxides / R. Rojas // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 303. – P.331–337.

215. Zhou H. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water / H. Zhou, Z. Jiang, S. Wei // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – Vol. 153. – P. 29–37.

216. Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solutions by a Novel Layered Double Hydroxide FeMnMg-LDH / H. Zhou, Z. Jiang, J. Liang, S. Wei // *Water Air Soil Pollut.* – 2018. – Vol. 228. – P. 1–16.

217. González M.A. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors / M.A. González, I. Pavlovic, C. Barriga // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 269. – P. 221–228.

218. Kameda T. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate anion: synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution / T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu // *Sep. Purif. Technol.* – 2005. – Vol. 47. – P. 20–26.

219. Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta / M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 32. – P. 245–251.

220. EDTA modified LDHs as Cu²⁺ scavengers: Removal kinetics and sorbent stability / R. Rojas, M.R. Perez, E.M. Erro [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 331, N 2. – P. 425–431.

221. Удаление Cu(II), Ni(II) и Co(II) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ЭДТА / В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 488–495.

222. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate / I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, M.A. Ulibarri // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43. – P. 125–129.

223. Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylene-triaminepentaacetic acid / X.F. Liang, W.G. Hou, Y.M. Xu [et al.] // *Colloids Surf., A*. – 2010. – Vol. 366. – P. 50–57.

224. Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies / M.A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, C. Barriga // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 254. – P. 605–611.

225. Tran H.N. Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions / H.N. Tran, C.C. Lin, H.P. Chao // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – Vol. 192. – P. 36–45.

226. Koilraj P. Arginine and lysine-functionalized layered double hydroxides as efficient sorbents for radioactive Co²⁺ removal by chelate-facilitated immobilization / P. Koilraj, R. Kalusulingam, K. Sasaki // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 374. – P. 359–369.

227. Huang G. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II) / G. Huang, D. Wang, S. Ma [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 445. – P. 294–302.

228. Removal of lead from aqueous solution on glutamate intercalated layered double hydroxide / S. Yanming, L. Dongbin, L. Shifeng [et al.] // *Arab. J. Chem.* – 2017. – Vol. 10, N 2. – P. S2295–S2301.

229. Highly selective and efficient removal of heavy metals by layered double hydroxide intercalated with the MoS₄²⁻ ion / L. Ma, Q. Wang, S.M. Islam [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – P. 2858–2866.

230. Synergistic deep removal of As(III) and Cd(II) by a calcined multifunctional MgZnFe-CO₃ layered double hydroxide: Photooxidation, precipitation and adsorption / J. Liu, P. Wu, S. Li [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 225. – P. 115–125.

231. Efficient and fast removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite / F. Lyu, H. Yu, T. Hou [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 539. – P. 184 – 193.

232. Fabrication of Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater / J. Shou, C. Jiang, F. Wang [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 207. – P. 216–223.

233. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II) / Y. Xie, X. Yuan, Z. Wu [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 532. – P. 474– 484.

234. Achieving high-efficiency and ultrafast removal of Pb(II) by one-pot incorporation of N-doped carbon hydrogel into FeMg layer double hydroxides / L.-L. Ling, W.-J. Liu, S. Zhang, H. Jiang // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – Vol. 4, N 26. – P.10336–10344.

235. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation / M. Zubair, M. Daud, G. McKay [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 143. – P.279–292.

236. Parker L.M. The use of hydrotalcite as an anion absorbent / L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34. – P. 1196–1202.

237. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxide / R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – Vol. 13. – P. 21–34.

238. Álvarez-Ayuso E. Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite / E. Álvarez-Ayuso, H.W. Nugteren // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39. – P. 2535–2542.

239. The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution / L. Xiao, W. Ma, M. Han, Z. Cheng // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 186. – P. 690–698.

240. Kaneko S. Effective concentration of dichromate anions using layered double hydroxides from acidic solutions / S. Kaneko, M. Ogawa // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 75–76. – P. 109–113.

241. Synthesis, anion-exchange properties, and hydrolytic stability of Mg-Fe(III) layered double hydroxides / L.S. Randarevich, I.Z. Zhuravlev, V.V. Strelko [et al.] // *J. Water Chem. Technol.* – 2009. – Vol. 31, N 2. – P. 110–114.

242. Phosphate Removal and Recovery with Calcined Layered Double Hydroxides as an Adsorbent / L. Lv, P. Sun, Y. Wang [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2008. – Vol. 183, N 2–3. – P. 519–526.

243. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides / X. Cheng, X. Huang, X. Wang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 169. – P. 958–964.

244. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor / X. Cheng, X. Huang., X. Wang, D. Sun // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 177. – P. 516–523.

245. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate / H. He, H. Kang, S. Ma [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 343. – P. 225–231.

246. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents / K.S. Triantafyllidis, E.N. Peleka, V.G. Komvokis, P.P. Mavros // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 342. – P. 427–436.

247. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides / P. Cai, H. Zheng, C. Wang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 213–214. – P. 100–108.

248. Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies

/ W. Wang, J. Zhou, G. Achari [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2014. – Vol. 457. – P. 33–40.

249. Kameda T. Kinetics of Cr(VI) removal by Mg-Al layered double hydroxide doped with Fe²⁺ / T. Kameda, E. Kondo, T. Yoshioka // *J. Water Process Eng.* – 2014. – Vol. 4. – P. 134–136.

250. High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption / Y. Lu, B. Jiang, L. Fang [et al.] // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 152. – P. 415–422.

251. Sorption of Cr(VI) on Mg-Al-Fe layered double hydroxides synthesized by a mechanochemical method / F. Zhang, N. Du, H. Li [et al.] // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4, N 87. – P. 46823–46830.

252. Kameda T. Treatment of Cr(VI) in aqueous solution by Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies / T. Kameda, E. Kondo, T. Yoshioka // *J. Water Process Eng.* – 2015. – Vol. 8. – P. 75–80.

253. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg-Al-Cl layered double hydroxide and mechanism insight / X. Yue, W. Liu, Z. Chen, Z. Lin // *J. Environ. Sci.-China.* – 2017. – Vol. 53. – P. 16–26.

254. Ookubo A. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound / A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi // *Langmuir.* – 1993. – Vol. 9, N 5. – P. 1418–1422.

255. Seida Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron / Y. Seida, Y. Nakano // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36. – P. 1306–1312.

256. The Synthesis and Phosphate Adsorptive Properties of Mg(II)–Mn(III) Layered Double Hydroxides and Their Heat-Treated Materials / S. Tezuka, R. Chitrakar, K. Sakane [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – Vol. 77, N 11. – P. 2101–2107.

257. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent / K. Kuzawa, Y.J. Jung, Y. Kiso [et al.] // *Chemosphere.* – 2006. – Vol. 62. – P. 45–52.

258. Study on the adsorption kinetics of orthophosphate anions on layer double hydroxide / S. Peng, L. Lu, J. Wang [et al.] // *Chin. J. Geochem.* – 2009. – Vol. 28. – P. 184–187.
259. Shimamura A. Thermal behavior of phosphate intercalated Mg/Al-layered double hydroxides / A. Shimamura, M. Kurashina, E. Kanazaki // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 2010. – Vol. 24. – P. 3226–3229.
260. Koilraj P. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation / P. Koilraj, S. Kannan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 341. – P. 289–297.
261. Enhanced removal of triphosphate by MgCaFe-Cl-LDH: synergism of precipitation with intercalation and surface uptake / J. Zhou, Z.P. Xu, S. Qiao // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 189. – P. 586–594.
262. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions / C. Novillo, D. Guaya, A.A.P. Avendano [et al.] // *Fuel.* – 2014. – Vol. 138. – P. 72–79.
263. Ashekuzzaman S.M. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water / S.M. Ashekuzzaman, J.-Q. Jiang // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 246. – P. 97–105.
264. Ashekuzzaman S.M. Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide / S.M. Ashekuzzaman, J.-Q. Jiang // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2017. – Vol. 107. – P. 454–462.
265. The isotopic exchangeability of phosphate in Mg-Al layered double hydroxides / M. Everaert, K. Slenders, K. Dox [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 520. – P. 25–32.
266. Chitrakar R. Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified MgFe-LDH(CO₃) / R.Chitrakar, S.Tezuka, J. Hosokawa, Y. Makita [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 349. – P. 314–320.

267. Deng L. Adsorption of Cr (VI) onto a magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$ composite and mechanism study / L. Deng, Z. Shi, X. Peng // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 49791–49801.

268. Fabrication of a novel $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zn-Al}$ layered double hydroxide intercalated with EDTA composite and its adsorption behavior for Cr(VI) from aqueous solution / L. Deng, Z. Shi, L. Wang, S. Zhou // J. Phys. Chem. Solids. – 2017. – Vol. 104. – P. 79–90.

269. Rapid and effective removal of Cr(VI) from aqueous solution using exfoliated LDH nanosheets / B. Zhang, L. Luan, R. Gao [et al.] // Colloids Surf., A. – 2017. – Vol. 520. – P. 399–408.

270. Highly efficient removal of Cr(VI) from wastewater via adsorption with novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{MgAl}$ -layered double-hydroxide / H. Zhang, F. Huang, D. Liu, P. Shi // Chinese Chem. Lett. – 2015. – Vol. 26, N 9. – P. 1137–1143.

271. Hierarchical layered double hydroxide epitaxially grown on vermiculite for Cr(VI) removal / W. Tian, X. Kong, M. Jiang [et al.] // Mater. Lett. – 2016. – Vol. 175. – P. 110–113.

272. Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal / X. Yuan, Y. Wang, J. Wang [et al.] // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 221, N 2. – P. 204–213.

273. Synthesis of manganese dioxide/iron oxide/graphene oxide magnetic nanocomposites for hexavalent chromium removal / Y. Liu, C. Luo, G.J. Cui, S.Q. Yan // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 54156–54164.

274. Interweaved LDH/PAN nanocomposite films: application in the design of effective hexavalent chromium adsorption technology / C.T. Gore, S. Omwoma, W. Chen, Y.F. Song // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 284. – P. 794–801.

275. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms / K. Yang, L. Yan, Y. Yang [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2014. – Vol. 124. – P. 36–42.

276. Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides / E.M. Seftel, R.G. Ciocarlan, B. Michielsen [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – Vol. 165. – P. 234–246.

277. Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: assembling hydrogen bond acceptor sites / Q. Yu, Y. Zheng, Y. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 260. – P. 809–817.

278. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios / R. Li, J.J. Wang, B. Zhou [et al.] // *Sci Total Environ.* – 2016. – Vol. 559. – P. 121–129.

279. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe_3O_4 @LDHs composites with easy magnetic separation assistance / L.-G. Yan, K. Yang, R.-R. Shan [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 448. – P. 508–516.

280. Bernardo M.P. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications / M.P. Bernardo, F.K.V. Moreira, C. Ribeiro // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 137. – P. 143–150.

281. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer / P. Koilraj, C.A. Antonyraj, V. Gupta [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 86. – P. 111–118.

282. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials / L.P.F. Benício, V.R.L. Constantino, F.G. Pinto [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5. – P. 399–409.

283. Agronomic effectiveness of granulated and powdered P-exchanged Mg-Al LDH relative to struvite and MAP / M. Everaert, F. Degryse, M.J. McLaughlin [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2017. – Vol. 65. – P. 6736–6744.

284. Hatami H. Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution / H. Hatami, A. Fotovat, A. Halajnia // *Appl. Clay Sci.* – 2018. – Vol. 152. – P. 333–341.

285. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.]. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

286. Ayers J.B. Synthesis and properties of two series of heavy metal hexacyanoferrates / J.B. Ayers, W.H. Waggoner // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – Vol. 33, N 3. – P. 721–733.

287. Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers-II. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers / V.Pekárek, V. Veselý // *Talanta.* – 1972. – Vol. 19, N 11. – P. 1245–1283.

288. Vlasselaer S. Caesium ion exchange equilibrium on potassium-zinc-hexacyanoferrate(II) $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ / S. Vlasselaer, W. D'Olieslager, M. D'Hont // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – Vol. 38, N 2. – P. 327–330.

289. Mechanism of cesium ion-exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates(II) / J. Lehto, S. Haukka, R. Harjula, M. Blomberg // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1990. – Vol. 3. – P. 1007–1011.

290. Exchange properties of cyanide complex. Part I. Ion exchange of cesium on ferrocyanides / A. Nilchi, B. Malek, M. Ghanadi, A. Khanchi // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – Vol. 258, N 3. – P. 457–462.

291. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals / V.V. Milyutin, V.M. Gelis, V.G. Klindukhov, A.V. Obruchikov // *Radiochemistry.* – 2004. – 46, N 5. – P. 479–480.

292. Han F. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide / F. Han, G.H. Zhang, P. Gu // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – Vol. 295. – P. 369–377.

293. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate / C.-P. Zhang, P. Gu, J. Zhao [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 167. – P. 1057–1062.

294. Haas P.A. A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions / P.A. Haas // *Sep. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 28, N 17–18. – P. 2479–2506.

295. Bing Li. Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide / Li Bing, Liao Jiali, Wu Jiaojiao [et al.] // *Nucl. Sci. Tech.* – 2008. – Vol. 19, N 2. – P. 88–92.

296. Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue / P.J. Faustino, Y. Yang, J.J. Progar [et al.] // *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* – 2008. – Vol. 47. – P. 114–125.

297. Removal of ^{60}Co and ^{137}Cs from Simulated NPP Bottom Residues on the Solid Phase of K^+ , Ni^{2+} , and Fe^{3+} Ferrocyanides / S.A. Kulyukhin, N.A. Konovalova, M.P. Gorbacheva, I.A. Rumer // *Radiochemistry.* – 2014. – Vol. 56, N 4. – P. 404–409.

298. Improvement of Cs leaching resistance of solidified radwastes with copper ferrocyanide (CFC)-vermiculite / Ching-Tsven Huang, Garry Wu // *Waste Manag.* – 1999. – Vol. 19, N 4. – P. 263–268.

299. Извлечение ионов цезия из водных растворов композиционными сорбентами на основе трепела и ферроцианидов меди (II) и никеля (II) / А.И.Иванец, И.Л.Шашкова, Н.В.Дроздова [и др.] // *Радиохимия.* – 2014. – Т. 56, № 5. – С.446–449.

300. Separation of Cesium and Strontium by Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)-Loaded Zeolite A / Mimura Hitoshi, Kimura Masanori, Akiba Kenichi, Onodera Yoshio // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 36. – P. 307–310.

301. Watari K. Separation of radiocesium by copper ferrocyanide-anion exchange resin / K. Watari, M. Izawa // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1965. – Vol. 2. – P. 321–322.

302. Watari K. Radiochemical application of iron ferrocyanide-anion exchange resin / K. Watari, K. Imai, M. Izawa // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1968. – Vol. 5. – P. 309–312.

303. Treatment of low level radioactive liquid wastes using composite ion-exchange resins based on polyurethane foam / S.V.S. Rao, R. Lekshmi, A.G.S. Mani, P.K. Sinha // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 283. – P. 379–384.

304. Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger / T.P. Valsala, S.C. Roy, J.G. Shah [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 166. – P. 1148–1153.

305. Evaluation of ferrocyanide anion exchanger resin regarding the uptake of Cs^+ ions and their regeneration / H.J. Won, J.K. Moon, C.H. Jung, W.Y. Chung // Nucl. Eng. Technol. – 2008. – Vol. 40. – P. 489–496.

306. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution / A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi [et al.] // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 172. – P. 572–580.

307. Lithium, rubidium and cesium ion removal using potassium iron(III) hexacyanoferrate (II) supported on polymethylmethacrylate / S. Taj, D. Muhammad, M.A. Chaudhry, M. Mazhar // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – Vol. 288. – P. 79–88.

308. Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides / V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 186. – P. 1343–1350.

309. Семенищев В.С. Ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана для концентрирования радионуклидов и переработки жидких радиоактивных отходов: Автореф. дис... канд. хим. наук: 05.17.02 / В.С. Семенищев – Екатеринбург, 2013. – 24 с.

310. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water / H. Yang, L. Sun, J. Zhai [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – Vol. 2. – P. 326–332.

311. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water / H.-M. Yang, S.-C. Jang, S. B. Hong [et al.] // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 657. – P. 387–393.

312. Jang J. Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution / J. Jang, D.S. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – Vol. 55. – P. 3852–3860.

313. Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials / H. Zhang, X. Zhao, J. Wei, F. Li // Nucl. Eng. Des. – 2014. – Vol. 275. – P. 322–328.

314. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes / R.D. Ambashta, P.K. Wattal, S. Singh, D. Bahadur // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 267. – P. 335–340.

315. Mobtaker H.G. Magnetic CuHCNPAN nanocomposite as an efficient adsorbent for strontium uptake / H.G. Mobtaker, S.M. Pakzad, T. Yousefi // *J. Nucl. Mater.* – 2018. – Vol. 504. – P. 55–60.

316. Sheha R.R. Synthesis and Characterization of Magnetic Hexacyanoferrate (II) Polymeric Nanocomposite for Separation of Cesium from Radioactive Waste Solutions / R.R. Sheha // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 388. – P. 21–30.

317. Silicate-based Multifunctional Nanostructured Materials with Magnetite and Prussian Blue: Application to Cesium Uptake / M. Darder, Y. Gonzalez-Alfaro, P. Arandaa, E. Ruiz-Hitzky // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 35415–35421.

318. Composite cellulose-inorganic sorbents for ^{137}Cs recovery / V.V. Galysh, M.T. Kartel, V.V. Milyutin, E.M. Pakhlov // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – Vol. 301, N 2. – P. 315–321.

319. Kartel M. New Composite Sorbents for Caesium and Strontium Ions Sorption / M. Kartel, V. Galysh // *Chem. J. Mold.* – 2017. – Vol. 12, N 1. – P. 37-44.

320. Efficient cesium adsorbent using Prussian blue nanoparticles immobilized on cotton matrices / A. Kitajima, H. Tanaka, N. Minami [et al.] // *Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 41. – P. 1473–1474.

321. Cesium removal in freshwater using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers / Y. Okamura, K. Fujiwara, R. Ishihara [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2014. – Vol. 94. – P. 119–122.

322. A thermo-sensitive polymer network crosslinked by Prussian blue nanocrystals for cesium adsorption from aqueous solution with large capacity / J. Qian, S. Cai, S. Yang, D. Hua // *J. Mater.Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 22380 – 22388.

323. Selective removal of cesium from highly concentrated sodium nitrate neutral solutions by potassium nickel hexacyanoferrate(II)-loaded silica gels / H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, Y. Onodera // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1999. – Vol. 17. – P. 403–417.

324. Park Y. Selective removal of Cs using copper ferrocyanide incorporated on organically functionalized silica supports / Y. Park, C. Kim, S.J. Choi // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 303. – P. 199–208,

325. Possible use of synthesized nano silica functionalized by Prussian blue as sorbent for removal of certain radionuclides from liquid radioactive waste / M.F. Attallah, A.I. Abd-Elhamid, I.M. Ahmed, H.F. Aly // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 261. – P. 379–386.

326. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica / T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R.J. Wiacek [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 182. – P. 225–231.

327. The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / B.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – P. 2704–2710.

328. Prussian Blue (PB) Granules for Cesium (Cs) Removal from Drinking Water / G.R. Chen, Y.R. Chang, X. Liu [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – Vol. 143. – P. 146–151.

329. Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian Blue particles with high accessible surface areas / N. L. Torad, M. Hu, M. Imura [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 18261–18267.

330. Synthesis of Prussian blue-embedded porous polymer for detection and removal of Cs ions / H. Namgung, Y.J. Gwon, J. Kim [et al.] // *Polymer.* – 2018. – Vol. 158. – P. 320–326.

331. Jang J. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system / J. Jang, D.S. Lee // *Bioresour. Technol.* – 2016. – Vol. 218. – P. 294–300.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Поліфункціональні сорбенти та методи їх отримання

У роботі синтезовано зразки поліфункціональних сорбційних матеріалів – карбонатних, кальцинованих та інтеркальованих карбоксилат-, гексаціаноферат (II)-іонами та гексаціанофератом міді (II), а також магнітні форми інтеркальованих цитрат-іонами Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ. Крім того, для досліджень отримано магнетит, калій-цинковий гексаціаноферат (II) та композиційний калійцинковий гексаціаноферат (II) з магнітними властивостями.

Серед відомих методів синтезу (гідротермальний, механохімічний, золь-гель технологія) неорганічних сорбентів, зокрема ШПГ та гексаціанофератів металів, найбільш широко застосовується співосадження, що є технологічно простим та дозволяє отримувати значні кількості сорбційних матеріалів при їх одностадійному прямому синтезі [1-3].

Сорбційна здатність ШПГ залежить від хімічної природи міжшарових аніонів та величини/щільності заряду, тобто молярного співвідношення $[M(II)]/[M(III)]$ у бруситоподібних шарах. При цьому використовують у якості вихідних реагентів (прекурсорів) водні розчини M(II) та M(III), а також розчини, що містять аніон (органічний/неорганічний), який має бути включений у міжшаровий простір ШПГ. Для забезпечення одночасності осадження двох або більше катіонів, синтез має відбуватись в умовах перенасичення, що досягаються шляхом контролю рН розчину. Зокрема, необхідним є осадження при значенні рН, що перевищує або дорівнює тому, при якому найбільш розчинний гідроксид осаджується [1]. Після співосадження відбувається термічна обробка отриманої суспензії («процес старіння») для збільшення продуктивності та/або кристалічності аморфного або погано окристалізованого матеріалів.

У даній роботі отримували Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ з різним співвідношенням катіонів і органо-неорганічних міжшарових аніонів у своїй структурі та магнетит, калій-цинковий гексаціаноферат (II) та магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) переважно методом простого співосадження з подальшим поєднанням способом, що базується на класичному процесі обміну іонів, а також застосовували реконструкцію, що ґрунтується на так званому «ефекті структурної пам'яті».

Ідентифікацію синтезованих сорбентів проводили на підставі даних хімічного та рентгенофазового аналізу. Вміст M(II) та M(III) в отриманих зразках визначали атомно-абсорбційним методом, кількість органічного вуглецю – хроматографічним методом. Вміст OH-іонів визначали, виходячи з нейтральності сорбенту, а кількість молекул кристалізаційної води – з різниці загальної маси сорбенту та його окремих компонентів. Отримані результати аналізів наважок сорбентів дозволяли встановити точну хімічну формулу синтезованих сорбентів.

Синтез карбонатних та кальцинованих Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ. Для приготування зразків Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ карбонатної (Zn₂Al-ШПГ) та Mg,Al-ШПГ (Mg₂Al-ШПГ) та кальцинованих (Zn₂Al-КШПГ, Mg₂Al-КШПГ) форм із мольним співвідношенням [Zn(II)]/[Al(III)] у структурі бруситоподібного шару, рівним 2:1, а також Mg,Fe-ШПГ карбонатної (Mg₂Fe-ШПГ, Mg₃Fe-ШПГ, Mg₄Fe-ШПГ) та кальцинованої (Mg₂Fe-КШПГ, Mg₃Fe-КШПГ, Mg₄Fe-КШПГ) форми зі співвідношенням [Mg(II)]/[Fe(III)] у структурі бруситоподібного шару, рівним 2:1, 3:1 та 4:1, відповідно, застосовували метод співосадження.

Карбонатні Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ були отримані при pH = (9,5 ÷ 10,5) з розчинів ZnCl₂ та AlCl₃, MgCl₂ та AlCl₃, Mg(NO₃)₂ та Fe(NO₃)₃, кількості яких взято відповідно до необхідного мольного співвідношення [M(II)]/[M(III)], та суміші розчинів 2 моль/дм³ NaOH та 0,9 моль/дм³ Na₂CO₃, які за допомогою перистальтичного насосу добавляли у колбу, що містила ~ 0,5 дм³ дистильованої води, та ретельно перемішували. Утворені осадки центрифугували та відмивали дистильованою водою до негативної реакції на хлорид- (якісна

проба з AgNO_3) та нітрат-іон (якісна проба з дифеніламіном) та витримували 24 год при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Кальциновані Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ були отримані шляхом термічної обробки (кальцинації) вихідних карбонатних форм відповідних сорбентів впродовж 2 год при 400°C у муфельній печі, що викликає утворення однорідної суміші подвійних оксидів та підвищує їх сорбційну ємність за рахунок збільшення кількості активних основних центрів, що схематично виглядає наступним чином:



Як було показано авторами [4], при термічній обробці ШПГ відбувається зміна природи (центри Бренстеда \rightarrow центри Льюїса), сили та концентрації активних центрів на поверхні.

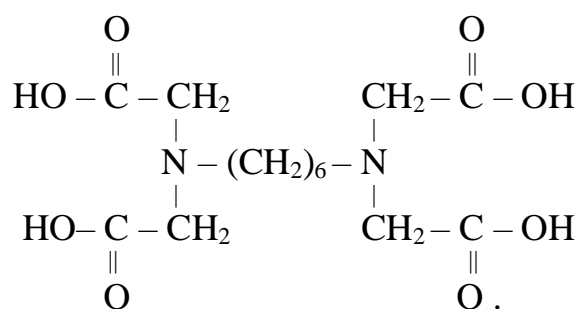
Варто зазначити, що до складу отриманих таким чином зразків входить не тільки однорідна суміш подвійних оксидів, а й незначний вміст карбонат-іонів у міжшаровому просторі в результаті неповного їх видалення при термічній обробці карбонатних форм ШПГ та внаслідок контакту сорбентів з атмосферою повітря у лабораторних умовах, що більш детально розглянуто в наступних розділах.

Синтез інтеркальованих карбоксилат-іонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ. Основні методи отримання ШПГ, що містять у міжшаровому просторі карбоксилат-аніони – це метод співосадження, іонного обміну та відновлення структури гідроталькітоподібних матеріалів [5]. Найчастіше для отримання ШПГ, інтеркальованих карбоксилат-аніонами, застосовується метод осадження при поступовому додаванні змішаного розчину деяких солей M(II) та M(III) до лужного розчину карбонових кислот при постійному рН. Для запобігання забруднення отриманого продукту карбонат-іонами необхідно через реакційну суміш пропускати захисний газ (N_2). Продукти реакції також можуть бути забруднені аніонами вихідних солей металів. Метод аніонного обміну для синтезу вказаних матеріалів майже не використовується через не повний обмін

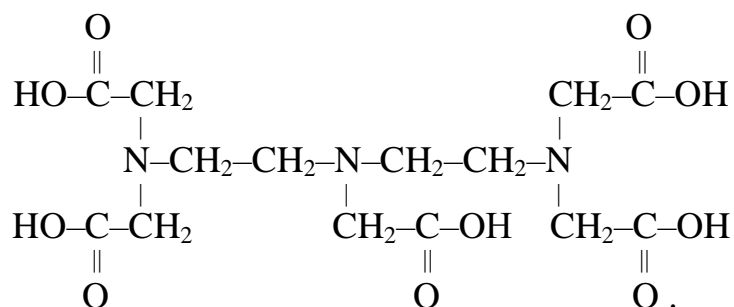
неорганічних міжшарових аніонів з органічними [6]. Після термообробки ШПГ при (400÷500) °С утворюється змішаний оксид, який при взаємодії з водою у присутності солей карбонових кислот переходить у ШПГ з міжшаровими карбоксилат-аніонами. Важливими в способі відновлення структури ШПГ є умови розкладання вихідного синтетичного матеріалу, які можуть призвести до забруднення отриманих матеріалів (поглинання CO₂ проміжними сполуками синтезу з сильноосновними властивостями), утворення нерозчинних продуктів та погано окристалізованої структури ШПГ [7].

Для приготування даних зразків сорбентів в якості прекурсорів були використані метали Zn та Al («чда»), а також HCl, NaOH та NH₄OH, Na₂CO₃ та гексаметилендіамінтетраоцтова (ГМДТА, H₄hmdta) та лимонна (Cit) кислоти («ч»), а також розчин 99 % диетилентриамінпентаоцтової (ДТПА, H₅dtpa) («хч», фірма «Merck»).

ГМДТА – представник поліметилендіамінтетраоцтових кислот, отриманих шляхом модифікації етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) за рахунок збільшення числа вуглецеводневих ланок між атомами азоту [8]:



ДТПА – хелант з високою дентатністю (потенційно восьмидентатний ліганд) [8]:

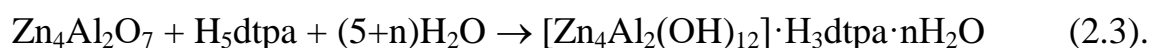
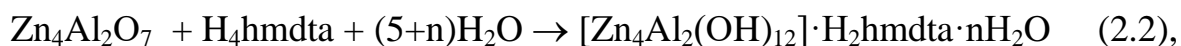


Це сприяє при певних умовах (наприклад, збільшенні концентрації катіонів) утворенню біядерних M₂L та поліядерних M_xL комплексонатів.

Вибір ГМДТА та ДТПА обумовлено тим, що карбоксилвмісні комплекси алифатичного ряду є найбільш поширеними лігандами. Збільшення кількості аміно- та карбоксильних груп, а також довжини поліметиленового ланцюга в гомологах ЕДТА призводить до підвищення специфічності комплексу, особливо до катіонів великого розміру (зокрема, катіонів актиноїдів та лантаноїдів). Варто зазначити, що збільшення довжини поліметиленового ланцюга в гомологах ЕДТА, зокрема ГМДТА, до $n \geq 6$ (n – число метиленових груп) сприяє зменшенню хелатного ефекту та вірогідності замикання циклів. Це виявляється у підвищенні відносної стійкості комплексів з деякими металами за рахунок того, що більший за розміром цикл з мінімальною напругою задовольняє прагнення до *транс*-розташування атомів азоту в координаційній сфері катіону. При надлишку катіонів невігідність замикання циклів з більшою кількістю ланок підсилює тенденцію до формування біядерних комплексонатів з рівноцінно зв'язаними катіонами. При цьому гексаметилендіаміновий фрагмент виконує мостикову функцію [8].

Отримання Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих гексаметилендіамінтетраацетат- (ГМДТА, H_4hmdta) – $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot ГМДТА \cdot nH_2O$ (Zn,Al-ГМДТА) та диетилентриамінпентаацетат-аніоном (ДТПА, H_5dtpa) – $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot ДТПА \cdot nH_2O$ (Zn,Al-ДТПА) проводили згідно [9, 10] у декілька етапів:

- 1) синтез карбонатної форми Zn,Al-ШПГ (синтез якої наведено вище);
- 2) отримання кальцинованої форми Zn,Al-ШПГ шляхом термічної обробки при 400 °C впродовж 2 год карбонатної форми Zn,Al-ШПГ;
- 3) отримання інтеркальованої карбоксилат-іонами Zn,Al-ШПГ при взаємодії кальцинованої форми Zn,Al-ШПГ з водними розчинами, які містили ГМДТА та ДТПА, у присутності гідроксиду амонію. Схематично отримання Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА можна зобразити наступним чином:



Для отримання карбонатної форми Zn,Al-ШПГ готували розчини 1 та 2. Перший розчин містив 2 моль/дм³ NaOH та 1 моль/дм³ Na₂CO₃. Другий розчин готували шляхом розчинення наважки металів Zn та Al при нагріванні в 20 % HCl, взятої у невеликому надлишку від стехіометрично розрахованого, та за допомогою NaOH встановлювали рН = 2, розбавляли дистильованою водою до 1 дм³. Даний розчин містив 0,67 моль/дм³ ZnCl₂ та 0,33 моль/дм³ AlCl₃. За допомогою перистальтичного насоса приготувані розчини 1 та 2 додавали із швидкістю 1 см³/хв по двох паралельних лініях у поліпропіленову ємність з 400 см³ дистильованої води при інтенсивному перемішуванні. При цьому в процесі синтезу значення рН підвищувалось від 9,25 до 10. Після змішування розчинів колбу з реакційною сумішшю витримували впродовж 1 доби при 80–85 °С у сушильній шафі. Осад відокремлювали на центрифугі та промивали гарячою дистильованою водою до негативної реакції на Cl⁻-іони та сушили при 60 °С. Кальцинований Zn,Al-ШПГ отримували шляхом термічної обробки карбонатної форми Zn,Al-ШПГ при 400 °С впродовж 2 год у кварцевих тиглях безпосередньо перед синтезом сорбентів Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА.

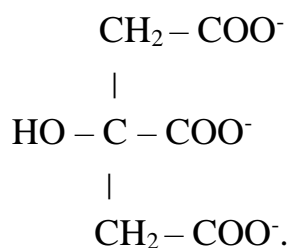
Методом рентгенофазового аналізу було встановлено, що при синтезі згідно вищенаведеної схеми разом з Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА утворюється кристалічний нерозчинний продукт невстановленої природи. Регулювання рН початкового розчину ГМДТА та ДТПА 20 % аміаком в області рН = (2,5÷8,0) перед введенням кальцинованого Zn,Al-ШПГ перешкоджає утворенню цього побічного продукту. Також попередніми дослідями було встановлено, що для отримання зразків Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА без домішок необхідний надлишок ГМДТА та ДТПА складає 1,2 рази в порівнянні із стехіометрично необхідним за вищезгаданими схемами реакції 2.2, 2.3.

Синтез Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА проводили наступним чином: у 3-горлу колбу з 100 см³ дистильованої води, що не містить CO₂, додавали 2,0475 г ГМДТА/ДТПА та 1,2 см³ 20 % розчину аміаку. Суміш перемішували при нагріванні та кип'ятили впродовж 6 хв для видалення можливих залишків CO₂. До отриманого розчину з рН = 2,5 додавали 2,090 г свіжоприготовленого

кальцинованого Zn,Al-ШПГ та 150 см³ дистильованої води. Отриману реакційну суміш, нагріту до 60 °С, перемішували за допомогою магнітної мішалки, при цьому через неї пропускали N₂ із швидкістю 3-10 см³/хв впродовж всього синтезу (8 год). Отриманий продукт перенесли на скляний фільтр № 4, відмивали від розчинних побічних продуктів гарячою дистильованою водою та сушили при 50 °С в муфельній шафі впродовж 12 год.

Також у роботі отримано Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальовані цитрат-аніонами – [Zn₄Al₂(OH)₁₁]·Cit·8H₂O (Zn,Al-Cit) та [Mg₄Al₂(OH)₁₁]·Cit·8H₂O (Mg,Al-Cit).

Відомо [11], що цитрат-іони здатні утворювати досить стабільні моно- та поліядерні комплекси з катіонами багатьох елементів та характеризуються хелатуючим ефектом завдяки наявності бокових відгалужень (гідроксильної та трьох карбоксильних груп) у їх структурі:



Цитрат-аніони є екологічно безпечними, що дозволяє їх застосовувати в харчовій та фармацевтичній промисловості, у процесах дезактивації. Також вони знаходяться у навколишньому середовищі (природних водах, ґрунтах, рослинах) у результаті життєдіяльності мікроорганізмів.

Для отримання зразків Zn,Al-Cit – [Zn₄Al₂(OH)₁₁]·Cit·8H₂O, та Mg,Al-Cit – [Mg₄Al₂(OH)₁₁]·Cit·8H₂O, нами використано запропонований авторами [12] простий метод, що включає розчинення карбонатної форми Mg,Al- або Zn,Al-ШПГ у карбонових кислотах та подальше осадження лужними розчинами. При цьому не потрібно проводити реакції в захисній атмосфері та одержувані продукти містять у міжшаровому просторі тільки карбоксилат-аніони. Відсутність сторонніх аніонів, ймовірно, обумовлено високою концентрацією органічних лігандів у реакційній суміші. Крім того, при низьких рН катіони зі складу ШПГ зв'язуються карбоксилат-аніонами в комплексні сполуки, однак підвищення

концентрації OH^- -іонів викликає їх руйнування, у результаті чого катіони металів поглинаються бруситоподібними шарами, що утворюються. При цьому вільні органічні аніони заповнюють міжшарову область структур, що формується, та не дозволяють таким чином іншим наявним аніонам у розчині проникати у міжшаровий простір ШПГ.

Для синтезу Zn,Al-Cit попередньо готували карбонатну форму ШПГ (Zn,Al-CO_3) з мольним співвідношенням $[\text{Zn(II)}]/[\text{Al(III)}]$ рівним 2. Зразок Zn,Al-CO_3 отримували осадженням з розчинів хлоридів Zn(II) та Al(III) при $\text{pH} = 9,0$. Для цього готували два розчини по 1 дм^3 : перший розчин містив 2 моль NaOH та 1 моль Na_2CO_3 , та другий ($\text{pH} = 2$) – 0,67 моль ZnCl_2 та 0,33 моль AlCl_3 , отримані розчиненням точних наважок металів Zn та Al у HCl в колбі зі зворотним холодильником для запобігання втрат реагуючих речовин. За допомогою перистальтичного насосу обидва розчини по двох паралельних лініях подавали зі швидкістю $5 \text{ см}^3/\text{хв}$ в поліпропіленову ємність з 400 см^3 дистильованої води. При цьому здійснювали інтенсивне перемішування. У процесі синтезу підтримували $\text{pH} = 8,0 \div 9,0$, додаючи при необхідності HCl або NaOH . Після змішування розчинів ємність з реакційною сумішшю закривали та витримували впродовж 3 діб при $60 \div 70 \text{ }^\circ\text{C}$ у сушильній шафі. Після старіння осад відокремлювали центрифугуванням та промивали дистильованою водою до негативної проби з розчином AgNO_3 , сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж доби, визначали його склад та використовували як в якості сорбенту, так і для отримання композиційного магнітного сорбційного матеріалу.

Цитратну форму Zn,Al-ШПГ отримували при розчиненні Zn,Al-CO_3 в розчині лимонної кислоти з подальшим осадженням лугом [13]. До суспензії, яка містила $26,05 \text{ г}$ Zn,Al-CO_3 та 300 см^3 теплої дистильованої води, при перемішуванні за допомогою магнітної мішалки поступово додавали $44,125 \text{ г}$ сухої наважки лимонної кислоти та перемішували до утворення прозорого розчину ($\sim 0,5$ год). Отриманий розчин перистальтичним насосом зі швидкістю $7 \text{ см}^3/\text{хв}$ додавали до 300 см^3 розчину, що містив 20 г NaOH . При цьому pH розчину після реакції становив $9,2 \div 9,5$. Далі колбу закривали пробкою та витримували

при 60 °С 24 год. Осад відмивали дистильованою водою, центрифугували та сушили при 60 ÷ 70 °С впродовж 12 год.

Для синтезу Mg,Al-Cit попередньо готували карбонатну форму ШПГ (Mg,Al-CO₃) з мольним співвідношенням [Mg(II)]/[Al(III)], рівним 2, при спільному осадженні 1 моль/дм³ хлоридів Mg(II) та Al(III), отриманих з MgO та Al у HCl, розчинами NaOH та Na₂CO₃ згідно методики [14]. Цитратну форму Mg,Al-ШПГ синтезували шляхом розчинення Mg,Al-CO₃ у розчині лимонної кислоти з подальшим осадженням лугом [12]. До 400 см³ гарячої води (50 °С), що містила 20 г Mg,Al-CO₃, поступово додавали 44,1 г (0,21 моль) лимонної кислоти при перемішуванні на магнітній мішалці до повного розчинення ШПГ. Отриманий прозорий розчин, перемішуючи, прикапували в слабкому потоці азоту зі швидкістю 5 см³/хв до 300 см³ розчину, який містив 20 г NaOH (0,5 моль). Приготовлену суміш (рН = (8,5 ÷ 9,0)) кип'ятили зі зворотним холодильником впродовж 10 год. Потім осад переносили на скляний фільтр № 4 та відмивали дистильованою водою. Отриманий продукт сушили при (60÷70) °С впродовж (8÷10) год, визначали його склад та використовували його як в якості сорбенту, так і для отримання композиційного магнітного сорбційного матеріалу.

Синтез інтеркальованого гексаціаноферат(II)-іоном Zn,Al-ШПГ. Методи отримання інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами Zn,Al-ШПГ ґрунтуються на аніонному обміні Cl⁻-аніонів у міжшаровому просторі ШПГ на аніони [Fe(CN)₆]⁴⁻ [15, 16], а також на прямому осадженні з розчинів сумішею ZnCl₂ та AlCl₃ при рН = 9,0 ÷ 10,0 у присутності K₄[Fe(CN)₆] (в стехіометричних кількостях), що вводиться у реакційну суміш паралельно чи перед додаванням NaOH [17, 18]. Синтез вказаних матеріалів проводять у атмосфері газу, очищеного від CO₂, та з використанням декарбонізованої води та луку через значну селективність ШПГ щодо карбонат-іонів. Для попередження утворення змішаних солей (калійцинкових гексаціанофератів) рекомендоване мольне співвідношення вихідних реагентів – K₄[Fe(CN)₆] та Al, становить 1:4 [15].

Для синтезу інтеркальованого гексаціаноферат(II)-іоном Zn,Al-ШПГ Zn₄Al₂(OH)₁₂[Fe(CN)₆]_{0,5}·nH₂O (Zn,Al-FeCN) шляхом співосадження згідно

методик [18, 19] використовували 5-ти горлову колбу об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$, в яку додавали за допомогою піпетки 10 см^3 2 моль/дм^3 розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1 моль/дм^3 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та 200 см^3 дистильованої води без CO_2 , а також 50 см^3 гарячого водного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який містив $1,1616 \text{ г}$ вказаної солі. Отриману реакційну суміш перемішували магнітною мішалкою впродовж 1 год у потоці N_2 (для запобігання забруднення CO_2). Після її охолодження до кімнатної температури вводили перистальтичним насосом зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ 5% водний розчин NaOH . При цьому процесі спостерігалось утворення осаду та підвищення значення рН. Після досягнення $\text{pH}=10,2$ додавання NaOH припиняли, а суміш перемішували ще впродовж 12 год у потоці N_2 . Потім колбу з реакційною сумішшю герметично закривали для підтримання інертної атмосфери та витримували у сушильній шафі 24 год при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий осад ретельно відмивали 5–7 разів на скляному фільтрі №4 та сушили при кімнатній температурі впродовж декількох діб.

Синтез інтеркальованого гексаціанофератом міді (II) Zn,Al-ШПГ.
Приготування зразка Zn,Al-ШПГ, інтеркальованого гексаціанофератом міді (II), (Zn,Al-CuFeCN) проводили в два етапи:

- 1) отримання зразка Zn,Al-FeCN за вище наведеною методикою;
- 2) отримання Zn,Al-CuFeCN у результаті сорбції $\text{Cu}(\text{II})$ з її водного розчину.

Варто зазначити, що попередньо нами [20, 21] визначено високу ефективність ($99,7 \%$) вилучення $\text{Cu}(\text{II})$ з водних розчинів Zn,Al-FeCN ($\text{pH} = 4,0$). Даний процес більш детально розглянуто в наступних розділах.

Для синтезу зразка Zn,Al-CuFeCN у конічну колбу зі шліфом ємністю 2 дм^3 вносили повітряно-суху наважку Zn,Al-FeCN та додавали водний розчин ($\text{pH} = 4,0$) $\text{Cu}(\text{II})$ з концентрацією $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ при $V/m = 100$. Суспензію періодично струшували впродовж 2 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції тверду фазу відокремлювали від рідкої центрифугуванням при 5000 об/хв . Отриманий осад сушили при кімнатній температурі впродовж декількох діб.

Наочним підтвердженням процесу утворення комплексних сполук $\text{Cu}(\text{II})$ з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами в міжшаровому просторі Zn,Al-FeCN є зміна білого

забарвлення твердої фази сорбенту на червоно-буре, характерне для гексаціаноферату міді (II) [22], що вказує на міцну фіксацію вказаного іону металу у структурі ШППГ. Крім того, встановлено, що в розчинах після проведеної десорбції Cu(II) зі зразка Zn,Al-CuFeCN дистильованою водою при різних значеннях рН = 3,0÷9,0 іону вказаного металу практично не виявлено.

Синтез магнетиту. Для отримання магнетиту (Fe_3O_4) використовували оснащену електродами для вимірювання рН колбу об'ємом 1 дм³ з 300 см³ дистильованої води, в яку у проточній атмосфері азоту при постійному перемішуванні додавали зі швидкістю 2,5 м³/хв 200 см³ підкисленого 2 см³ H_2SO_4 розчину, що містив по 0,05 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Далі встановлювали додаванням 50 % розчину NaOH рН реакційної суміші ($10,0 \pm 0,5$). Утворений після осадження чорний осад відстоювали у матковому розчині при 70 °С впродовж 2 год та залишали на ніч у слабкому потоці азоту. Потім за допомогою постійного магніту осад відокремлювали, декілька разів промивали водою до постійного рН = 7,0 та висушували в сушильній шафі при 70 °С. Після цього осад розтирали в агатовій ступці та отриманий сорбент зберігали в закритому поліетиленовому посуді до використання.

Синтез магнітних Mg,Al- та Zn,Al-ШППГ, інтеркальованих цитрат-іонами. Для отримання магнітного Mg,Al-ШППГ, інтеркальованого цитрат-іонами, – $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}] \cdot \text{Cit} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$, ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$) дисперсію Fe_3O_4 (5,6 г) у 200 см³ дистильованої води та суспензію Mg,Al-Cit (24,3 г) у 400 см³ дистильованої води обробляли впродовж 1 год в ультразвуковій ванні «УЗВ-28» (частота 40 кГц, потужність 100 Вт). Потім розчини об'єднували, перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 10 хв та знову обробляли ультразвуком 30 хв. При цьому утворювався повільно старіючий колоїд, що виділяв близько 5 % води на добу. Варто зазначити, що виділення осаду поблизу полюсів сильного Nd-магніту не спостерігалось, це вказувало на стійку структуру даного колоїду. У потужному гравітаційному полі цей колоїд руйнується з утворенням осаду, що відокремлювали центрифугуванням при 4500 об/хв. Осад витримували в сушильній шафі при 70 °С впродовж 16 год.

Для отримання магнітного Zn,Al-ШПГ, інтеркальованого цитрат-іонами, – $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{11}] \cdot \text{Cit} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$, ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$) використовували вищезазначену схему. Колби, що містили суспензію 24,3 г Zn,Al-Cit у 400 см^3 дистильованої води та 5,8 г дисперсію Fe_3O_4 у 200 см^3 дистильованої води, обробляли впродовж 1 год в ультразвуковій ванні (40 кГц, 100 Вт). Отримані суспензії змішували 10 хв на магнітній мішалці та знову проводили ультразвукову обробку впродовж 30 хв. Виділений центрифугуванням при 4500 об/хв осад сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 16 год. Отримані вказаним способом магнітні ШПГ містили 18,79 % Fe_3O_4 .

Синтез калійцинкового гексаціаноферату (II). Для отримання калійцинкового гексаціаноферату (II) – $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (KZnHCFe) застосовували осадження цинку гексаціанофератом (II) калію. До розчину, який містив 0,01 моль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ у 100 см^3 дистильованої води, повільно при перемішуванні зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ додавали 100 см^3 розчину, що містить 0,07 моля $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Потім суміш перемішували ще 2 год та залишали на ніч для повного осадження. Утворений білий осад 5 разів відмивали дистильованою водою на воронці Бюхнера з фільтром «синя стрічка» та витримували при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ у сушильній шафі.

Синтез магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II). Отримання магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$) проводили за наступною схемою. Спершу синтезували Fe_3O_4 шляхом осадження при взаємодії суміші з еквімолярним співвідношенням $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з NaOH при $\text{pH} = (10 \pm 0,5)$ в атмосфері азоту. Потім відмивали отриманий чорний осад у реакційній колбі декілька разів охолодженою дистильованою водою, що не містила кисень, та відокремлювали його за допомогою магніту і додавали 250 см^3 розчину з 10,92 г $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Далі отриману суміш перемішували у потоці азоту впродовж 4 год. Потім за допомогою перистальтичного насосу вводили в неї зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ $38,75 \text{ см}^3$ розчину 1 моль/дм³ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та перемішували ще впродовж 3 год. Отриманий осад відмивали дистильованою водою, відокремлювали за допомогою магніту,

сушили при 70 °С та зберігали до використання у закритому посуді. Отриманий вказаним способом сорбент містив по ~ 50 мас. % Fe_3O_4 та $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2.1.2. Модельні водні середовища

У роботі використовували модельні радіоактивні розчини ^{137}Cs та ^{90}Sr з питомою активністю $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, що готували зі зразкових радіоактивних розчинів (ЗРР) вказаних радіонуклідів (середня енергія β -випромінювання для ^{137}Cs становить $1,87 \cdot 10^{-1}$ МеВ/Бк·с, для ^{90}Sr – $1,96 \cdot 10^{-1}$ МеВ/Бк·с [23]). Такий рівень активності гарантував надійне визначення вмісту радіонуклідів.

Модельні водні розчини U(VI), Cs(I), Sr(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Zn(II), хромат- та фосфат-аніонів з заданими концентраціями готували шляхом розчинення у дистильованій воді відповідних наважок їх солей: $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CsCl, SrCl₂, K_2CrO_4 , KH_2PO_4 кваліфікації «х.ч.» та $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 кваліфікації «ч.д.а.».

Водні розчини Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- -іонів з концентраціями (20–200) мг/дм³ готували розчиненням у дистильованій воді їх відповідних солей: NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaHCO₃, NaNO₃ кваліфікації «х.ч.».

Для встановлення у модельних водних розчинах іонної сили (I_{NaCl} , I_{NaClO_4}) 0,01 додавали в необхідній кількості 1 моль/дм³ NaCl/NaClO₄.

Десорбуючі водні розчини NaOH, Na_2CO_3 та H_2SO_4 готували з відповідних фіксаналів.

2.1.3. Реальні водні середовища

Для досліджень у роботі використовували реальні водні середовища: природні (поверхневі, підземні) води різного сольового вмісту, в які додатково вводили радіонукліди та інші досліджувані неорганічні токсиканти, а також низькоактивні РРВ.

Застосування зразків реальних природних вод, враховуючи існуючий ризик їх забруднення радіонуклідами та неорганічними токсикантами, особливо в

регіонах, розташованих поблизу промислових підприємств (наприклад, урановидобувних шахт), АЕС, у межах розвитку зон тектонічних порушень у результаті десорбції токсикантів з гірських порід, дозволяє оцінити ефективність досліджуваних сорбентів у реальних умовах очищення природних водних середовищ.

Визначення ефективності сорбційного вилучення U(VI) проводили на зразку низькоактивних РРВ – стічної шахтної води уранопереробного підприємства ДП «СхідГЗК» (м. Жовті Води, Дніпропетровська обл., Україна), склад якої наведено в Додатку А (табл. А.1).

Для визначення ефективності сорбційного вилучення ^{137}Cs застосовували природну поверхневу воду, склад якої наведено в Додатку А (табл. А.2), в яку додатково вводили ^{137}Cs зі ЗРР.

Ефективність сорбційного вилучення Cu(II), Co(II) та Cd(II) досліджували на зразках природних вод, склад якої наведено в Додатку А (табл. А.3). У досліджувані проби вод додатково вводили іони вказаних металів у кількості $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ та витримували їх 24 год для встановлення концентраційної рівноваги.

При дослідженні процесів сорбції хромат-іонів у динамічних умовах використовували природну підземну воду, склад якої наведено в Додатку А (табл. А.4).

Для встановлення ефективності сорбційного очищення від фосфат-іонів використовували природні поверхневі води (р. Остер, Чернігівська обл. та р. Либідь, м. Київ) склад яких наведено в Додатку А (табл. А.5).

Сорбційне концентрування ^{137}Cs на магнітному калійцинковому гексаціанофераті (II) проводили з природних вод, склад яких наведено в Додатку А (табл. А.6). У досліджувані зразки вод додатково вводили ^{137}Cs у кількості $(0,05-1) \cdot 10^3$ Бк/дм³ та стабільний ізотоп Cs^+ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Підготовлені зразки вод витримували впродовж 24 год для встановлення ізотопної рівноваги.

Сорбційне концентрування Cu(II) на магнітному калійцинковому гексаціанофераті (II) та Zn,Al-ШПГ , інтеркальованому гексаціаноферат (II)-іоном, проводили з природних вод, склад якої наведено в Додатку А (табл. А.7).

Сорбційне концентрування фосфат-іонів проводили з природних поверхневої (р. Хомора, Хмельницька обл.) та підземних вод (м. Київ), склад яких наведено в Додатку А (табл. А.8).

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методи аналітичного контролю

Визначення активності радіонуклідів. Визначення $\Sigma\beta$ -активності ^{137}Cs та ^{90}Sr , а також при дослідженні сорбційного концентрування з природних вод – ^{40}K , здійснювали радіометричним методом на β -радіометрі «КРК-1-01А» за активністю сухого залишку аликвоти розчину або сухої наважки сорбенту в експериментах з сорбційного концентрування з природних вод. При використанні вказаного методу відбирали аликвоту розчину 3 см^3 (до та після сорбційного очищення досліджуваного водного середовища) або $0,5000\text{ мг}$ наважки повітряно-сухої твердої фази, яку попередньо розтирали, розміщували її на алюмінієвій чашці однакової стандартної геометрії ($S_{\text{чашки}} = 9,07\text{ см}^2$), упарювали насухо та проводили вимірювання $\Sigma\beta$ -активності 5 разів для статистичної обробки даних, тривалість одного виміру – 1000 с .

Калібрування β -радіометра «КРК-1-01А» при дослідженні природних вод проводили за ізотопом ^{40}K , використовуючи попередньо розтерту сіль KCl кваліфікації «х.ч.» та виходячи з розрахунку, що наважка $1,000\text{ г}$ KCl відповідає активності $14,77\text{ Бк}$.

Визначення активності ^{137}Cs проводили відразу після проведення експерименту, ^{90}Sr – через 18 діб після встановлення рівноваги $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, без радіохімічного відокремлення препарату Sr-90 .

При обробці експериментальних даних використовували уточнені на момент застосування значення питомої активності радіоактивних міток, розраховані згідно наступної формули:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (2.1)$$

де A_0 та A – значення питомої активності вихідного розчину (за паспортом) та на момент застосування, Бк/дм³,

$$\lambda = 0,693/T_{1/2},$$

$T_{1/2}$ – період напіврозпаду, одиниці вимірювання співрозмірні з часом

t – час, що пройшов від вимірювання A_0 до A [24, 25].

Визначення концентрації U(VI). Фотометричне визначення концентрації U(VI) проводили згідно методики [26], що ґрунтується на утворенні забарвленої комплексної сполуки ураніл-іонів з арсеназо III – найбільш чутливим та селективним реагентом. Для цього аліквоту розчину 10 см³ поміщали у мірну колбу ємністю 25 см³, додавали 10,0 см³ 12 моль/дм³ азотної кислоти, попередньо обробленої сечовиною (10 г (NH₂)₂CO додавали до 1 дм³ HNO₃), доливали 3 см³ 0,25 % водного розчину арсеназо III, дистильовану воду до мітки та перемішували. Вимірювання оптичної густини отриманого розчину здійснювали через 20 хв на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при $\lambda=656$ нм, товщині кювети 3 см відносно «холостого» розчину. Межа визначення складала 5 мкг U(VI)/дм³.

Визначення концентрації Cs⁺, Sr²⁺, K⁺, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Al(III), Mg(II), Fe(II,III). Атомно-абсорбційне визначення концентрації вказаних елементів у водних розчинах проводили на спектрофотометрі «С-115-М1» при наступних довжинах хвиль (λ , нм): 852,1 (Cs), 460,7 (Sr), 324,7 (Cu), 240,7 (Co), 228,8 (Cd), 232,0 (Ni), 213,9 (Zn), 280,1 (Mn), 283,3 (Pb), 285,2 (Mg), 309,3 (Al), 248,3 (Fe). Для полум'я використовували суміші газів (повітря/ацетилен та ацетилен/оксид азоту (I)) залежно від досліджуваного елементу. Для побудови калібрувального графіка у полум'я пальника по черзі вводили чотири стандартні розчини з концентраціями відповідного елементу, що

вкладаються у діапазон визначення, включаючи концентрацію, близьку до тієї, що визначається. Оптимальний діапазон визначення складав $(0,7 \div 7,0)$ мг/дм³.

Методом МС-ІЗП визначали концентрації Cu(II) у природних водних середовищах без концентрування на досліджуваних поліфункціональних матеріалах. Для досліджень використовували спектрометр «ICP-MS Agilent 7500 се». Градувальні розчини готували з міжнародного стандартного зразка 2.74473.0100 «ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®». Межа визначення складала $(0,01 - 0,05)$ мкг/дм³.

Визначення концентрацій хромат-аніонів. Визначення концентрації хромат-аніонів у розчині проводили за допомогою спектрофотометричного методу згідно методики [27] з дифенілкарбазидом у кислому середовищі, що є найбільш чутливим, селективним та специфічним для Cr(VI). Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу в такому середовищі складає $4,17 \cdot 10^4$. На інтенсивність забарвлення суттєво впливає якість реагенту дифенілкарбазиду. Використання фосфорної кислоти дозволяє маскувати навіть значні кількості Fe(III), присутні в водному розчині. Межа визначення хромат-аніонів становить 15 мкг/дм³, похибка визначення ± 5 %.

Методика виконання аналізу: аліквоту розчину хромат-аніонів у кількості $2 \div 10$ см³ вносили у мірну колбу ємністю 25 см³, додавали 3 см³ 0,05 моль/дм³ H₂SO₄, 1,5 см³ H₃PO₄ (1:10), 1 см³ 0,25 % свіжоприготовленого шляхом розчинення 0,25 г дифенілкарбазиду в 100 см³ ацетону (або етилового спирту) з додаванням 1 см³ H₂SO₄ (1:9) розчину вказаного реагенту, дистильовану воду до мітки. Перемішували та вимірювали оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при $\lambda=546$ нм, товщині кювети $l=3$ см відносно розчину порівняння, яким є суміш всіх компонентів, крім Cr(VI).

Концентрацію хромат-аніонів у розчинах визначали з калібрувального графіка. Побудова калібрувального графіка: в окремі мірні колби ємністю 25 см³ відбирали по 10, 20, 25, 30, 40, 50 та 100 мкг Cr(VI), відповідно. У кожену колбу додавали 3 см³ 0,1 N H₂SO₄, 1,5 см³ H₃PO₄ (1:10), 1 см³ 0,25 % розчину

дифенілкарбазиду, дистильовану воду до мітки. Перемішували та вимірювали оптичні густини розчинів на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектра при $\lambda=546$ нм, товщині кювети $l=3$ см відносно розчину порівняння.

Метод ІЗП-МС використовували для визначення концентрації хромат-аніонів при низькому їх вмісті (< 15 мкг/дм³) у модельних розчинах. Дослідження проводили на спектрометрі «ICP-MS Agilent 7500 ce». Градувальні розчини готували з міжнародного стандартного зразка 2.74473.0100 «ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®».

Визначення концентрації фосфат-аніонів. Фотометричне визначення концентрації фосфат-аніонів проводили згідно [28], застосовуючи реакцію утворення гетерополікомплексної сполуки фосфату з молібдатом амонію у кислому середовищі (у присутності солей стибію):



Під дією аскорбінової кислоти Мо(VI) у гетерополікомплексній сполуці фосфату відновлюється до середнього ступеня окислення +5,5, який відповідає суміші еквівалентних кількостей Мо(VI) та Мо(V). Внаслідок цього утворюється сполука, забарвлена у синій колір – «молібденова синь».

Для визначення концентрації фосфат-аніонів аліквоту розчину 25 см³ поміщали у мірну колбу ємністю 50 см³, додавали 5,0 см³ попередньо приготовленого змішаного реактиву, який зберігали < 24 год, дистильовану воду до мітки та перемішували. Змішаний реактив готували наступним чином: 125 см³ 5 моль-екв/дм³ сірчаної кислоти змішували з 37,5 см³ розчину молібдату амонію (20 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 500 см³ дистильованої води), доливали 75 см³ 1 моль/дм³ розчину аскорбінової кислоти та 12,5 см³ розчину стибій(III)тартрату калію (0,274 г $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 100 см³ дистильованої води). Вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину здійснювали через 10 хв на спектрофотометрі «СФ-16» у видимій області спектру при $\lambda=720$ нм, товщині кювети 3–5 см відносно «холостого» розчину. Градувальний графік лінійний в інтервалі (0,02–2,5) мг/дм³ (за молярним коефіцієнтом поглинання з використанням кювет різної товщини), що дозволяло

визначати вміст фосфат-аніонів у реальних зразках поверхневих та підземних вод. Помилка визначення фосфат-аніонів при їх вмісті у воді на рівні $\leq 0,02$ мг/дм³ становила 30 %, а при $\geq 0,2$ мг/дм³ – не більше $\pm (2-3)$ %.

Визначення концентрації органічного вуглецю. Вміст карбоксилат-іонів у структурі інтеркальованих органічними реагентами ГМДТА та ДТПА Zn,Al-ШПГ встановлювали на підставі визначення концентрації загального органічного вуглецю хроматографічним методом [29].

2.2.2 Математичний розрахунок розподілу форм знаходження радіонуклідів, неорганічних екотоксикантів, хромат- та фосфат-аніонів у водних розчинах

Для врахування відносної частки форм знаходження радіонуклідів, неорганічних екотоксикантів, хромат- та фосфат-аніонів у водних середовищах з різним значенням рН здійснювали розрахунок розподілу їх форм для досліджуваних значень концентрацій у модельних водних розчинах. При цьому брали до уваги концентраційні умови (комплексоутворювальних лігандів та іонів металів чи неметалів) наступні процеси: гідроліз (зокрема, з утворенням полімерних форм), комплексоутворення з лігандами в розчині за участю мономерної форми екотоксиканту, участь лігандів у розчині в кислотно-основних реакціях (протонування), осадження (за добутками розчинності та константами утворення нерозчинних сполук). Для обчислень застосовували програмне забезпечення MEDUSA [30] та відповідні константи гідролізу форм існування екотоксикантів, стійкості комплексних сполук та дисоціації (протонування) відповідних лігандів, наведених авторами [31].

2.2.3. Методи дослідження процесів сорбції-десорбції

Сорбційні дослідження. Сорбційне вилучення ¹³⁷Cs (Cs(I)), ⁹⁰Sr (Sr(II)), U(VI), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Zn(II), хромат- та фосфат-аніонів з водних середовищ проводили у статичних умовах при кімнатній температурі. Для цього у конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ поміщали синтезований сорбент масою 0,0250–0,3000 г та додавали 50 см³ водного розчину

з питомою активністю ^{137}Cs та ^{90}Sr $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³ або з концентрацією стабільних ізотопів Cs^+ та Sr^{2+} , а також U(VI) , Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Pb(II) , Mn(II) , Zn(II) – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, у випадку хромат-іонів – 5,2 мг/дм³, фосфат-іонів – 50 мг/дм³. Отриману суспензію перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» (максимальна частота коливання платформи – 160 разів/хв) впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги конкретного токсиканту. Після сорбції здійснювали максимально повне відокремлення твердої фази від водної, в якій визначали концентрацію токсикантів після сорбції методами аналітичного контролю, наведеними в пн. 2.2.1. Варто зазначити, що вибір способу відокремлення водної фази залежав від умов проведення експерименту, типу сорбенту та його дисперсності. При проведенні більшості експериментів застосовували переважно центрифугування при 5000 об/хв. При дослідженні сорбційного концентрування фосфат-іонів та в експериментах з використанням калійцинкового гексаціаноферату (II) – фільтрування за допомогою фільтру «синя стрічка», магнітних сорбентів – магнітну сепарацію.

Для розрахунку величини сорбції радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів (a_s , мкмоль/г або мг/г), їх ступеню вилучення (R , %) та коефіцієнтів розподілу (K_d , см³/г) застосовували наступні формули:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

$$R = \frac{(A_0 - A_p)}{A_0} \cdot 100, \quad (2.4)$$

$$K_d = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.5)$$

$$K_d = \left(\frac{A_0 - A_p}{A_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.6)$$

де C_0 та C_p – концентрація неорганічних токсикантів у досліджуваних розчинах до та після сорбції, мкмоль/дм³ або мг/дм³;

A_0 та A_p – активність радіонуклідів до та після сорбції, Бк/дм³; V – об'єм досліджуваного розчину, дм³ (при визначенні K_d в см³);

m – наважка сорбенту, г.

Сорбційні дослідження у динамічних умовах. Дослідження процесів сорбції хромат-іонів вивчали у динамічному режимі. Наважку сорбенту 0,5000–1,000 г (фракція $\leq 0,25$ мм) поміщали в скляну хроматографічну колонку з внутрішнім діаметром 5 мм, внизу якої знаходилося скловолокно для запобігання виносу сорбенту при проведенні сорбційних процесів. У розчині, що пройшов через шар сорбенту, визначали концентрацію хромат-іонів. Швидкість фільтрування підтримувалася постійною і становила 1 см³/хв для всіх досліджуваних розчинів.

Ефективність вилучення хромат-іонів у динамічних умовах оцінювали за коефіцієнтом очищення ($K_{оч}$):

$$K_{оч} = \frac{C_0}{C_p}, \quad (2.7)$$

де C_0 та C_p – концентрація хромат-іонів у розчині вихідному та після сорбції, мг/дм³.

Ізотерми сорбції. Для визначення максимальної величини сорбції синтезованих сорбентів та вставлення механізмів вилучення токсикантів експериментально отримували ізотерми сорбції. При дослідженні ізотерм сорбції у конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ поміщали серію однакових повітряно-сухих наважок синтетичного сорбенту (0,050–0,100 г) та додавали по 50 см³ модельного водного розчину неорганічних токсикантів (у випадку радіонуклідів – їх стабільних ізотопів) з діапазоном концентрацій хромат-іонів – 5÷500 мг/дм³, фосфат-іонів – 10÷120 мг/дм³, інших неорганічних токсикантів – $(0,5\div 6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, та оптимальним значенням рН. Отриману суспензію перемішували впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги конкретного токсиканту. Після сорбції водну фазу

відокремлювали способами, описаними вище, та методами аналітичного контролю встановлювали залишковий вміст токсиканту.

Математичну обробку ізотерм сорбції здійснювали за допомогою найбільш поширених та простих рівнянь моделей Ленгмюра та Фрейндліха [32, 33], відповідно:

$$a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (2.8)$$

$$a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}, \quad (2.9)$$

де a_s – рівноважна величина сорбції радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів (мкмоль/г або мг/г);

a_∞ – максимальна величина сорбції радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів (мкмоль/г або мг/г);

C_p – концентрація неорганічних екотоксикантів у досліджуваних розчинах після сорбції, мкмоль/дм³ або мг/дм³;

K_L – константа ізотерми Ленгмюра;

K_F та $1/n$ – константи ізотерми Фрейндліха.

Кінетичні моделі сорбції. При дослідженні кінетики сорбції в процесі проведення сорбційного вилучення радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів з водних середовищ здійснювали відбір проб рідкої фази через різні проміжки часу та аналізували їх вміст. Тривалість сорбційних експериментів залежала від повного насичення сорбенту відповідним екотоксикантом (тривалості досягнення сорбційної рівноваги).

Для визначення кінетичних параметрів сорбції застосовували кінетичні рівняння моделей псевдопершого та псевдодругого порядків, запропоновані авторами [34, 35]:

$$\frac{da}{dt} = k_1(a_p - a_t). \quad (2.10)$$

$$\frac{da}{dt} = k_2(a_p - a_t)^2. \quad (2.11)$$

Для отримання лінійних форм зазначених рівнянь проводили їх інтегрування:

$$\log(a_p - a_t) = \log a_p - \frac{k_1}{2,303} t, \quad (2.12)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{a_p} t + \frac{1}{k_2 a_p^2}, \quad (2.13)$$

де t – тривалість процесу сорбції, хв; a_p – рівноважна величина сорбції, ммоль/г (мг/г);

a_t – величина сорбції, що досягається за час t , ммоль/г (мг/г);

k_1 – константа швидкості реакції, хв⁻¹;

k_2 – константа швидкості реакції, хв⁻¹·г·ммоль⁻¹ (хв⁻¹·г·мг⁻¹).

Крім того, при дослідженні сорбції U(VI) на зразку Zn,Al-ДТПА застосовували загальноприйнятий підхід для визначення кінетичних характеристик сорбції [36, 37], виходячи з наступних умов:

а) вихідна концентрація U(VI) – M_0 , моль/дм³ дорівнює вихідній концентрації активних центрів сорбента – S_0 , моль/дм³. Вказаний процес описується наступним рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot M_t \cdot S_t = k_2 \cdot C_t^2, \quad (2.14)$$

де x – концентрація сорбованого урану (VI), моль/дм³;

t – час, хв;

k_2 – константа швидкості реакції, дм³/(моль·хв);

S_t – концентрація активних центрів сорбенту, що досягається за час t , моль/дм³;

M_t – концентрація іонів урану (VI), досягнута за час t , моль/дм³;

C_t – сорбційна ємність, досягнута за час t , моль/г.

Після інтегрування маємо:

$$k_2 = \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) / \Delta t, \quad (2.15)$$

де C_0 – вихідна сорбційна ємність, моль/г.

б) вихідна концентрація U(VI) та вихідна концентрація активних центрів сорбента різні, але їх можна співставити. У цьому випадку процес описується наступним рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot M_t \cdot S_t = k_2 (M_0 - x)(S_0 - x). \quad (2.16)$$

Після інтегрування маємо:

$$k_2 = \frac{1}{\Delta t (S_0 - M_0)} \ln \frac{(S_0 - x)M_0}{(M_0 - x)S_0}. \quad (2.17)$$

Моделювання процесів сорбції U(VI) на основі закономірностей кінетики реакцій у розчинах здійснювали, виходячи з умови, що вихідні концентрації U(VI)₀ ([U(VI)₀]) для досліджень кінетики сорбції обрані рівними концентраціям активних центрів сорбентів ([R₀]) або були більш низькими.

При рівності вихідних концентрацій U(VI)₀ та активних сорбційних центрів на основі порівняння кінетики сорбції з відомими закономірностями кінетики звичайних реакцій у розчинах [36, 37] взаємодія U(VI) з сорбентом відповідає реакції другого кінетичного порядку:

$$\frac{d[U(VI)]}{dt} = k \cdot [U(VI)] \cdot [R]. \quad (2.18)$$

Згідно [36, 37], отримаємо рішення рівняння (2.18):

$$\frac{1}{[U(VI)_t]} - \frac{1}{[U(VI)_0]} = k \cdot t, \quad (2.19)$$

де [U(VI)_t] – поточна концентрація U(VI) у розчині;

[U(VI)₀] – вихідна концентрація U(VI) у розчині;

t – тривалість сорбції, хв;

k – константа другого порядку.

Відомо [36, 37] також, що у разі різних, але порівняних за величиною, вихідних концентрацій компонентів реакції другого порядку залежність їх поточних концентрацій від часу взаємодії буде складнішою. У нашому випадку рівняння матиме вигляд:

$$\frac{1}{[R_0] - [U(VI)_0]} \cdot \ln \frac{[U(VI)_0] \cdot [R_t]}{[R_0] \cdot [U(VI)_t]} = k \cdot t, \quad (2.20)$$

де $[R_0]$ – вихідна концентрація активних центрів сорбенту;

$[R_t]$ – поточна концентрація активних центрів сорбенту;

t – тривалість сорбції;

k – константа другого порядку.

При більш, ніж 10-кратному молярному надлишку активних центрів сорбенту рівняння (2.19) має перетворюватися на наступне рівняння псевдопершого порядку:

$$\ln \left(\frac{[U(VI)_0]}{[U(VI)_t]} \right) = \frac{k(I) \cdot t}{[R_0]}, \quad (2.21)$$

де $k(I)$ – константа псевдопершого порядку.

Десорбційні дослідження. Для вивчення процесів десорбції у статичних умовах зразок кальцинованого хроматвмісного Zn,Al-ШПГ отримували шляхом сорбції хромат-іонів у статичних умовах протягом 1 год при рН суспензії $\approx 5,0$. Експериментально було встановлено, що максимальні величини сорбції хромат-іонів на сорбенті досягаються в області рН вихідного розчину $\leq 6,0$. Хроматвмісний зразок висушували при температурі $60 \div 80$ °С, розтирали у фарфоровій ступці та просіювали крізь сито для отримання фракції $< 0,25$ мм. Вміст сорбованих хромат-іонів в отриманому матеріалі визначали за різницею концентрацій у вихідному та рівноважному розчинах. Ця величина склала 1,25 мг Cr(VI)/г сорбенту.

Десорбцію хромат-іонів проводили у статичних умовах при кімнатній температурі: в конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ вносили наважку 0,050–0,100 г сорбенту з сорбованим хромом (VI) та водні десорбуючі

розчини загальним об'ємом 25–50 см³. Суспензію безперервно струшували на апараті «АВУ-6С» протягом 1 год. Після встановлення рівноваги відокремлювали розчин центрифугуванням при 5000 об/хв тривалістю 30 хв та визначали концентрацію десорбованих хромат-іонів у розчині.

Дослідження процесів десорбції хромат-іонів також вивчали у динамічному режимі. Наважку хроматвмісного Zn,Al-ШПГ (1,25 мг Cr(VI)/г сорбенту) 0,5000–1,000 г (фракція $\leq 0,25$ мм) поміщали в скляну хроматографічну колонку з внутрішнім діаметром 5 мм, внизу якої знаходилося скловолокно для запобігання виносу сорбенту при проведенні десорбційних процесів. У десорбційному розчині, що пройшов через шар сорбенту, визначали концентрацію хромат-іонів. Швидкість фільтрування підтримувалася постійною і становила 1 см³/хв для всіх десорбційних розчинів.

Для встановлення можливості сорбційного концентрування токсичних аніонів та регенерації кальцинованої форми Mg,Fe-ШПГ нами досліджено десорбцію фосфат-іонів із фосфатвмісного зразка Mg₃Fe-КШПГ, отриманого шляхом сорбції фосфат-іонів у статичних умовах впродовж 4 год при рН суспензії $\approx 6,0$. Після сорбції тверду фазу відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв, висушували при 80 °С та розтирали в агатовій ступці, просіювали через сито до фракції $\leq 0,25$ мм. Вміст фосфат-іонів у вказаному сорбційному матеріалі розраховували як різницю концентрацій аніонів у розчині до та після сорбції. Залишковий вміст фосфат-іонів у зразку становив 58,6 мг PO₄³⁻/г сорбенту.

Десорбцію фосфат-іонів проводили трикратно у статичних умовах при безперервному струшуванні суспензії впродовж 4 год на апараті «АВУ-6С» (наважка сорбенту із сорбованими фосфат-іонами – 0,050 г, десорбуючі розчини – (0,01÷0,2) моль/дм³ NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, об'єм десорбентів – 20 см³). Після завершення процесу десорбції рідку фазу відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв або фільтруванням (фільтр «синя стрічка») та визначали в ній залишкову концентрацію десорбованих фосфат-іонів фотометричним методом, описаним вище.

Для визначення ефективності десорбції застосовували величину залишкового вмісту хромат- (фосфат)-іонів у зразках (a/a_0 , %) та ступінь десорбції (CD , %):

$$a/a_0 = \left(1 - \frac{C_p \cdot V}{m \cdot a_0}\right) \cdot 100, \quad (2.22)$$

$$CD = 100 - a/a_0, \quad (2.23)$$

де a – вміст хромат- (фосфат)-іонів у зразках після десорбції, мг/г; a_0 – вихідний вміст хромат- та фосфат-іонів у зразках, мг/г;

C_p – концентрація хромат- (фосфат)-іонів після десорбції, мг/дм³;

V – об'єм розчину, см³;

m – наважка сорбенту, г.

Сорбційне концентрування. При сорбційному концентруванні ¹³⁷Cs у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм³ вносили 1 г сорбенту та додавали аналізовані проби води об'ємом 0,5–1,5 дм³. Суспензію періодично струшували впродовж 1 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції твердої фази відокремлювали від рідкої магнітною сепарацією та визначали $\Sigma\beta$ -активність ¹³⁷Cs та ⁴⁰K (при використанні природних вод) за методикою, наведеною в п. 2.2.1.

При сорбційному концентруванні Cu(II) у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм³ вносили 0,500 г сорбенту та додавали аналізовані проби води об'ємом 1,0 дм³. Суспензію періодично струшували впродовж 2 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції твердої фази відокремлювали від рідкої центрифугуванням при 5000 об/хв та визначали в ній концентрацію Cu(II) за методикою, наведеною в пн. 2.2.1.

При сорбційному концентруванні хромат-іонів у динамічних умовах наважку сорбенту 0,5000–1,000 г (фракція $\leq 0,25$ мм) поміщали в скляну хроматографічну колонку з внутрішнім діаметром 5 мм, внизу якої знаходилося скловолокно для запобігання виносу сорбенту при проведенні сорбційних процесів, та пропускали через неї об'єм природної води. Швидкість фільтрування підтримувалася постійною та складала 1 см³/хв. У розчині, що пройшов через шар

сорбенту, визначали концентрацію хромат-іонів за методикою, наведеною в пн. 2.2.1.

При сорбційному концентруванні фосфат-іонів у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм³ вносили наважку сорбенту з розрахунку 0,500 г на 1 дм³ розчину, що аналізується, та додавали проби води об'ємом \geq 0,5 дм³. Суспензію періодично струшували впродовж 4 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції тверду фазу відокремлювали від рідкої центрифугуванням при 5000 об/хв та визначали в ній концентрацію фосфат-іонів за методикою, наведеною в пн. 2.2.1.

2.2.4. Рентгенофазовий метод

Рентгенографічні дослідження застосовували для визначення однофазності синтезованих поліфункціональних матеріалів. Рентгенівські дифрактограми повітряно-сухих зразків сорбентів отримано на дифрактометрі «ДРОН-2,0» з фільтрованим CoK_α -випромінюванням (30 кV та 20 mA), діапазоні кута 2θ склав 5–80° при швидкості руху лічильника 1 °/хв. Для досліджених зразків було встановлено параметри їх кристалічних ґраток з положення дифракційних ліній (110 і 006) та визначено міжшарові відстані (d) відповідно до першого базального відбиття. Математичну обробку дифракційних картин здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. Фазовий склад зразків сорбентів індексували за допомогою N-Treor09 [38] з пакету програм EXPO2013 [39].

2.2.5. Інфрачервона спектроскопія

Для запису інфрачервоних (ІЧ) спектрів поліфункціональних сорбентів використовували ІЧ Фур'є-спектрометр «Spectrum BX FT-IR». Дослідження проводили в області коливань кристалічної ґратки синтезованих матеріалів (4000–400) см⁻¹. Зразки для аналізу отримували методом таблетування. Для цього ретельно розтерті в агатовій ступці наважки сорбентів масою 5 мг змішували з 0,5 мг подрібненого сухого KBr, отриману суміш пресували в прес-формі при тиску

1700 кг/см². Такий метод підготовки зразків дозволяв отримати ІЧ-спектри твердої речовини, вільні від сторонніх смуг поглинання.

2.2.6. Метод потенціометрії

Значення рН вихідного розчину (pH_0) та рН розчину після проведення процесу сорбції (pH_p) контролювали іономіром «И-160 М» зі скляним електродом «ЭВЛ-1М3.1» при кімнатній температурі. Точність вимірювання становила $\pm 0,01$ рН. Значення pH_0 у модельних розчинах створювали додаванням необхідної кількості 0,1 моль/дм³ HNO₃/HCl або NaOH. Буферні розчини не застосовували у зв'язку з можливим конкуруючим впливом їх складових (введенням додаткових аніонів) при проведенні сорбційного вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів із водних середовищ [40].

2.2.7. Метод визначення величини рН точки нульового заряду

Визначення величини рН точки нульового заряду ($pH_{ТНЗ}$) досліджуваних ШПГ проводили відповідно до методик [31-43]: повітряно-суху наважку сорбційного матеріалу масою 0,025 г вносили в конічну плоскодонну колбу ємністю 50 см³, додавали 25 см³ водного розчину ($pH_0 = 2,0 \div 10,0$) та безперервно перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» впродовж 24 год. Після цього вимірювали значення pH_p іономіром «И-160 М» зі скляним електродом «ЭВЛ-1М3.1» та будували залежність $pH_0 = f(pH_p)$, поява плато на якій відповідала величині $pH_{ТНЗ}$.

2.2.8. Метод визначення міцності фіксації екотоксикантів поверхнею сорбентів

Для мінімізації повторного екологічного забруднення проведено оцінку можливості переробки шламів відпрацьованих сорбентів шляхом визначення міцності фіксації екотоксикантів поліфункціональними матеріалами. Відпрацьований шлам сорбенту, який містив досліджувані екотоксиканти, піддавали термічній обробці при 600 та 800 °С у муфельній печі. Вибір вказаних

температур обумовлено зменшенням ризику випаровування радіонуклідів та важких металів. У конічні плоскодонні колби зі шліфом вносили наважку 0,100 г порошку шламу (фракція $\leq 0,25$ мм) та додавали 50 см³ десорбційного реагенту. Суспензію безперервно перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» (максимальна частота коливання платформи – 160 разів/хв) впродовж 4 год та відокремлювали водну фазу центрифугуванням при 5000 об/хв, в якій визначали концентрацію екотоксикантів методами аналітичного контролю, наведеними в пн. 2.2.1.

Ступінь вилуговування (CB , %) екотоксикантів розраховували за формулою:

$$CB = \frac{C}{C_0} \cdot 100, \quad (2.24)$$

де C_0 – вміст екотоксикантів у зразку, г;

C – вміст екотоксикантів у контактному десорбційному розчині, г.

2.2.9. Методи визначення оцінки точності та достовірності експериментальних даних

Для визначення оцінки точності та достовірності отриманих експериментальних даних застосовували статистичні методи їх обробки [44]. При цьому всі вимірювання (відбір проб, їх підготовка) виконувались за однакових умов. Кількість виконаних вимірювань (n) однієї й тієї ж величини (x) становила 5. Критерій Стьюдента (t_p) визначали згідно умов $n=5$ та статистичної вірогідності $P=0,95$.

Розраховували середнє арифметичне значення величини, що визначається (\bar{x}), шляхом усереднення всієї сукупності вимірювань:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i, \quad (2.25)$$

де x_i – поточне значення величини, що визначається.

Обчислювали одиничне відхилення величини, що визначається (Δx_i):

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}, \quad (2.26)$$

Відповідно до отриманих результатів визначали стандартне відхилення величини, що визначається (S), її відносне середньоквадратичне відхилення (S_r) та довірчий інтервал (μ):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n-1}}, \quad (2.27)$$

$$S_r = \frac{S}{x}, \quad (2.28)$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.29)$$

Для встановлення оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували метод стандартних добавок, що ґрунтується на порівнянні визначених значень аналітичного сигналу проби (активності сухого залишку/оптичної густини аліквоти розчину) без радіонукліду чи неорганічного екотоксиканту та в присутності їх добавок у заздалегідь відомих кількостях.

Висновки до розділу 2

Наведено характеристику досліджуваних об'єктів – поліфункціональних матеріалів та модельних і реальних водних середовищ. Подано методики синтезу вказаних сорбентів та методи ідентифікації їх хімічного складу та структури (рентгенографічний метод та ІЧ-спектроскопія).

Представлено методи аналітичного контролю (спектрофотометричний, атомно-абсорбційний та МС-ІЗП, хроматографічний) неорганічних екотоксикантів у водних розчинах та радіометричний метод для визначення активності радіонуклідів, а також метод рН-іонометрії для вимірювання рН водних середовищ та визначення рН точки нульового заряду поверхні сорбентів, а також методи розрахунку розподілу форм знаходження радіонуклідів, неорганічних екотоксикантів, хромат- та фосфат-аніонів у водних розчинах

Описано умови проведення вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів сорбційним методом у статичних та динамічних умовах.

Наведено статистичні методи обробки результатів для оцінки точності та достовірності та метод добавок – для перевірки правильності визначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications / F.Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // *Catal. Today.* – 1991. – Vol. 11. – P. 173–301.
2. *Handbook of Layered Materials* / Edited by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 650 p.
3. Palladium(II) containing hydrotalcite as an efficient heterogeneous catalyst for Heck reaction / T.H. Bennur, A. Ramani, R. Bal [et al.] // *Catalysis Communications.* – 2002. – Vol. 3, N 10.– P. 493– 496.
4. Структура природных и синтетических анионных глин и их сорбционная способность / Э.О.Бутенко, В.С.Кравченко, С.А. Громилов [и др.] // *Вісник Приазовського державного технічного університету.* – 2009. – № 19. – С. 301 – 306.
5. Carlino S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods / S. Carlino // *Solid State Ionics.* – 1997. – N 98. – P. 73–84.
6. Kameda T. Hybrid inorganic/organic composites of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – N 44. – P. 840–845.
7. Meyn M. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides / M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly // *Inorg. Chem.* – 1990. – N 29 (26). – P. 5201–5207.
8. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия. – 1988. – 544 с.
9. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G.N.Pshinko, A.A.Kosorukov, L.N.Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // *Radiochemistry.* – 2011. – Vol. 53, N 3. – P.303–307.

10. Recovery of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxides of Zn and Al, intercalated with complexones / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets // *Radiochemistry*. – 2013. – Vol. 55, N 6. – P. 601–604.

11. Apelblat A. Citric acid / A. Apelblat. – Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2014. – 357 p.

12. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions / J. Zhang, F. Zhang, L. Ren [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 85, N 1. – P. 207 – 214.

13. Organic Anions of Pharmaceutical Interest Intercalated in Magnesium Aluminum LDHs by Two Different Methods / J. Tronto, E.L. Crepaldi, P.C. Pavan [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2001. – Vol. 356. – P. 227 – 237.

14. The Natural of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral / W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt // *J. Catalysis*. – 1986. – Vol. 101. – P. 352 – 359.

15. Physical and chemical interactions between Mg:Al layered double hydroxide and hexacyanoferrate / J.W. Boclair, P.S. Braterman, B.D. Brister, Z.M. Wang, F. Yarberry // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 161. – P. 249–258.

16. Hexacyanoferrate-interlayered hydrotalcite / M.J. Holgado, V. Rives, M.S. Sanromán, P. Malet // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 92. – P. 273– 283.

17. Mao G. Synthesis and CO₂ adsorption features of a hydrotalcite-like compound of the Mg²⁺-Al³⁺-Fe(CN)₆⁴⁻ system with high layer-charge density / G. Mao, M. Tsuji, Yu. Tamaura / G. Mao // *Clays Clay Miner.* – 1993. – Vol. 41. – P. 731–737.

18. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization / A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi [et al.] // *Appl. Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 182, N 2. – P. 237– 247.

19. Layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions, as a sorbent for removing cesium radionuclides from aqueous solutions / G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets [et al.] // *Radiochemistry*. – 2015. – Vol. 57, N 3. – P.259–265.

20. Удаление Cu(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами / Пузырная Л.Н., Яцик Б.П., Пшинко Г.Н. [и др.] // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 366–377.

21. 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 [и др.] // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 100 – 106.

22. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.]. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.

23. Марей А.Н. Методологические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды / А.Н. Марей, Н.Н. Зыкова. – М.: Изд-во МЗ СССР. – 1980. – 337 с.

24. НРБУ – 97. Державні гігієнічні нормативи. Норми радіаційної безпеки України. Київ: 1997. – 131 с.

25. Радиохимический анализ и радиохимические технологии / Под ред. Л.Н. Москвина. – СПб.: ВВМ, 2013. – 752 с.

26. Немодрук А.А. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильноокислых растворах / А.А. Немодрук, Л.П. Глухова // Журн. аналит. химии. – 1963. – Т. 18, № 1. – С.93–98.

27. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 711 с.

28. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с.

29. Kaplan L.A. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in fresh waters / L.A. Kaplan // Limnol. Oceanogr. – 1992. – Vol.5, N 37. – P. 1119–1125.

30. Program Medusa (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms / I. Puigdomenech, A. Zagorodni, M. Wang, M. Muhammed // Royal Institute of

Technology, Inorganic and Materials Chemistry, Sweden, 1999. (en linea).
<http://www.kemi.kth.se/medusa> Acceso: octubre 11 de (2007).

31. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.

32. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – Vol. 40. – P. 1361-1403.

33. Freundlich H. M. F. Over the adsorption in solution / H. M. F. Freundlich // *J. Phys. Chem.* – 1906. – Vol. 57. – P. 385–471.

34. Ho Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y.S. Ho, G. McKay // *Water Res.* – 2000. – Vol. 34, N 3. – P. 735–742.

35. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems / Y.S. Ho // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 136. – P. 681–689.

36. Бенсон С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М.: Мир, 1964. – 605 с.

37. Шмид Р. Неформальная кинетика / Р. Шмид, В.Н. Сапунов. – М.: Мир, 1985. – 263 с.

38. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-Treor09/ A. Altomare, A. Campi, C. Cuocci [et al.] // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – Vol. 42. – P. 763–775.

39. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data / A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo [et al.] // *J. Appl. Cryst. Computer programs.* – 2013. – Vol. 46. – P. 1–5.

40. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions / J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 32. – P. 252–260.

41. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios / R. Li, J.J. Wang, B. Zhou [et al.] // *Sci Total Environ.* – 2016. – Vol. 559. – P. 121–129.

42. Park J. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffer effect of oxide surfaces and incipient wetness / J. Park, J.R. Regalbutto // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 175. – P. 239–252.

43. Khan M.N. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents / M.N. Khan, A. Sarwar // Surf. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 14, N 3. – P. 461–469.

44. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений. Учебное пособие / В.В. Светозаров. – М.: Изд. МИФИ, 2005. – 40 с.

РОЗДІЛ 3

ІНТЕРКАЛЬОВАНИ НЕОРГАНІЧНИМИ ТА ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ
Zn,Al- ТА Mg,Al-ШПГ І ЇХ МАГНІТНІ КОМПЗИТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОД
ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ
НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ

На сьогодні, незважаючи на розмаїття різних типів сорбційних матеріалів природного та синтетичного походження, які використовуються у процесах очищення (доочищення) водних об'єктів навколишнього середовища та низькоактивних РРВ від радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів, залишається попит на створення екологічно доцільних та економічно доступних сорбентів з поліфункціональними властивостями для вилучення та концентрування токсичних металів, незалежно від форм їх знаходження (катіонних, аніонних чи нейтральних) у присутності значного вмісту типових неорганічних або органічних компонентів природних вод, що здебільшого негативно впливають на ефективність сорбційних матеріалів. Такими універсальними сорбентами є ШПГ, які у зв'язку з особливостями їх шаруватої структури одночасно поєднують у собі як катіоно-, так і аніонообмінні функції [1].

Одна із основних переваг вказаних матеріалів перед іншими сорбентами полягає в тому, що незалежно від варіювання розмірів та співвідношення, а також природи катіонів октаедричних шарів та аніонів міжшарового простору структура зазначених матеріалів залишається стабільною. Інтеркаляція ШПГ різними неорганічними та органічними лігандами здатна підвищити їх селективні властивості, що є важливим при очищенні (доочищенні) значних об'ємів вод складного хімічного складу від залишкових кількостей радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів. Крім того, відпрацьовані сорбенти на основі ШПГ переважно не потребують введення додаткових інертних матричних матеріалів при їх кондиціонуванні для подальшого безпечного зберігання або захоронення (у випадку вилучення радіонуклідів), оскільки завдяки будові, подібній до

природних глинистих та цеолітових матеріалів, можливим є використання технологій термічної обробки шламів водоочищення, які забезпечують при їх спіканні утворення кристалізаційних структур, що міцно іммобілізують вилучені радіонукліди та екотоксиканти, надійно ізолюючи їх від навколишнього середовища.

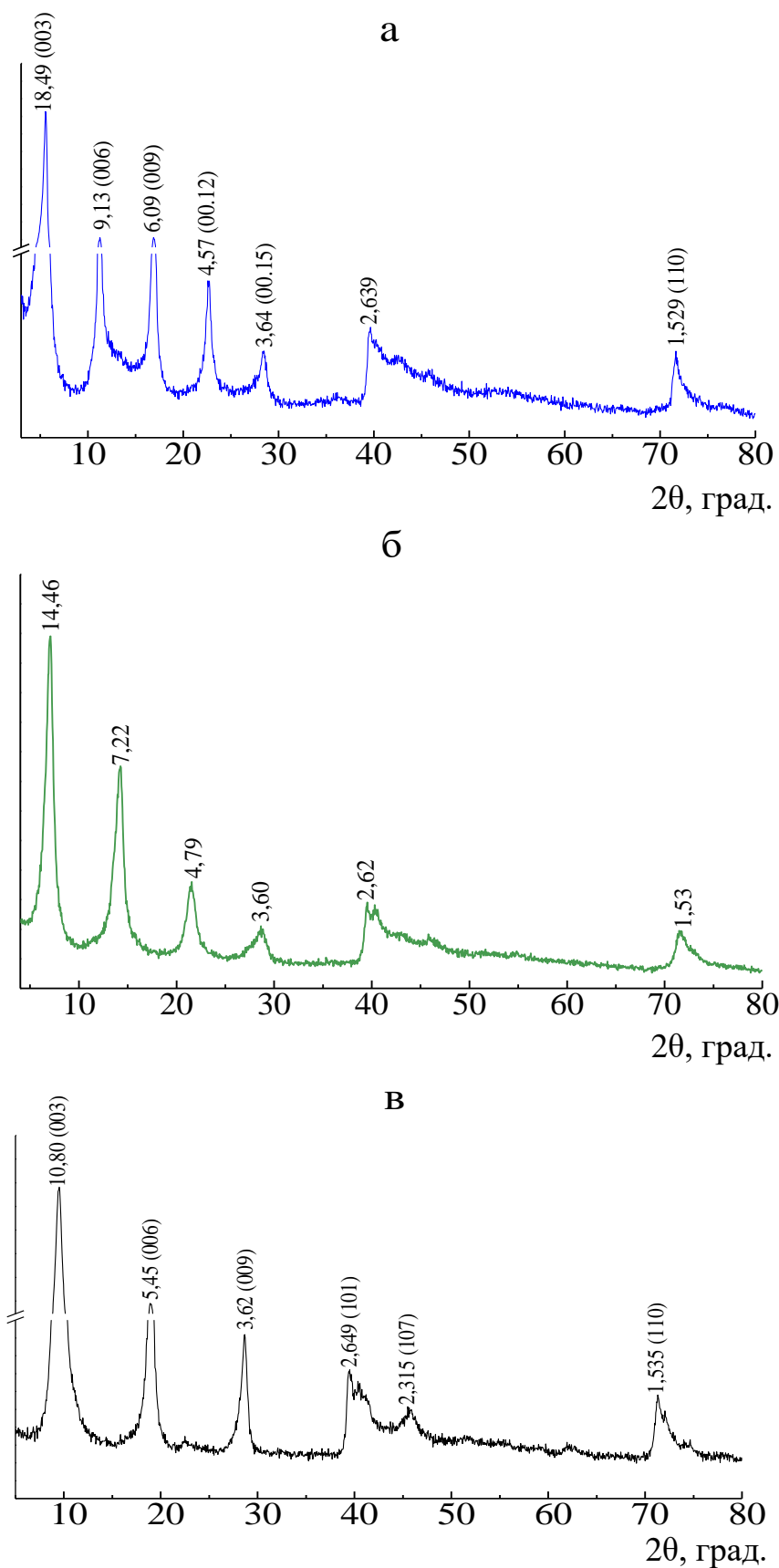
У даному розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей інтеркальованих неорганічними та органічними лігандами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітні композити для сорбційного очищення вод, в т.ч. підвищеної мінералізації, від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу [2-23]. Враховуючи особливості хімічних властивостей U(VI) та ^{137}Cs (Cs^+), а також Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) і Mn(II), нами запропоновані сорбенти, які містять у міжшаровому просторі неорганічні (карбонат- та гексаціаноферат (II)-аніони) та органічні (хелатні комплекси, оксикарбоксилат-аніони) ліганди, та феринольні групи на поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, для яких характерною є стійка взаємодія специфічних функціональних атомних угруповань з зазначеними екотоксикантами на основні положення 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 до нього 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 багат шаровій 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 (феринольні групи).

3.1. Рентгенографічні характеристики інтеркальованих неорганічними та органічними лігандами Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних форм

Рентгенівські дифрактограми Zn,Al-ШПГ зі співвідношенням $[Zn(II)]/[Al(III)] = 2:1$, інтеркальованих ГМДТА, ДТПА та гексаціаноферат (II)-аніоном отримані в діапазоні кутів подвійного відображення $2 \div 80^\circ 2\theta$ в режимі з кроком сканування $0,05^\circ 2\theta$ та розрахуком у кожній точці 3 с представлено на рис. 3.1. Встановлено, що дифракційних ліній, які б відповідали іншим стороннім кристалічним сполукам, не виявлено. Це свідчить, що отримані в даній роботі зазначені синтетичні сорбенти були однофазними. У початковій ділянці дифрактограми Zn,Al-ГМДТА (рис. 3.1a) спостерігається п'ять дифракційних смуг, що утворюють цілочисельну серію: 003; 006; 009; 00.12 та 00.15. Величина першого базального відбиття розрахована як середнє арифметичне – $(2d_{006} + 3d_{009} + 4d_{00.12} + 5d_{00.15})/3 = 1,825$ нм. Крім цих базальних дифракційних відбиттів спостерігається несиметрична дифракційна лінія 0,2639 нм з протяжним шлейфом у бік великих кутів та дифракційна смуга 110 з міжшаровою відстанню 0,1529 нм. Отримана рентгенівська дифрактограма Zn,Al-ГМДТА є типовою для шаруватих гідроталькітових структур. Вона показує, що при включенні органічних аніонів у міжшаровий простір значення першого спостережуваного базального дифракційного відбиття, характерного для Zn,Al-ШПГ зі співвідношенням $[Zn(II)]/[Al(III)] = 2:1$, збільшується від 0,764 нм до 1,825 нм. Величина висоти міжшарового простору, зайнятого аніонами ГМДТА, отримана шляхом віднімання висоти бруситоподібного шару, становить 1,345 нм. На думку авторів [24], при подібному вертикальному розташуванні ліганду гідроталькітоподібні шари повинні знаходитися на відстані 1,12 нм один від одного.



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

Рисунок 3.1 – Рентгенівські дифрактограми Zn,Al-ШПГ, інтеркальовані ГМДТА, ДТПА та гексаціаноферат (II)-аніоном

Відомо [25], що збільшення парафінового ланцюжка на 1 атом вуглецю призводить до подовження молекули в середньому на 0,126 нм. Таким чином, при вертикальному розташуванні однаково заряджених аніонів ліганду у Zn,Al-ГМДТА різниця у відстанях між бруситоподібними шарами повинна становити 0,504 нм, проте вона є значно меншою та становить 0,37 нм. Це підтверджує похиле розташування інтеркальованих амінокарбоксилат-аніонів у міжшаровому просторі, якщо молекули ГМДТА нахилені під однаковим кутом до базальної площини бруситоподібного шару, то цей кут дорівнює $\alpha \approx 47,2^\circ$ ($\arcsin \alpha = 0,37 \text{ нм}/0,504 \text{ нм}$).

На рентгенівській дифрактограмі Zn,Al-ДТПА (рис. 3.1б) спостерігаються 4 інтенсивні дифракційні піки, що утворюють приблизно цілочисельну серію рефлексів: 14.46, 7.22, 4.79, 3.618 Å. Це дозволяє, з одного боку, віднести дифракційні лінії, що спостерігаються, до базальних рефлексів $00l$, а з іншого боку – показує, що при входженні аніонів ДТПА у міжшаровий простір сорбенту висота міжшарового проміжку збільшується до 9,66 Å. Розрахована довжина аніона ДТПА складає ~ 14 Å, яка значно більша величини міжшарової відстані, яка спостерігається у досліджуваного Zn,Al-ДТПА. Таким чином, аніони ДТПА, як і ГМДТА у зразку Zn,Al-ГМДТА, розташовуються під кутом до площини, паралельній бруситоподібним шарам. Поряд з базальними рефлексами в області кутів подвійного відбиття більше 35° 2θ спостерігаються тільки широкі дифракційні полоси, утворені рефлексами загальних відбиттів. Їх асиметрія пов'язана з турбостратичним перешаруванням бруситоподібних шарів. Друге дифракційне відбиття, що спостерігається, ймовірно, відповідає відбиттю 110 ромбоєдричної решітки синтезованого Zn,Al-ДТПА. Його значення – 1,532 Å, вказує на те, що в процесі синтезу склад бруситоподібних шарів не змінюється і, відповідно, співвідношення $[\text{Zn(II)}]/[\text{Al(III)}]$ становить 2:1.

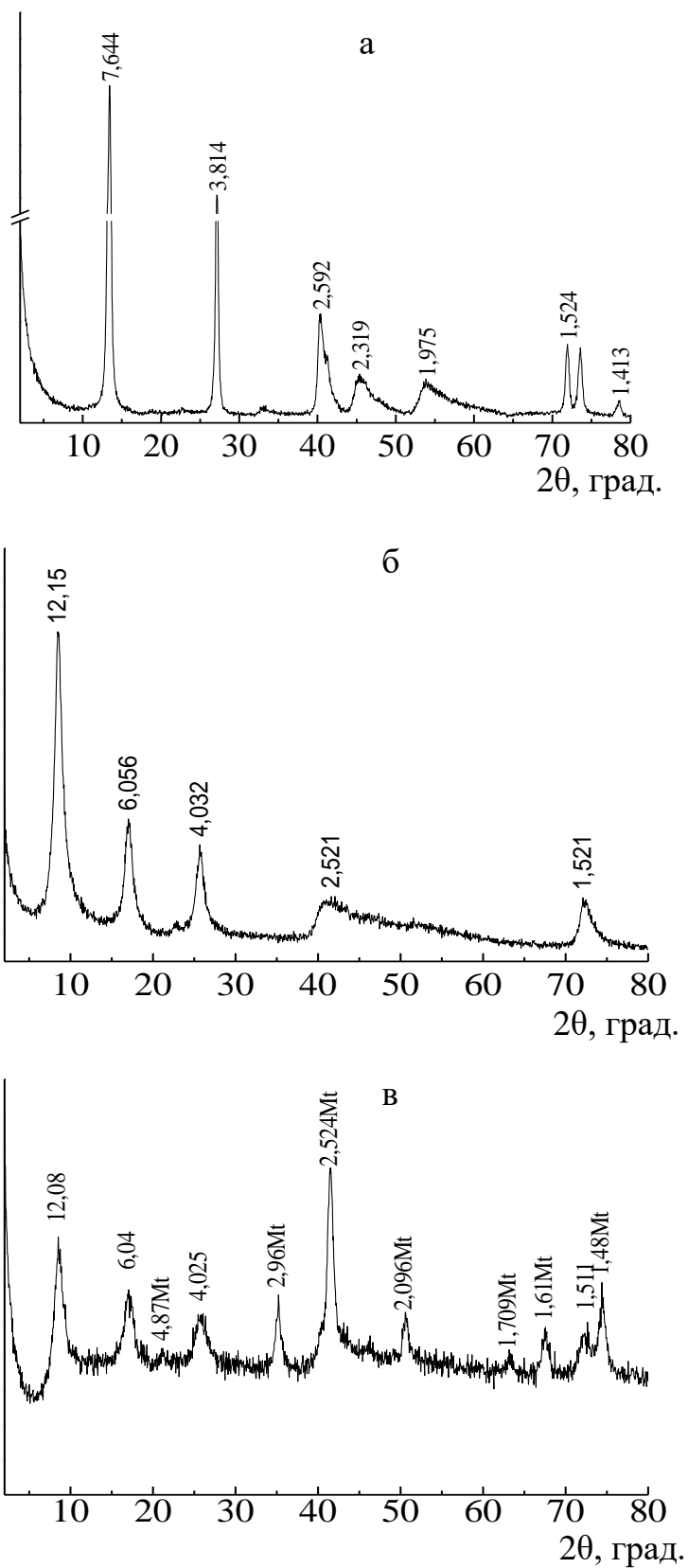
Як видно з рентгенівської дифрактограми Zn,Al-FeCN (рис. 3.1в), для області кутів подвійного відображення $10 \div 30^\circ$ 2θ характерними є три інтенсивних базальних рефлекси, співвідношення значень міжплощинних відстаней яких (10,80 Å (індекс Міллера – 003), 5,45 Å (006), 3,62 Å (009))

утворюють близьку до цілочисельної серію – 3:2:1, яка відповідає ШПГ ромбодричної структури. В області великих кутів з'являється ряд розмитих дифракційних піків (найбільш інтенсивний з міжплощинною відстанню 1,535 Å (110)), притаманних гідроталькітоподібним фазам зі турбостратичною структурою.

Виходячи із співвідношення $c = 3(2d_{006} + 3d_{003})/2$ та $a = 2d_{110}$, нами розраховано параметри гексагональної елементарної комірки, щоякі становлять $c = 32,63$ та $a = 3,072$ Å. Отримані результати корелюють з даними авторів [26] ($c = 32,56$ та $a = 3,066$ Å) для ШПГ з міжшаровими гексаціаноферат (II)-аніонами при співвідношенні $[Zn(II)]/[Al(III)] = 2:1$.

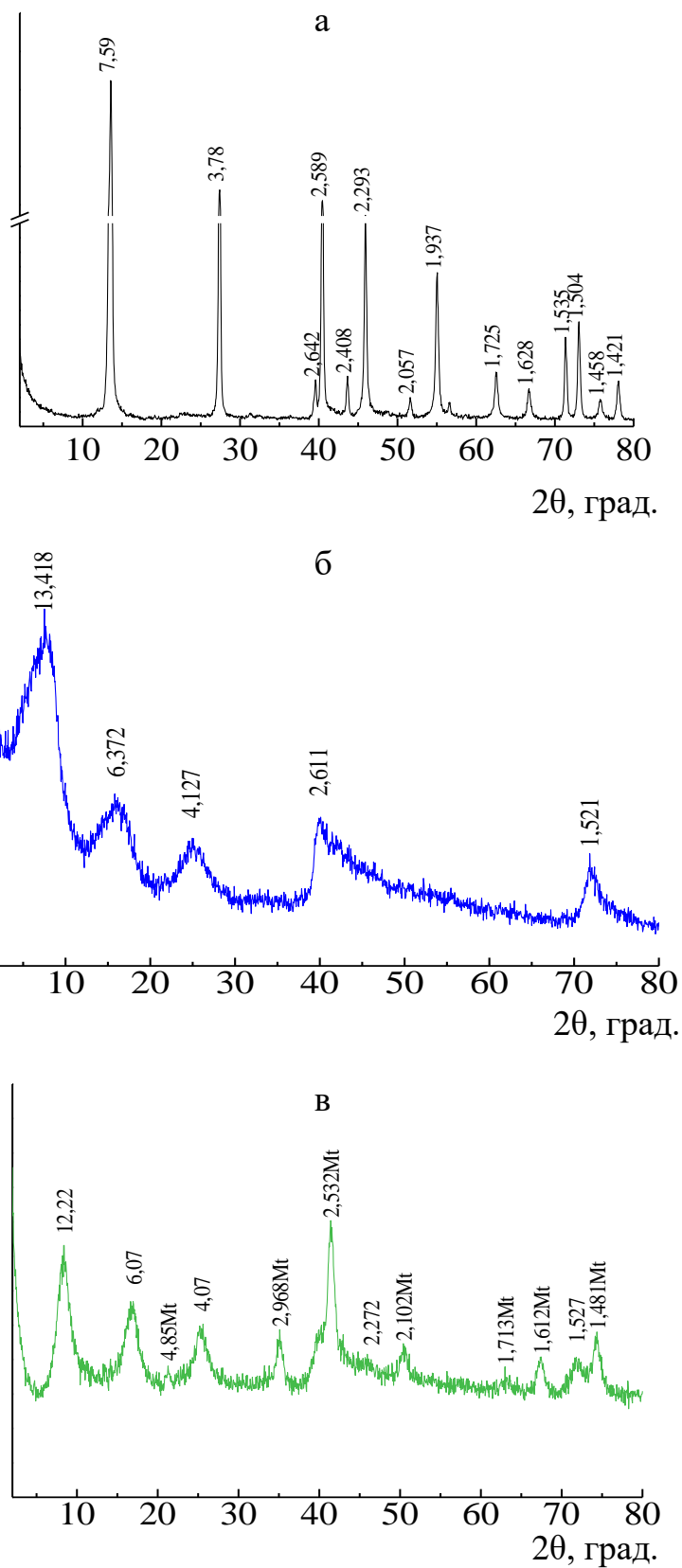
З порошкових рентгенівських дифрактограм карбонатної, цитратної та магнітної цитратної форм Mg,Al-ШПГ (рис. 3.2) та Zn,Al-ШПГ (рис. 3.3) видно, що після заміщення карбонатних міжшарових аніонів на цитратні спостерігається зсув базальних рефлексів 7,64 Å та 3,814 Å (див. рис. 3.2), 7,59 та 3,78 Å (див. рис. 3.3) у бік менших кутів подвійного відбиття. Базальні відбиття для Mg,Al-ШПГ збільшуються до 12,15 Å та 6,06 Å за рахунок заміщення карбонат-аніонів більшими за розміром цитрат-аніонами. Вказані величини базальних відбиттів співставимі з даними (11,8 – 12,2) Å, що наведено в літературі [27, 28]. На порошковій рентгенівській дифрактограмі магнітного сорбційного матеріалу Fe₃O₄/Mg,Al-Cit спостерігаються дифракційні лінії тільки магнетиту та цитратної форми ШПГ – Mg,Al-Cit.

Для Zn,Al-ШПГ базальні відбиття збільшуються до 13,41 та 6,37 Å також в результаті заміщення карбонат-аніонів більшими за розміром цитрат-аніонами. Зменшення інтенсивності дифракційних відбиттів та збільшення ширини дифракційних ліній пов'язано з меншими областями когерентного розсіювання та більш дефектною структурою Zn,Al-ШПГ після заміщення міжшарових карбонат-аніонів цитрат-аніонами. На рентгенівській дифрактограмі магнітного сорбційного матеріалу Fe₃O₄/Zn,Al-Cit спостерігаються дифракційні відбиття Zn,Al-ШПГ з міжшаровими цитрат-аніонами (12,22; 6,07; 4,07 та 1,527 Å) та дифракційні лінії магнетиту.



а – Mg,Al-CO₃, б – Mg,Al-Cit, в – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit

Рисунок 3.2 – Рентгенівські дифрактограми Mg,Al-ШПГ, інтеркальовані карбонат- та цитрат-аніонами, де Mt – фаза магнетиту



а – Zn,Al-CO₃, б – Zn,Al-Cit, в – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit

Рисунок 3.3 – Рентгенівські дифрактограми Zn,Al-ШПГ, інтеркальовані карбонат- та цитрат-аніонами, де Mt – фаза магнетиту

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 реакції координації між Fe^{2+} і Fe^{3+} та поверхневими гідроксильними групами зазначені іони заліза закріплюються на поверхні зразків магнітних ШПГ, як показано авторами [29].

3.2. Визначення $pH_{ТНЗ}$ інтеркальованих цитрат-аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних форм

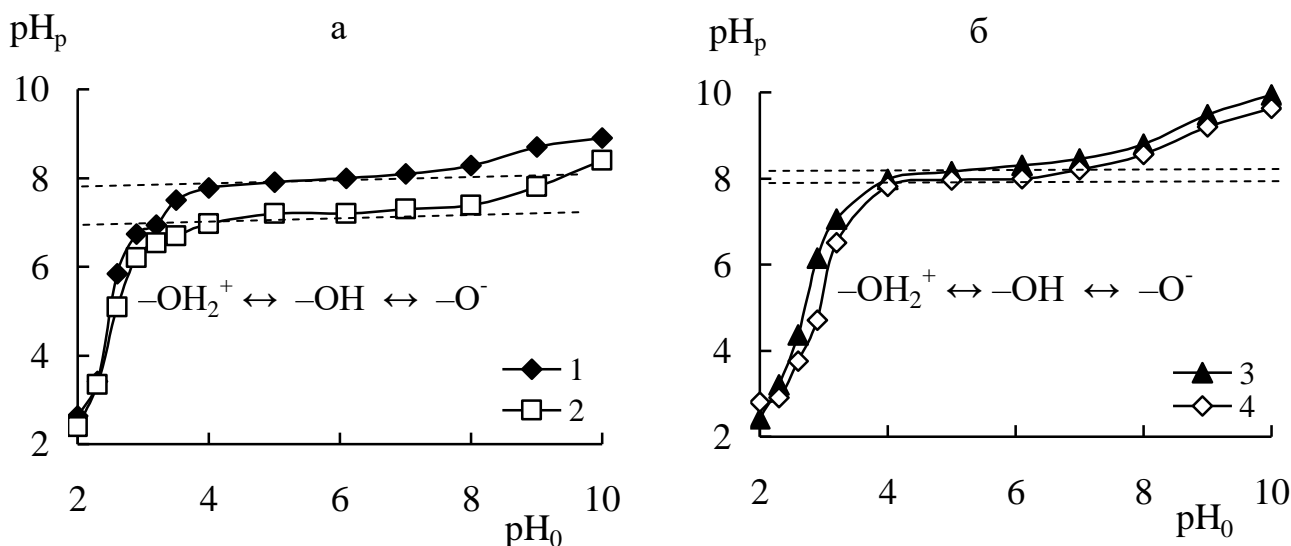
Важливим чинником, що впливає на процес сорбції катіонних та аніонних форм неорганічних екотоксикантів з водних середовищ, є заряд поверхні поліфункціональних сорбентів, що визначається граничним параметром – точкою нульового заряду (ТНЗ). У водному розчині наявність сумарного заряду на частках впливає на розподіл оточуючих їх іонів, що викликає збільшення концентрації протидіючих іонів. Тому характеристика ТНЗ дозволяє обґрунтувати раціональний вибір сорбційного матеріалу для вилучення конкретних форм екотоксикантів з водних розчинів.

На прикладі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-аніонами, та їх магнітних форм (рис. 3.4) розглянуто визначення величин $pH_{ТНЗ}$ згідно методик, наведених у розділі 2 [30, 31]. Як видно, для магнітних Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ з цитрат-аніонами у міжшаровому просторі характерні менші значення $pH_{ТНЗ}$ ($Fe_3O_4/Zn,Al-Cit$ – 7,2, $Fe_3O_4/Mg,Al-Cit$ – 7,9) порівняно з їх вихідними цитратними формами ($Zn,Al-Cit$ – 7,7, $Mg,Al-Cit$ – 8,1), які мають більший діапазон рН, де поверхня є позитивно зарядженою.

3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів інтеркальованими неорганічним та органічними лігандами Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітними композитами

3.3.1. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм U(VI)

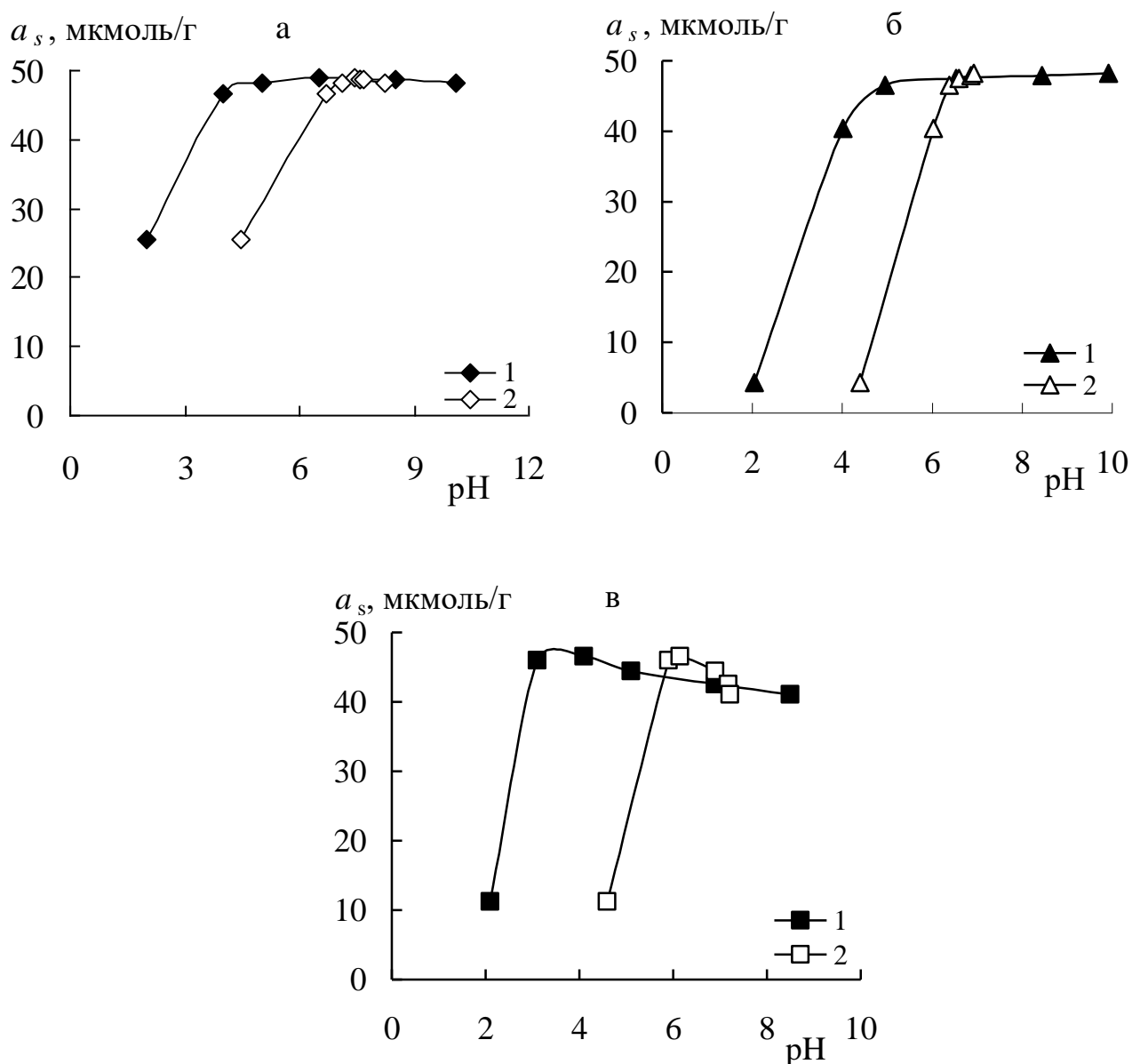
Вплив рН та механізм вилучення. Величина рН водного розчину є одним з найбільш визначальних параметрів процесів сорбційного очищення. На рис. 3.5 та 3.6 наведено залежність сорбції U(VI) на інтеркальованих гексаціаноферат (II)-, гексаметилендіамінтетраацетат-, диетилентриамінпентаацетат- та цитрат-іонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, а також цитратних магнітних композитів Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ від рН модельного водного середовища ($I(\text{NaClO}_4)=0,01$). Як видно, для вказаних досліджуваних поліфункціональних сорбентів на основі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ спостерігається зсув pH_p у слабкокислої та лужної області, обумовлений наявністю у структурі сорбентів амфотерних елементів.



1 – Zn,Al-Cit, 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-Cit}$, 3 – Mg,Al-Cit, 4 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$

Рисунок 3.4 – Визначення значень $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ цитратних та магнітних Zn,Al- (а) та Mg,Al-ШПГ (б) та візуальне зображення протонування/депротонування поверхні сорбентів

Сорбційна здатність зразків Zn,Al-ГМДТА, Zn,Al-ДТПА та Zn,Al-FeCN, а також Zn,Al-Cit, Fe₃O₄/Zn,Al-Cit та Fe₃O₄/Mg,Al-Cit відносно U(VI) різко зростає зі збільшенням рН₀ (від $\geq 2,0 - 2,5$) у результаті зменшення часткового розчинення досліджуваних ШПГ та конкурентного впливу Н⁺-іонів з UO₂²⁺-іонами.



1 – рН₀; 2 – рН_р

Рисунок 3.5 – 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/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³ $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$

Варто зазначити, що у кислій та нейтральній областях рН водного розчину U(VI) переважно перебуває у вигляді ураніл-катиону, мономерних та полімерних катіонних гідроксоформ [32, 33].

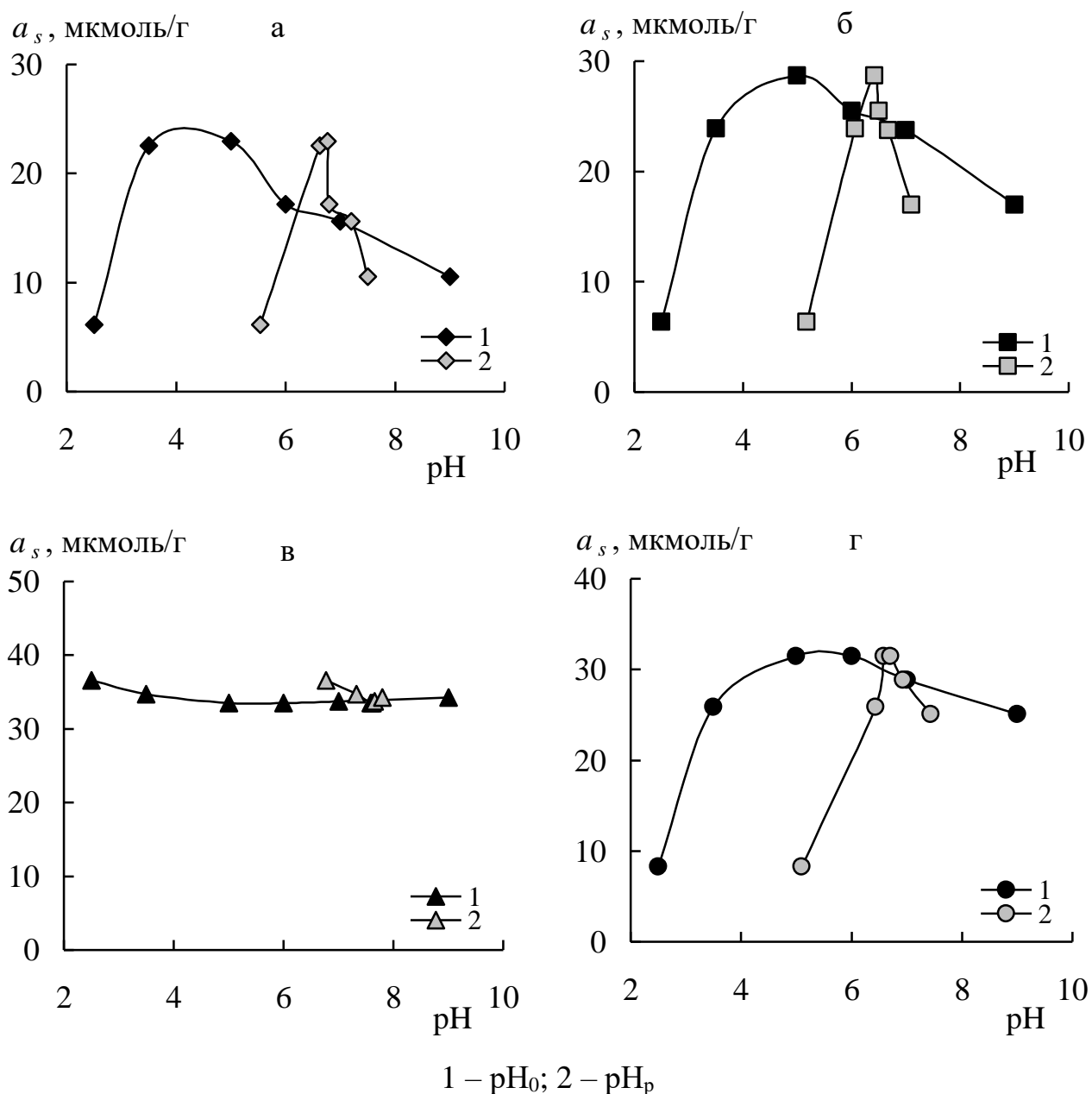


Рисунок 3.6 – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках Zn,Al-Cit (а), Fe₃O₄/Zn,Al-Cit (б), Mg,Al-Cit (в), Fe₃O₄/Mg,Al-Cit (г) при $C_0(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I(NaClO_4) = 0,01$

На зразках Zn,Al-ГМДТА в інтервалі $pH_0 = 4,0 \div 11,0$ ($pH_p = 6,7 \div 8,2$) та Zn,Al-ДТПА в інтервалі $pH_0 = 4,0 \div 10,0$ ($pH_p = 6,1 \div 7,0$) у порівнянні з іншими

ШПГ досягаються максимальні величини сорбції U(VI), що свідчить про ефективне вилучення як катіонних, так і аніонних форм U(VI) з водних середовищ, зокрема $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ та $[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)]^{4-}$, які утворюються при контакті водного розчину з повітрям [32, 33]. 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. 3.7).

Таким чином, основним механізмом вилучення U(VI) на зразках Zn,Al-ГМДТА, Zn,Al-ДТПА є утворення хелатних сполук U(VI) з досліджуваними комплексонами у міжшаровому просторі зазначених сорбентів – $[\text{UO}_2\text{Hgmdta}^{2-}]^-$ та $[\text{UO}_2\text{Hdtpa}^{2-}]^-$.

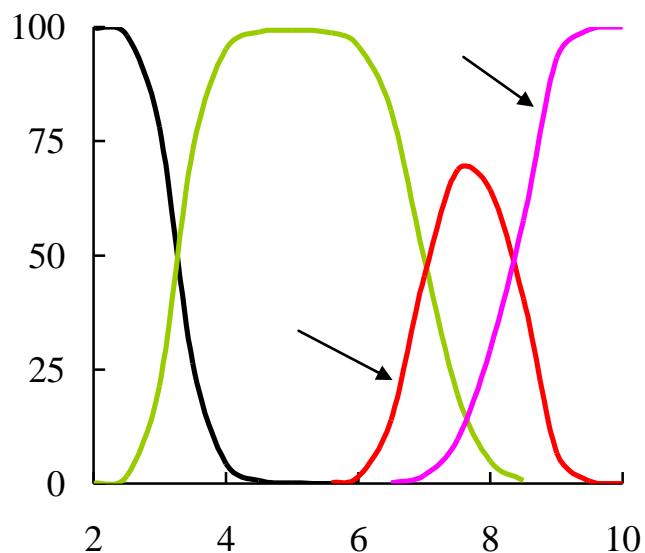


Рисунок 3.7 – Розраховані форми знаходження U(VI) у водному розчині у присутності ДТПА (dtpa) та карбонат-аніонів при $C(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C(\text{dtpa}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C(\text{CO}_3^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Для зразка Zn,Al-FeCN, на відміну від вище наведених Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих ГМДТА та ДТПА, при підвищенні значення pH_0 модельного

розчину до 9,0 ($pH_p = 7,3$) спостерігається незначне зниження сорбції U(VI). Це, ймовірно, зумовлено, сповільненням іонного обміну гексаціаноферат (II)-аніонів з аніонними формами зазначеного радіонукліду у міжшаровому просторі сорбенту, які сорбуючись на зовнішній, спочатку позитивно зарядженій, поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, надають їй негативний заряд. Крім того, підвищення концентрації OH^- -аніонів провокує зменшення кількості сорбційних центрів у результаті часткового обміну OH^- -аніонів на $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -аніони у міжшаровому просторі сорбенту [34].

Очевидно, що утворення комплексних сполук U(VI) з міжшаровими лігандом для Zn,Al-FeCN, як і у випадку Zn,Al-ГМДТА та Zn,Al-ДТПА, є одним із основних механізмів вилучення зазначеного радіонукліду. Крім того, у кислій та слабкокислій області рН можливим є ізоморфне заміщення UO_2^{2+} на Zn^{2+} у складі Zn,Al-FeCN [35], а також зв'язування U(VI) з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів сорбенту. У нейтральній та лужній областях рН, де домінуючими є аніонні форми U(VI), вилучення відбувається за рахунок іонного обміну.

Застосування цитратних форм Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітних композитів для очищення водних середовищ від U(VI) є менш ефективним у порівнянні з інтеркальованими комплексами та гексаціаноферат (II)-аніоном Zn,Al-ШПГ. При збільшенні $pH_0 \geq 6,0$ ($pH_p \geq 7,2$ для Zn,Al-Cit, $pH_p \geq 7,1$ – $Fe_3O_4/Zn,Al-Cit$, $pH_p \geq 7,6$ – Mg,Al-Cit, $pH_p \geq 7,75$ – $Fe_3O_4/Mg,Al-Cit$) характерним є зниження величин сорбції U(VI) із модельних розчинів на зазначених сорбентах, що обумовлено появою аніонних форм U(VI), конкурентним впливом OH^- -іонів та величиною $pH_{ТНЗ}$ сорбентів. Поступове депротонування функціональних груп зазначених сорбентів зі збільшенням рН водного розчину призводить до зростання негативного заряду поверхні бруситоподібних шарів ШПГ.

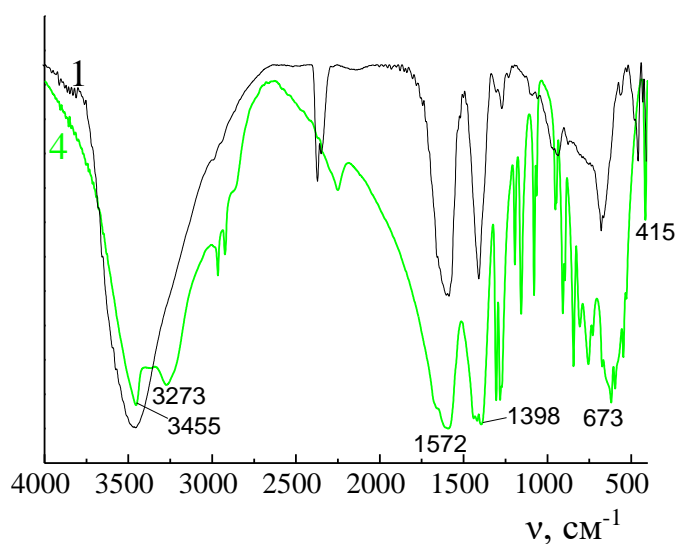
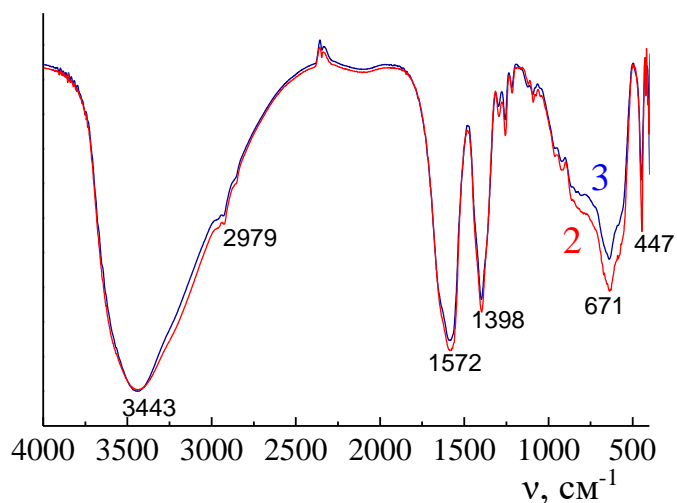
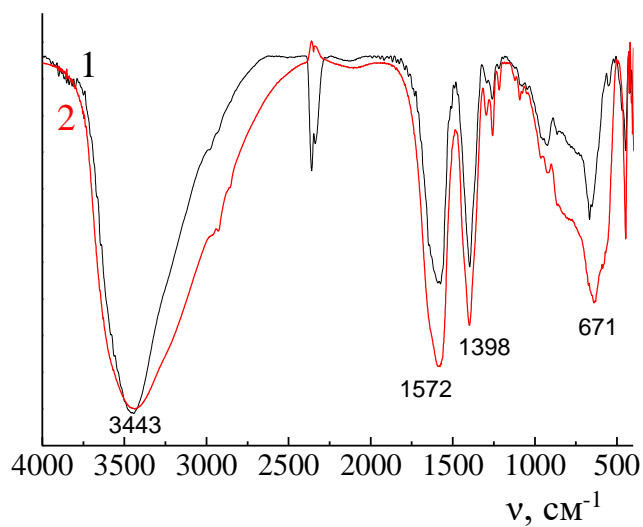
Вилучення U(VI) з водних середовищ цитратними формами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ та їх магнітними композитами обумовлено зовнішнім комплексоутворенням зазначеного радіонукліду з гідроксильними групами на

поверхні бруситоподібних шарів, а в разі магнітних композитів – ще й частково доступними феринольними групами магнетиту.

Як видно з рис. 3.8, на ІЧ-спектрах Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-аніонами, спостерігаються дві смуги поглинання при 1570 та 1400 cm^{-1} , які можна віднести відповідно до асиметричних та симетричних валентних коливань іонізованих COO^- -груп. У складі зазначених сорбентів протонованих COOH -груп не виявлено, про що свідчить відсутність смуги поглинання в області близькій до 1700 cm^{-1} .

Крім того, у спектрі цих сорбентів також не має смуги 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 cm^{-1} відноситься до деформаційних коливань COO^- -групи. Інтенсивна широка смуга поглинання при 3440 cm^{-1} вказує на валентні коливання міжплощинних молекул води та гідроксильних груп сорбентів. Деформаційні коливання молекул води замасковані більш інтенсивною смугою поглинання при 1570 cm^{-1} . На підставі отриманих ІЧ-спектрів оцінити утворення координаційних сполук U(VI) з цитрат-аніонами не видається можливим у зв'язку з його низьким вмістом після сорбції у зразку $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$.

Як показано вище у випадку застосування Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих аніонами ГМДА та ДТПА, за рахунок зв'язування U(VI) з функціональними групами досліджуваного органічного ліганду в міжшаровому просторі даних сорбентів, відбувається утворення хелатних сполук, що повністю корелює з даними авторів [36] та стійкістю відповідних комплексів (рис. 3.9). Розраховані форми знаходження U(VI) у водному розчині в присутності цитрат- та карбонат-аніонів підтверджують домінування ураніцитратних сполук – $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ та $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ в області $\text{pH} = 3,5 \div 7,0$, що узгоджується з даними потенціометричних та спектрофотометричних досліджень авторів [37] (константи утворення комплексів для $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ – $\lg\beta = (3,16 - 6,69)$, $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ – $\lg\beta = (15,25 - 19,26)$).



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), 4 – лимона кислота

Рисунок 3.8 – ІЧ-спектри зразків Mg,Al-ШПГ та його магнітного композиту до та після сорбції U(VI) (а, б, в), а також лимонної кислоти (в)

Також у кислій та слабкокислій областях рН можливим є ізоморфне заміщення UO_2^{2+} -катіонів на $Zn(II)$ або $Mg(II)$ у складі досліджуваних ШПГ, у нейтральній та лужній – електростатична взаємодія аніонних форм $U(VI)$ з позитивно зарядженою поверхнею сорбентів.

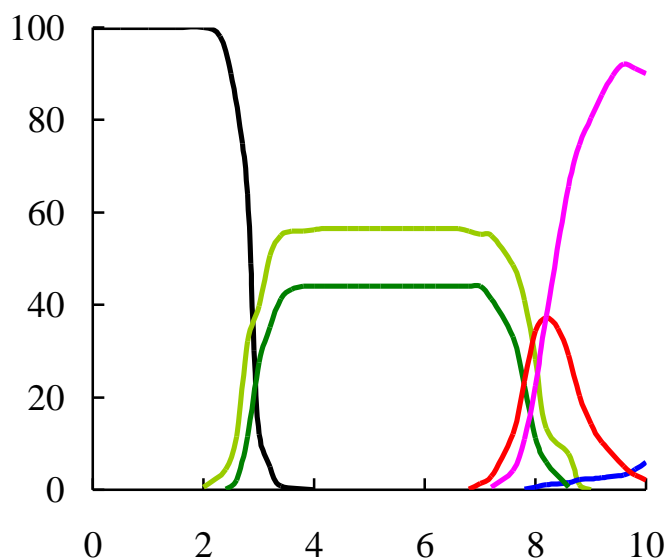


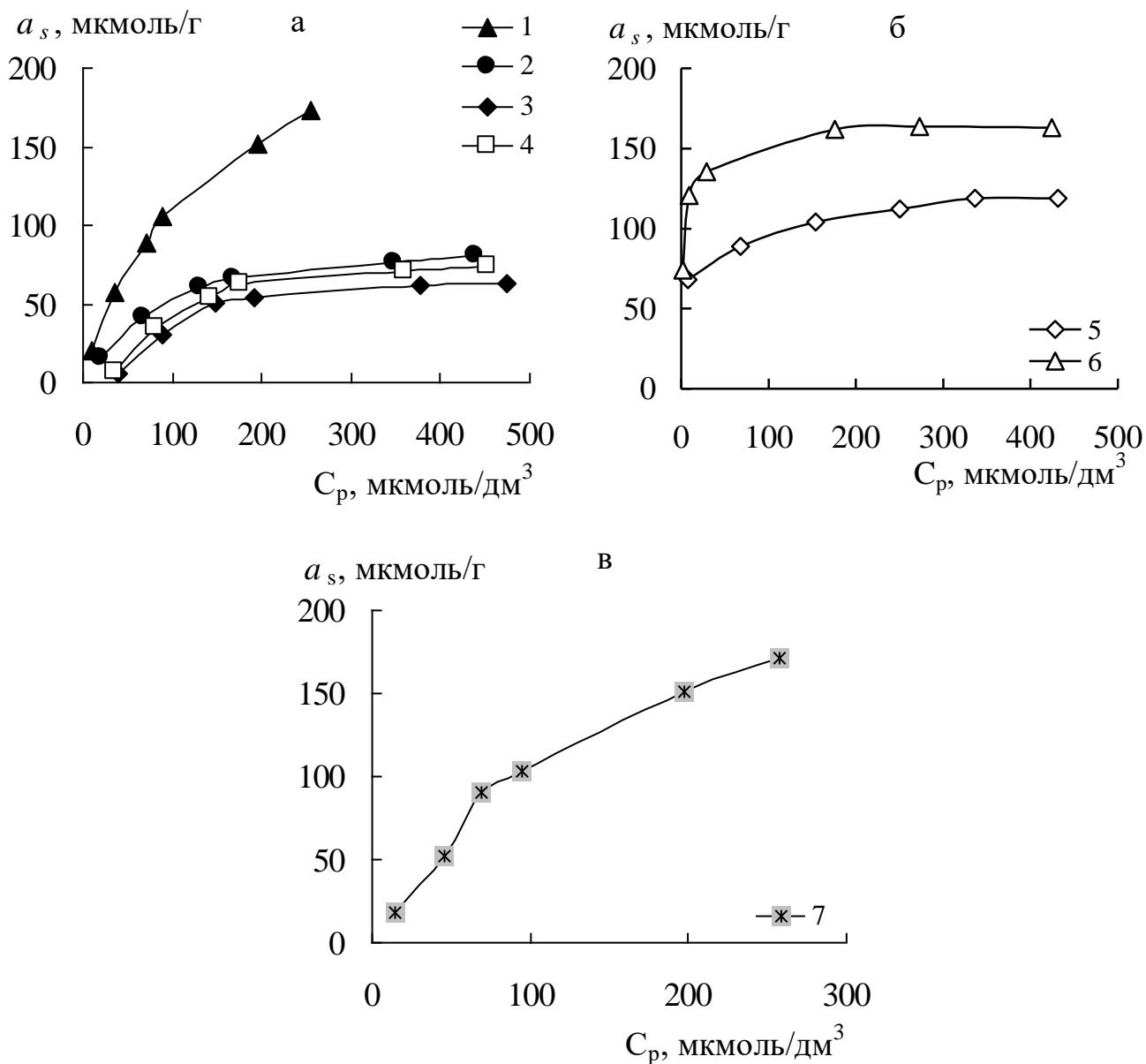
Рисунок 3.9 – Розраховані форми знаходження $U(VI)$ у водному розчині у присутності цитрат- та карбонат-аніонів при $C(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C(Cit^3) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Загалом сорбційна здатність інтеркальованих органічними та неорганічним аніонами Zn,Al - та Mg,Al -ШПГ, а також їх магнітних композитів щодо $U(VI)$ обумовлена фізичними властивостями ШПГ (розмірами міжшарового простору) та дифузійною відстанню до міжшарового ліганду, його орієнтацією у міжшаровому просторі, тобто доступністю функціональних груп, а також зарядом поверхні сорбентів. На підставі отриманих даних можна стверджувати, що селективність Zn,Al -ШПГ, інтеркальованих карбоксилатними комплексами – ДТПА та ГМДТА, у порівнянні з іншими досліджуваними ШПГ та їх магнітними композитами, є вищою при вилученні аніонних форм $U(VI)$.

Ізотерми сорбції U(VI). Для поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих лігандами, та їх магнітних композитів експериментально отримано ізотерми сорбції U(VI) з модельних розчинів при оптимальних значеннях рН₀ (тривалість сорбції – 1 год, крім Zn,Al-FeCN – 3 год) (рис. 3.10) та здійснено їх математичну обробку відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 3.1).

Як видно, характер ізотерм сорбції U(VI) досліджуваними формами сорбентів є подібним. Так, 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. 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 рН₀ = 5,0 – Zn,Al-FeCN > Mg,Al-Cit > Fe₃O₄/Mg,Al-Cit > Fe₃O₄/Zn,Al-Cit > Zn,Al-Cit та при рН₀ = 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 [38]. Введення нанодисперсних оксидів заліза (Fe₃O₄) до складу композиційних сорбентів на основі цитратних форм Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ призводить як до зниження сорбційної ємності для зразка Fe₃O₄/Mg,Al-Cit у $\approx 2,5$ рази, так і до збільшення кількості вилучення U(VI) в 1,3 рази для зразка Fe₃O₄/Zn,Al-Cit.



1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit, 3 – Zn,Al-Cit,
 4 – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit, 5 – Zn,Al-ГМДТА,
 6 – Zn,Al-ДТПА, 7 – Zn,Al-FeCN

Рисунок 3.10 – Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів на Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксилат-аніонами, та їх магнітних композитах (а, б), а також на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-аніоном (в) при $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$

Таблиця 3.1 – 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)-аніоном за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	pH ₀	За рівнянням Фрейндліха			За рівнянням Ленгмюра		
		K_F	$1/n$	R^{2*}	K_L	a_{∞} , мкмоль/г	R^2
Zn,Al-ГМДТА	7,5	52,7	0,164	0,9551	0,032	153,85	0,9901
Zn,Al-ДТПА	7,5	99,17	0,092	0,9921	0,25	166,7	0,9998
Zn,Al-Cit	5,0	20,3	0,185	0,9932	0,017	70,9	0,9999
Mg,Al-Cit	5,0	4,93	0,661	0,9823	0,008	250,0	0,9954
Fe ₃ O ₄ /Zn,Al-Cit	5,0	17,5	0,237	0,9297	0,009	92,6	0,9853
Fe ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit	5,0	3,93	0,524	0,9231	0,011	97,1	0,9966
Zn,Al-FeCN	5,0	2,39	0,781	0,9934	0,004	344,83	0,9974

Примітка: * R – коефіцієнт кореляції.

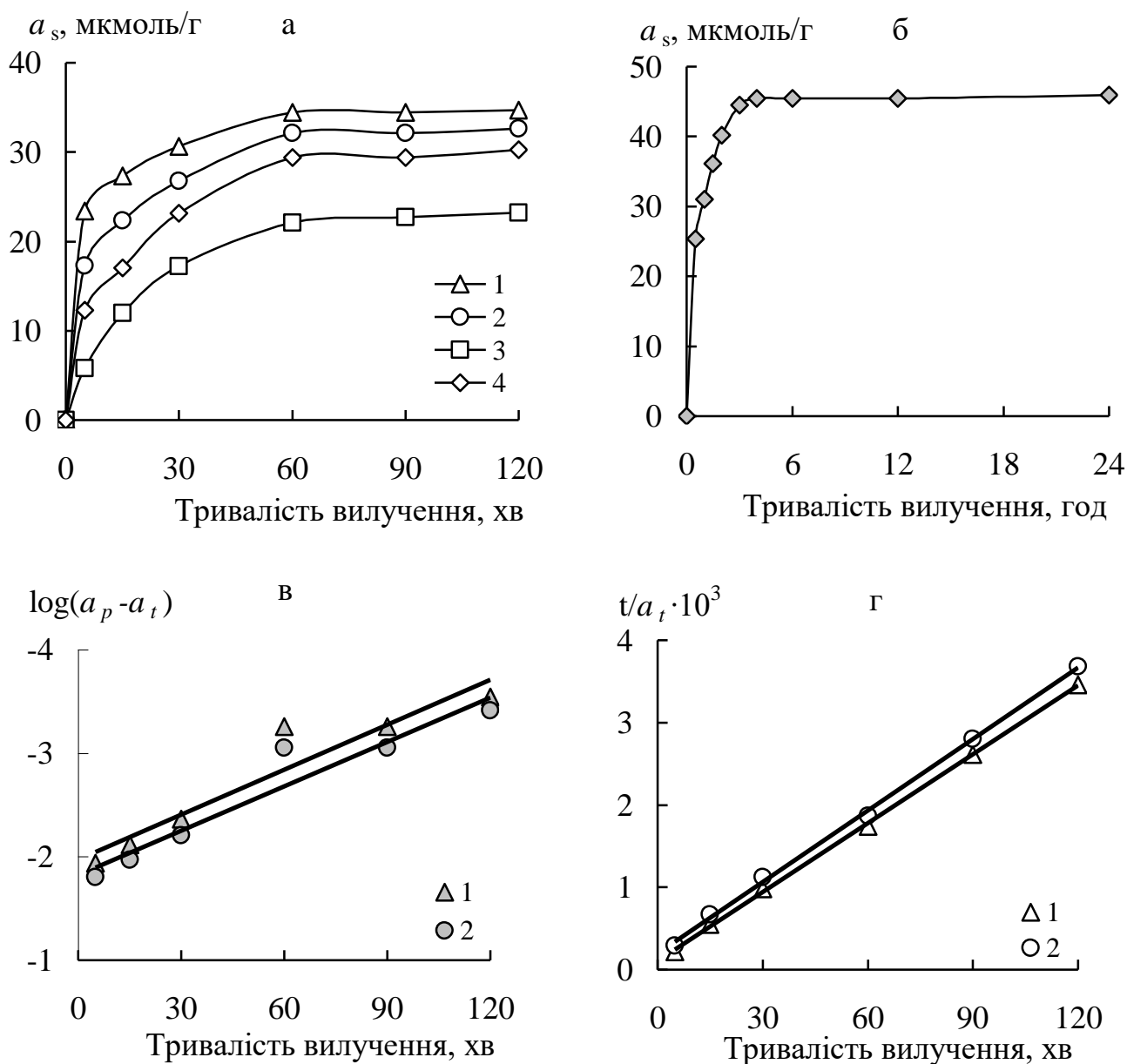
Вплив тривалості вилучення. Кінетичні характеристики сорбційних реакцій важливі як для з'ясування їх природи, так і у зв'язку з моделюванням технологічних процесів. У разі крупнозернистих сорбентів, які, як правило, використовуються у техніці, велике значення має дифузія субстрату з води в шар сорбенту. Кінетика таких реакцій досить складна [39, 40]. З іншого боку, при очищенні води та препаратів особливої чистоти, а також при проведенні різноманітних наукових досліджень застосовують високодисперсні сорбенти (наночастинки). Швидкі процеси дифузії у цьому випадку можна не враховувати, а сорбцію будь-якої речовини розглядати як результат її одностадійної взаємодії з незайнятими активними центрами сорбенту, рівномірно розподіленими в об'ємі розчину. Одностадійні ж процеси в розчинах в більшості своїй є реакціями другого кінетичного порядку [41]. Однак, згідно з [42], серед сорбційних процесів переважає перший кінетичний порядок. Цілком можливо, що при високій ємності

сорбентів не виключається і трансформація другого кінетичного порядку в псевдоперший.

На рис. 3.11 показана залежність величин сорбції U(VI) з модельних розчинів ($pH_0 = 5,0$, $C_{U(VI)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $I(NaClO_4) = 0,01$) на Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, та їх магнітними композитами від тривалості контакту твердої і рідкої фаз.

Як видно, величини сорбції різко зростають і 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, Fe₃O₄/Mg,Al-Cit, Zn,Al-Cit, Fe₃O₄/Zn,Al-Cit та через 3 год – на зразку Zn,Al-FeCN, тобто досягається сорбційна рівновага. Висока швидкість вилучення U(VI) на початковому етапі пов'язана зі значною кількістю доступних активних сорбційних центрів ШПГ, число яких з часом зменшується, що призводить з часом до уповільнення сорбції. Крім того, як вже зазначалось вище, переважно вилучення U(VI) відбувається внаслідок його зв'язування з міжшаровими лігандами сорбентів, тому на швидкість внутрішньої дифузії U(VI) у міжшаровому просторі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, суттєво впливають розміри відстані між бруситоподібними шарами.

На прикладі зразків Mg,Al-Cit та Fe₃O₄/Mg,Al-Cit проведена обробка отриманих даних згідно моделей кінетики сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків, запропонованих авторами [43,44]. Параметри кінетичних моделей та коефіцієнти лінійної кореляції для даних форм Mg,Al-ШПГ представлено в табл. 3.2 та 3.3. Як видно (рис. 3.11в, г), сорбція U(VI) найбільш достовірно описується моделлю псевдодругого порядку у всьому діапазоні тривалості сорбції на відміну від моделі псевдопершого порядку. Це вказує на переважаючий механізм вилучення U(VI) за рахунок хемосорбції [36].



1 – Mg,Al-Cit, 2 – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit,

3 – Zn,Al-Cit, 4 – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit, 5 – Zn,Al-FeCN

Рисунок 3.11 – Залежність величин сорбції U(VI) з водних розчинів на зразках Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих органічним та неорганічним лігандом, та їх магнітних композитів від тривалості контакту твердої та рідкої фаз (а, б) та моделі кінетики сорбції псевдопершого (в) і псевдодругого порядку (г) при $pH_0 = 5,0$, $C_0(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I(NaClO_4) = 0,01$

Значення рівноважної адсорбції, розраховані теоретично на основі моделі псевдопершого порядку, добре узгоджуються з отриманими експериментально, а константи швидкості реакції k_2 для зразка Mg,Al-Cit ($5,21 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$) вищі порівняно з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ ($3,32 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$).

Досліджено кінетику сорбції U(VI) на зразку Zn,Al-ДТПА (рис. 3.12), виходячи з умов загальноприйнятого підходу для визначення кінетичних характеристик сорбції [41]. На підставі значення граничної адсорбції U(VI) для Zn,Al-ДТПА, наведеного вище, розраховано граничну концентрацію активних центрів сорбенту (R_0), що становить $166,7 \text{ мкмоль/дм}^3$ (при масі наважки досліджуваного сорбенту $0,050 \text{ г}$) та $333,4 \text{ мкмоль/дм}^3$ ($0,100 \text{ г}$).

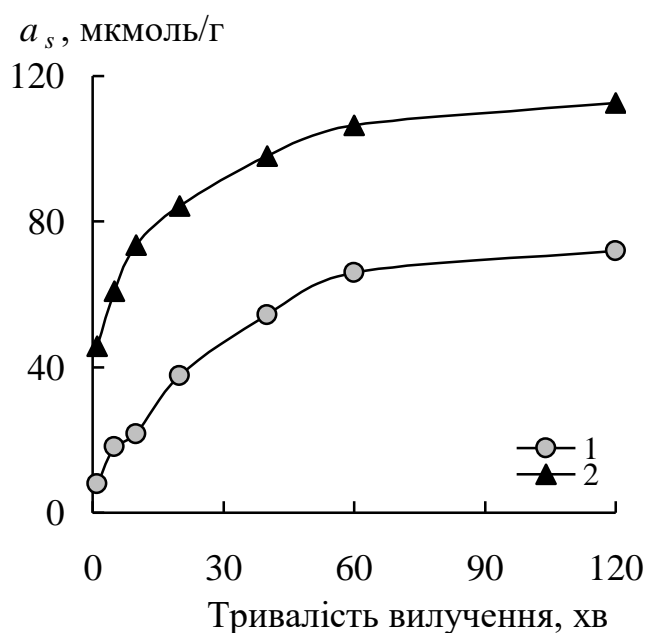
Таблиця 3.2 – Кінетичні характеристики вилучення U(VI) з водного розчину інтеркальованого цитрат-аніонами Mg,Al-ШПГ та його магнітного композиту для моделі сорбції псевдопершого порядку при $\text{pH}_0 = 5,0$, $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$, $V = 50 \text{ см}^3$

Сорбент	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	k_1 , хв^{-1}	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
Mg,Al-Cit	0,015	0,035	0,011	0,9064
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$	0,014	0,032	0,015	0,9237

Таблиця 3.3 – Кінетичні характеристики вилучення U(VI) з водного розчину інтеркальованим цитрат-аніонами Mg,Al-ШПГ та його магнітним композитом для моделі сорбції псевдодругого порядку при $\text{pH}_0 = 5,0$, $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$, $V = 50 \text{ см}^3$

Сорбент	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	k_2 , $\text{хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
Mg,Al-Cit	7,27	0,035	0,036	0,9995
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$	4,28	0,032	0,035	0,9986

Дані, що ілюструють зміну концентрації U(VI) у розчині для різних наважок досліджуваного сорбенту та при різній тривалості сорбції, представлено в табл. 3.4. Умови проведення реакції вибрано такими, щоб початкова концентрація U(VI) або дорівнювала початковій концентрації активних центрів сорбенту, або вдвічі перевищувала її. В умовах рівності вихідних концентрацій U(VI)₀ та активних сорбційних центрів (R₀) взаємодія U(VI) з Zn,Al-ДТПА відповідає реакції другого кінетичного порядку (див. рівняння 2.18). Як видно з рис. 3.13, вказаних вище умовах дійсно спостерігається лінійна залежність зворотної концентрації U(VI) від тривалості його сорбції на досліджуваному сорбенті.



1 – m = 0,100 г, 2 – m = 0,050 г

Рисунок 3.12 – Залежність величин сорбції U(VI) з водних розчинів на зразку Zn,Al-ДТПА від тривалості контакту твердої та рідкої фаз при $pH_0 = 6,5$, $C_0(U(VI)) = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $I(NaClO_4) = 0,01$

Таблиця 3.4 – Залежність концентрації U(VI) у розчині від тривалості сорбції та дози сорбенту на зразку Zn,Al-ДТПА при $pH_0 = 6,5$, $C_0(U(VI)) = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $I(NaClO_4) = 0,01$

m, г	R ₀ , мкмоль/дм ³	Концентрація U(VI) у розчині (мкмоль/дм ³) залежно від тривалості сорбції (хв)					
		0	10	20	40	60	80
0,050	166,7	336,0	243,0	209,0	188,5	176,6	171,8
0,100	333,4	336,0	171,6	129,4	81,4	59,5	50,9

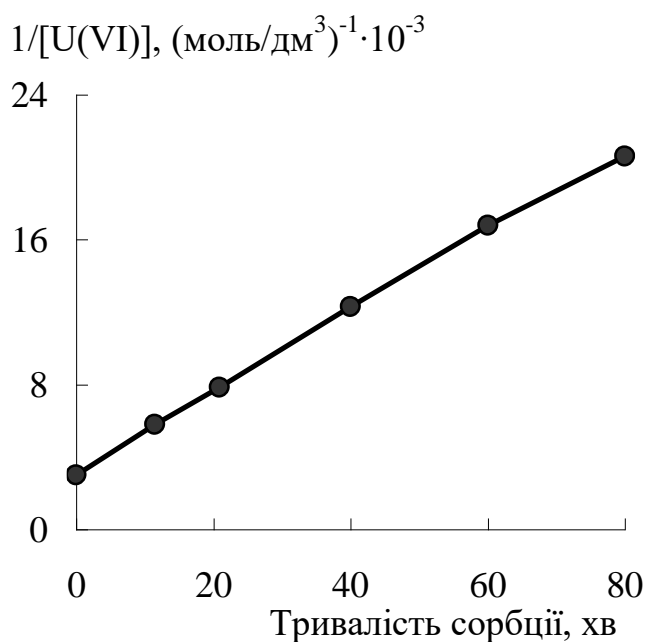


Рисунок 3.13 – Залежність зворотної концентрації U(VI) у розчині від тривалості сорбції при еквімолярній кількості активних центрів сорбенту Zn,Al-ДТПА (див. табл. 3.4)

Згідно рівнянь 2.20 та 2.21 для кінетичної реакції другого порядку проведено розрахунок константи k при різних часових інтервалах сорбції (табл. 3.5). Як видно, значення вказаної константи швидкості сорбції U(VI) не залежить від маси сорбенту. Середнє значення константи k для Zn,Al-ДТПА складає 238 ± 15 (моль/дм³)⁻¹·хв⁻¹, з прийнятною величиною довірчого інтервалу. Аналіз

метрологічних характеристик результатів визначення константи швидкості сорбції U(VI) при різних наважках сорбентів показав, що розглянуті вибірки належать до однієї і тієї ж генеральної сукупності.

Кінетика сорбції U(VI) з водних розчинів зразком Zn,Al-ДТПА була також вивчена на підставі моделі реакції псевдодругого порядку [42]. Як показано в розділі 2, у цій моделі замість концентрації активних центрів сорбенту в розрахунку на об'єм розчину використовується гранична та поточна сорбційні ємності (див. рівняння 2.11). Отримані результати визначення константи швидкості цим методом наведено в табл. 3.5. Як видно, при еквімолярному співвідношенні сорбат/сорбент знайдені значення константи швидкості реакції близькі до розрахованих вище, а при надлишку концентрації U(VI) величина константи k суттєво відрізняється.

Таблиця 3.5 – Результати визначення константи швидкості сорбції U(VI) на підставі даних табл. 3.4 ($P = 0,95$)

m, г	Знайдене значення константи k ((моль/дм ³) ⁻¹ ·хв ⁻¹) для різних інтервалів сорбції (хв)				k , моль/дм ³) ⁻¹ ·хв ⁻¹ (метод [42])
	0 – 20	20 – 40	40 – 60	Середнє значення*	
0,050	231	237	266	238±15	600
0,100	239	228	225		270

Примітка. *Середнє значення для обох наважок сорбенту в зазначених інтервалах процесу сорбції.

Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбентів. 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^+ , Na^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} , а також HCO_3^- та SO_4^{2-}) на сорбційне вилучення U(VI) поліфункціональними сорбентами на основі Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ,

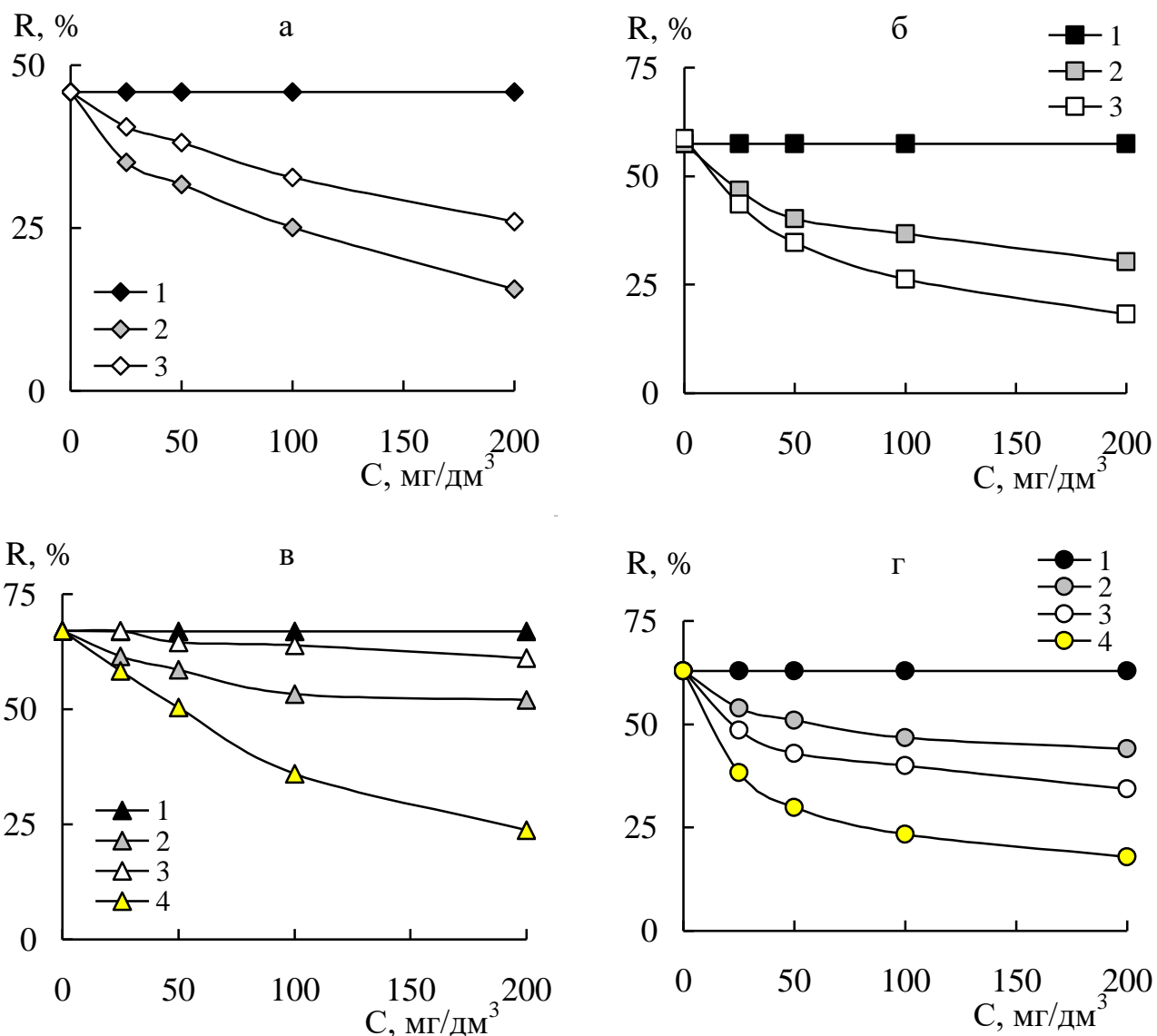
інтеркальованих цитрат-іонами та їх магнітних форм, а також Zn,Al-ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-іонами. Варто зазначити, що HCO_3^- -аніони відіграють особливо важливе значення при утворенні міцних аніонних уранілкарбонатних комплексів в області рН вод, значно нижчих області виникнення CO_3^{2-} -аніонів (рН = 8,3) за рахунок зміщення вуглекислотної рівноваги у водному розчині в присутності U(VI) [33], хоча безпосереднього зв'язування U(VI) з HCO_3^- -аніонами в комплексні сполуки не зафіксовано [45].

При дослідженні впливу концентрації катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} та SO_4^{2-} -аніонів на вилучення U(VI) досліджуваними сорбентами встановлено, що зазначені компоненти не зменшують сорбцію U(VI) із модельного водного розчину (рН₀ = 5,0) у широкому діапазоні їх концентрацій (25 ÷ 200) мг/дм³) (рис. 3.14, 3.15а).

Як видно рис. 3.14, 3.15б, зі зростанням концентрації HCO_3^- -аніонів та гумусових кислот (ГК та ФК) спостерігається поступове зниження ступеня вилучення U(VI) у результаті утворення аніонних карбонатних ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$), а також гумусових комплексів U(VI) ($[\text{UO}_2\text{L}]$) [46]). Для зразка Mg,Al-Cit сорбційна здатність щодо U(VI) у присутності значної кількості макрокомпонентів вища, ніж для інших досліджуваних форм ШПГ.

Витрата застосовуваних сорбентів визначає їх раціональний вибір у процесах сорбційного очищення (доочищення), враховуючи економічну та екологічну доцільність застосування конкретного матеріалу. На прикладі очищення реальних водних систем, у яких присутні типові макрокомпоненти (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ та ін.), що виявляють конкурентний вплив при вилученні U(VI), проведено порівняльну оцінку ефективності досліджуваних форм ШПГ.

Визначено ступінь очищення природної поверхневої води (рН₀ ≈ 6,9) та низькоактивних РРВ – стічної шахтної води уранопереробного підприємства (рН₀ ≈ 8,0) складів, наведених у Додатку А, при різних дозуваннях сорбентів 1÷6 г/дм³ (табл. 3.6) від U(VI). Як видно, максимальне поглинання U(VI) з природної води (95,1 %) досягається для Mg,Al-Cit при 6 г/дм³.



а – Zn,Al-Cit, б – Fe₃O₄/Zn,Al-Cit, в – Mg,Al-Cit, г – Fe₃O₄/Mg,Al-Cit.

1 – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, 2 – HCO₃⁻, 3 – фульвокислоти, 4 – гумінові кислоти

Рисунок 3.14 – Вплив неорганічних та органічних компонентів природних вод на ступінь очищення водних розчинів від U(VI) цитратними форм Zn,Al- (а, б) та Mg,Al-ШПГ (в, г) та відповідно їх магнітними композитами при $C_{U(VI)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 1$ год

Застосування Mg,Al-Cit та Fe₃O₄/Mg,Al-Cit у такій же кількості для очищення стічної шахтної води дозволяє вилучати 77,8 та 53,3 % U(VI), відповідно, що значно вище використання кальцинованої форми Zn,Al-ШПГ (19 % при дозі 6 г/дм³) [47] та природного алюмосилікату (монтморилоніту) (8,4 % при дозі 5 г/дм³) [48]. Найбільші значення ступеню очищення стічної

шахтної води від U(VI) спостерігаються на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксильними комплексами – 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.

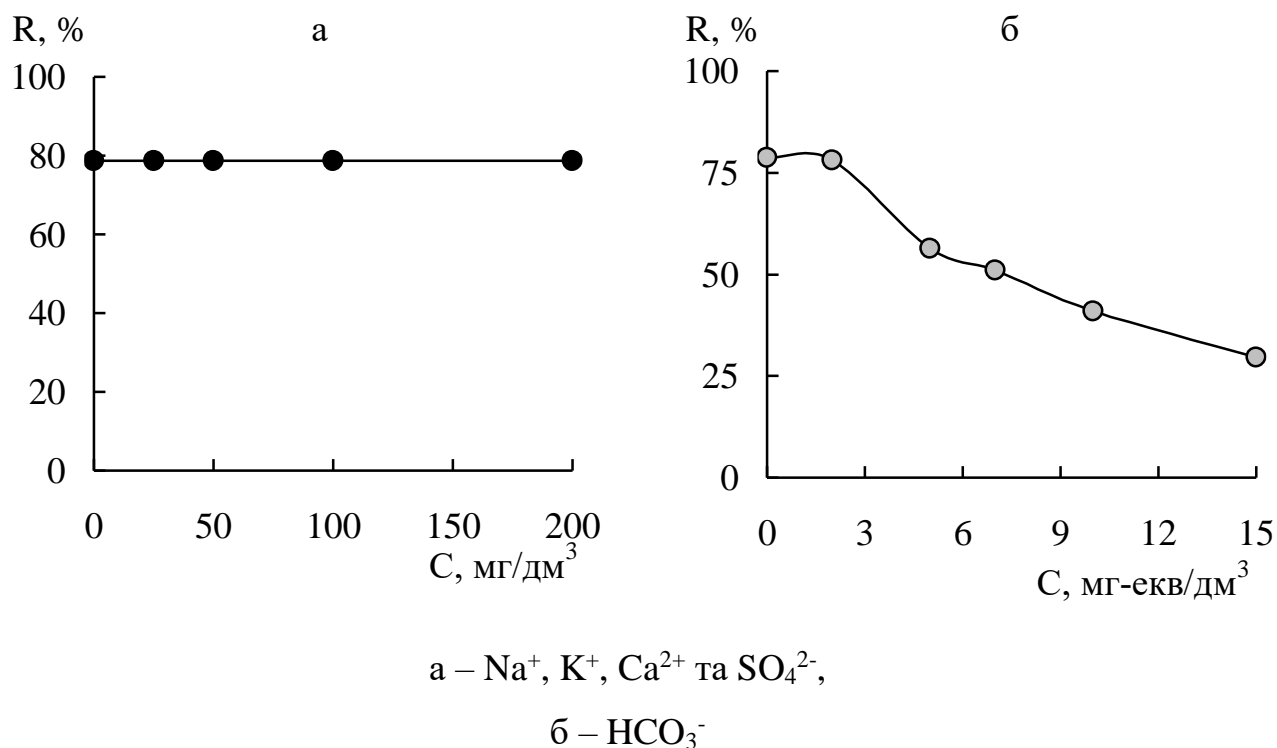


Рисунок 3.15 – Вплив неорганічних компонентів природних вод на ступінь очищення водних розчинів від U(VI) Zn,Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціаноферат (II)-аніонами, при $C_{\text{U(VI)}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 3$ год

3.3.2. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від ¹³⁷Cs

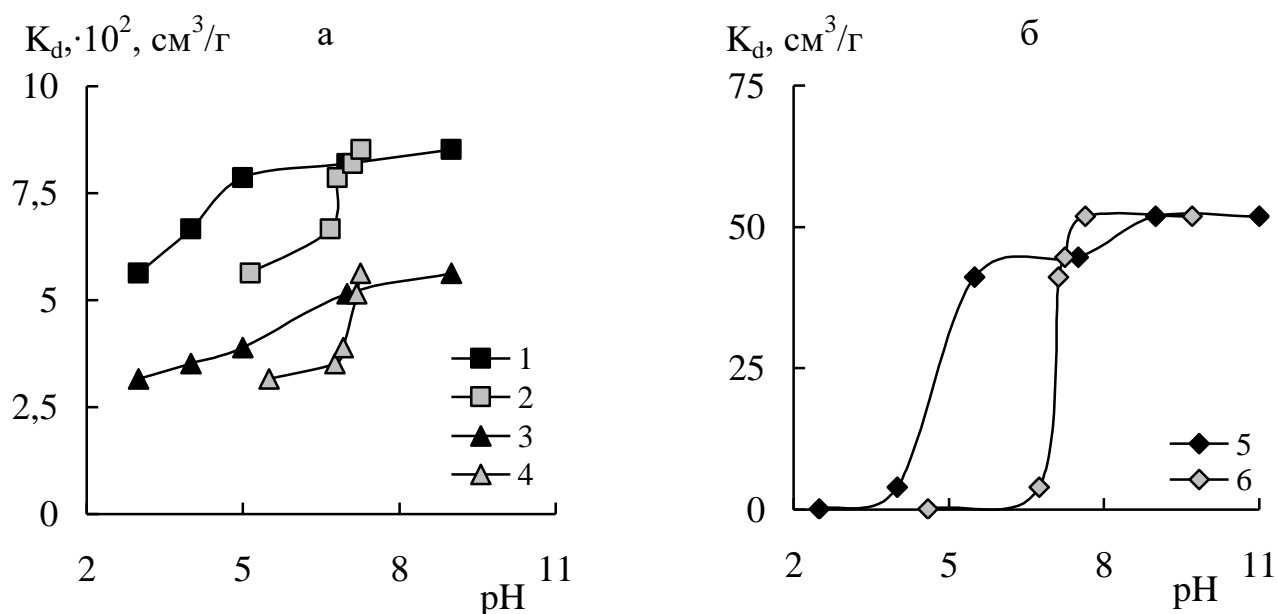
Вплив рН. Результати дослідження впливу рН водного розчину на сорбцію ¹³⁷Cs на зразках Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих неорганічними лігандами – гексаціаноферат (II)-аніонами (Zn,Al-FeCN) та гексаціанофератом міді (II) (Zn,Al-CuFeCN), а також для порівняння карбонат-аніонами (Zn,Al-CO₃), наведено на рис. 3.16.

Таблиця 3.6 – 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 ³	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 ₃ O ₄ /Mg,Al-Cit	1	Природна	36,7
	6		69,2
	1	Шахтна	20,8
	6		53,3
Zn ₂ Al-КШПГ [47]	6	Шахтна	19,0
Природний алюмосилікат [48]	1	Шахтна	1,9
	5		8,4

Як видно, на величини $K_d(^{137}\text{Cs})$ на зазначених Zn,Al-ШПГ істотно впливає рН водного середовища та природа міжшарового ліганду сорбенту. У кислій та слабкокислій областях рН модельного розчину для $K_d(^{137}\text{Cs})$ характерні низькі

значення для всіх досліджуваних сорбентів, що пов'язано зі зменшенням кількості активних сорбційних центрів. Це викликано ймовірним неповним розчиненням зразків поліфункціональних матеріалів та конкурентним впливом H^+ -катионів [49], які у випадку гексаціанофератвмісних сорбентів здатні до часткового заміщення Cs^+ -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 – pH_0 , 2, 4, 6 – pH_p

1, 2 – Zn,Al-CuFeCN, 3, 4 – Zn,Al-FeCN, 5, 6 – Zn,Al-CO₃

Рисунок 3.16 – Вплив рН на сорбцію ^{137}Cs на зразках Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих гексаціаноферат (II)-аніонами і гексаціанофератом міді (II) (а) ($V/m = 1000 \text{ cm}^3/g$) та карбонат-аніонами (б) ($V/m = 500 \text{ cm}^3/g$), при $A_0(^{137}Cs) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $t = 1 \text{ год}$

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

розчину при різних значеннях pH_0 карбонатною формою Zn,Al -ШПГ зі співвідношенням $[Zn(II)]/[Al(III)] = 2:1$ (рис. 3.16 б) є не ефективним. Як видно, на зразку $Zn,Al-CO_3$ навіть при вдвічі більшому значенні V/m ($500 \text{ см}^3/\text{г}$) досягаються на порядок нижчі $K_d(^{137}\text{Cs})$ порівняно зі зразками $Zn,Al-CuFeCN$ та $Zn,Al-FeCN$. Максимальні величини $K_d(^{137}\text{Cs})$ на $Zn,Al-CO_3$ складають $41 - 52 \text{ см}^3/\text{г}$ при $pH_0 = 5,5 \div 11,0$. Крім того, для досліджуваних Zn,Al -ШПГ, як і для розглянутих вище форм, характерним є зміщення значень pH_p у нейтральну та лужну області.

Вплив тривалості вилучення. Результати дослідження впливу тривалості сорбції ^{137}Cs із модельних розчинів ($pH_0 = 7,0$ та $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк}/\text{дм}^3$) зразками $Zn,Al-FeCN$ та $Zn,Al-CuFeCN$ наведено на рис. 3.17.

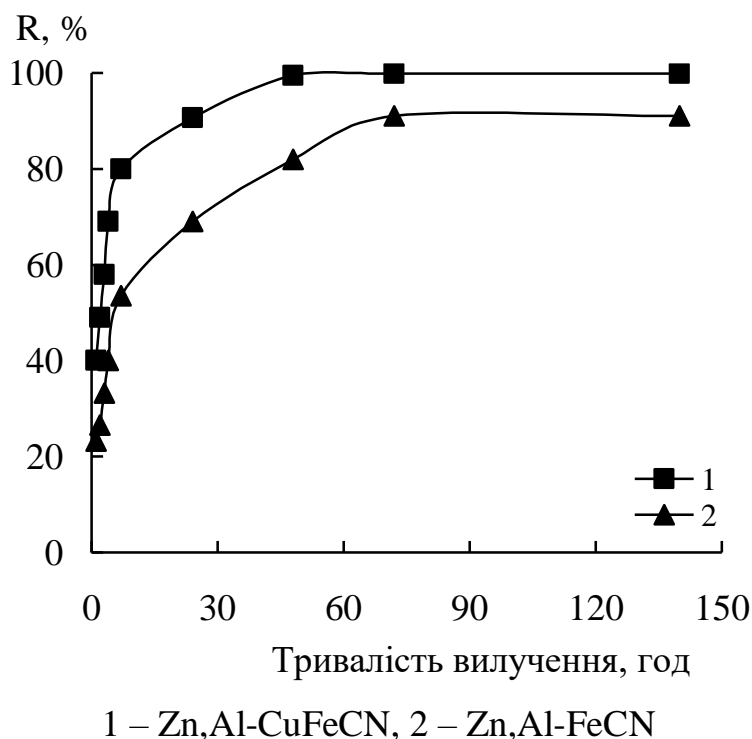


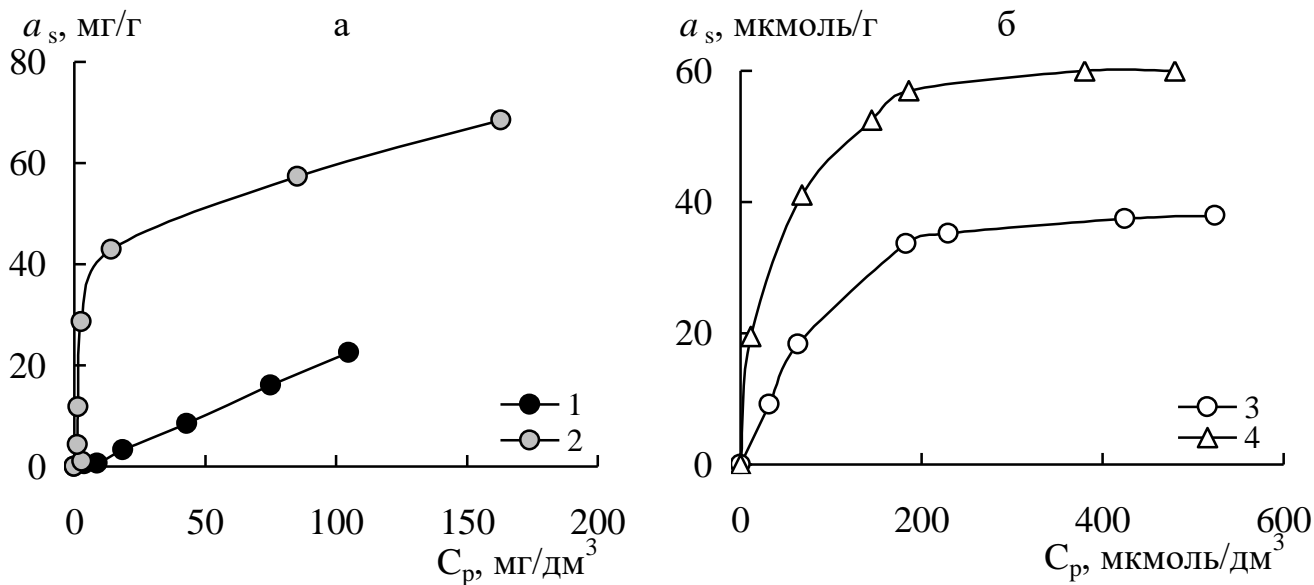
Рисунок 3.17 – Залежність ступеню очищення водних розчинів від ^{137}Cs на зразках гексаціанофератвмісних Zn,Al -ШПГ від тривалості контакту твердої та рідкої фаз при $pH_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк}/\text{дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Вже при тривалості контакту твердої та рідкої фаз 1 год для $Zn,Al-CuFeCN$ спостерігається вдвічі більший ступінь очищення вказаного водного середовища

від ^{137}Cs (40 %), на відміну від Zn,Al-FeCN (23 %), для якого характерною є довготривала сорбція – адсорбційна рівновага настає через 140 год (ступінь очищення від ^{137}Cs становить 91 %). При застосуванні Zn,Al-CuFeCN рівноважні умови досягаються впродовж 48 год (ступінь очищення від ^{137}Cs сягає 99,8 %). Очевидно, що вилучення зазначеного радіонукліду відбувається переважно за іонно-ситовим механізмом, оскільки в досліджених розчинах після сорбції ^{137}Cs на Zn,Al-CuFeCN при різній тривалості контакту рідкої та твердої фаз Cu(II) не виявлено. Тому внутрішньодифузійні процеси, які відбуваються у міжшаровому просторі досліджуваних Zn,Al-ШПГ, мають визначальний вплив на ефективне вилучення ^{137}Cs . Структурні особливості будови бруситоподібних шарів вказаних сорбентів та цеолітоподібних каналів інтеркальованого гексаціаноферату (II) [50, 51], особливо наявність у них молекул води, які доводиться заміщувати сорбованому ^{137}Cs , обумовлюють тривалу сорбцію.

Ізотерми сорбції Cs^+ та механізм вилучення. Експериментально отримані ізотерми сорбції Cs^+ із модельних розчинів ($\text{pH}_0 = 6,0$ та $7,0$) на зразках Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN при різній тривалості сорбції наведено на рис. 3.18. Як видно, для ізотерми сорбції Cs^+ на Zn,Al-FeCN при тривалості вилучення 1 год характерний лінійний вигляд, а при 24 та 144 год для Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN – різкий підйом в області низьких концентрацій зазначеного іону металу, що свідчить про практично повне поглинання Cs^+ поверхнею вказаних поліфункціональних сорбентів та їх високу селективність по відношенню до Cs^+ . Збільшення концентрації Cs^+ призводить до насичення поверхні Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN. Зауважимо, що для Zn,Al-CuFeCN спостерігаються значно вищі значення величин сорбції Cs^+ порівняно з Zn,Al-FeCN.

Математичну обробку експериментально отриманих ізотерми сорбції Cs^+ проводили згідно моделей Фрейндліха та Ленгмюра, розраховані коефіцієнти кореляції яких мають досить високі значення – $R > 0,9$ (табл. 3.7). При тривалості вилучення 24 год граничні значення адсорбції Cs^+ , розраховані за рівнянням Ленгмюра, для Zn,Al-CuFeCN та Zn,Al-FeCN складають 64,1 та 43,5 мкмоль/г, відповідно.



1 – $t = 1$ год, 2 – $t = 144$ год ($\text{pH}_0 = 6,0$, $V/m = 500 \text{ cm}^3/\text{г}$),

3, 4 – $t = 24$ год ($\text{pH}_0 = 7,0$, $V/m = 1000 \text{ cm}^3/\text{г}$)

Рисунок 3.18 – Ізотерми сорбції Cs^+ із водних розчинів на гексаціанофератвмісних ШПГ: Zn,Al-FeCN (1, 2, 3) та Zn,Al-CuFeCN (4)

Таблиця 3.7 – Коефіцієнти рівнянь сорбції Cs^+ на Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN за моделями Фрейдліха та Ленгмюра

Сорбент	t, год	pH ₀	За рівнянням Фрейдліха			За рівнянням Ленгмюра		
			K_F	$1/n$	R^2 *	K_L	a_∞ , мкмоль/г	R^2
Zn,Al-CuFeCN	24	7,0	10,34	0,306	0,94	0,034	64,1	1
Zn,Al-FeCN	24	7,0	19,09	0,110	0,97	0,015	43,5	0,99
Zn,Al-FeCN	144	6,0	23,76	0,291	0,99	0,237	56,2**	0,95

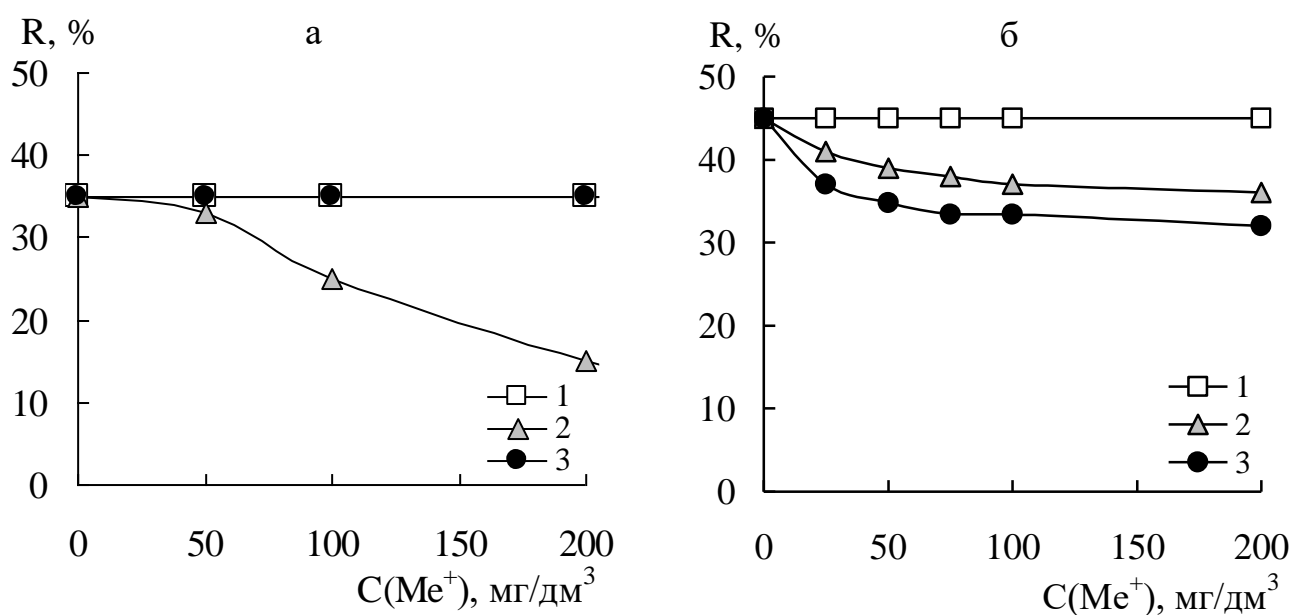
Примітки: * R – коефіцієнт кореляції. ** a_∞ – мг/г.

Вилучення Cs^+ з водних розчинів гексаціанофератвмісними Zn,Al-ШПГ відбувається за декількома механізмами: взаємодія з гідроксильними групами на поверхні брусітоподібних шарів, а також зв'язування з гексаціаноферат (II)-

іонами у міжшаровому просторі, в результаті чого Cs^+ розміщується в різноманітних кристалографічних позиціях їх кристалічної ґратки, негативний заряд якої призводить до цеолітного переміщення в ній тільки катіонів або полярних молекул води, утримуваних за рахунок сил електростатичної та дисперсійної взаємодії [50]. Розміри міжшарового простору та доступність активних сорбційних центрів, ймовірно, є лімітуючим чинником тривалості сорбції. Більші величини сорбції Cs^+ на Zn,Al-CuFeCN порівняно з Zn,Al-FeCN зумовлені, ймовірно, особливостями будови сітчастої структури гексаціаноферата міді (II), інтеркальованого у міжшаровий простор Zn,Al-ШПГ , оскільки на ефективність вилучення Cs^+ з водних розчинів істотний вплив мають іонно-ситові властивості гексаціанофератних сорбентів [50]. Відомо [52], що селективність гексаціанофератів металів до ^{137}Cs зменшується у ряду: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ в результаті зміни структурних параметрів комірки гексаціанофератів відповідних металів. Тому, очевидно, розмір каналів кристалічної ґратки іонів гексаціаноферату міді (II), інтеркальованого між бруситоподібними шарами зразка Zn,Al-CuFeCN , є більш оптимальним для гідратованого іону Cs^+ у порівнянні з гексаціанофератом(II)-іонами.

Вплив макрокомпонентів та дози сорбентів. При розгляді можливості застосування Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN для очищення РРВ та природних вод важливим є дослідження впливу Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , що виявляють конкуруючий вплив на сорбційне вилучення ^{137}Cs з водних середовищ. Як видно з рис. 3.19, катіони Na^+ у широкому діапазоні концентрацій (до ≤ 200 мг/дм³) не впливають на сорбційне вилучення Cs^+ на обох досліджуваних сорбентах. Для зразку Zn,Al-FeCN у присутності катіонів Ca^{2+} (до ≤ 200 мг/дм³) та K^+ (до ≤ 50 мг/дм³) не спостерігається зниження ефективності вилучення Cs^+ , а при концентрації катіонів $\text{K}^+ \geq 100$ мг/дм³ простежується різке зменшення ступеню очищення від Cs^+ (у 1,5 – 2 рази), що обумовлено близькими значеннями розмірів радіусів гідратованих іонів K^+ та Cs^+ [53]. При очищенні модельних розчинів від Cs^+ в присутності Ca^{2+} та K^+ (до ≤ 200 мг/дм³) 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⁺, Ca²⁺. 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, запропонованому авторами [50]: Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺, тобто для Cs⁺ притаманна найбільша селективність до взаємодії з гексаціаноферат (II)-аніонами.



а – Zn,Al-FeCN ($C_0(\text{Cs}^+) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 6,0$, $V/m = 500 \text{ см}^3/\text{г}$, $t = 1 \text{ год}$)

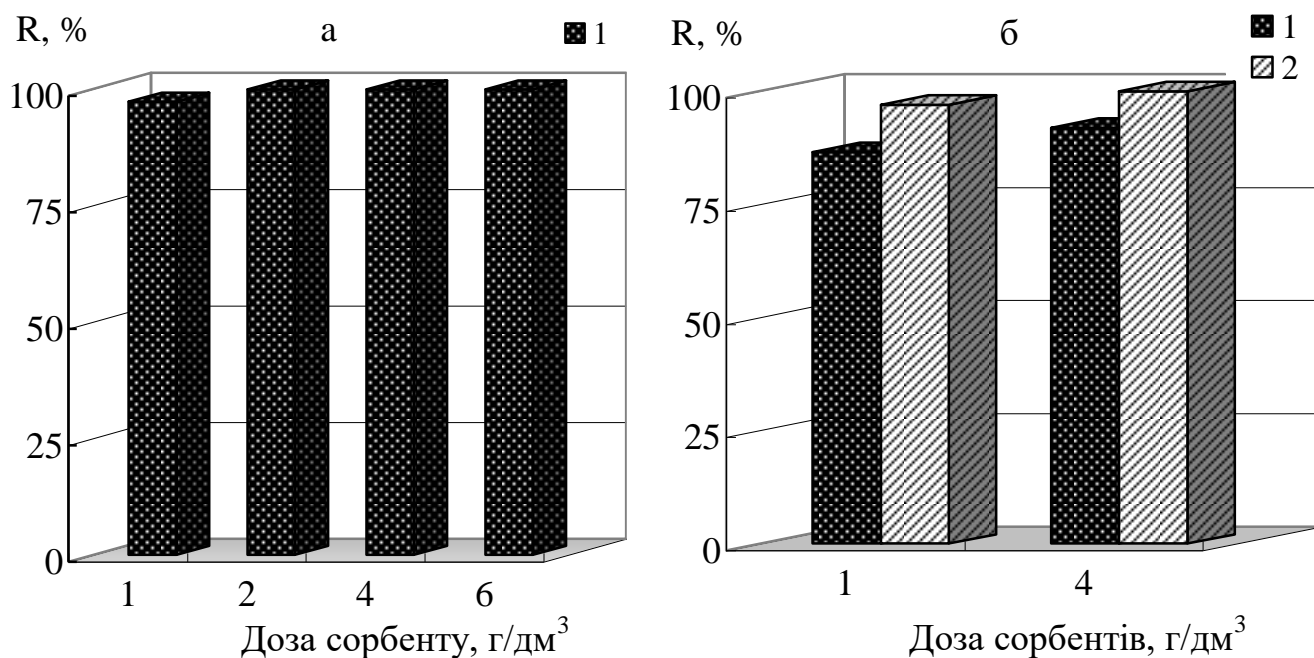
б – Zn,Al-CuFeCN ($C_0(\text{Cs}^+) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 7,0$, $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$, $t = 2 \text{ год}$)

1 – Na⁺, 2 – K⁺, 3 – Ca²⁺

Рисунок 3.19 – Вплив концентрації макрокомпонентів природних вод на вилучення Cs⁺ зразками гексаціанофератних Zn,Al-ШПГ

Нами проведено оцінку ефективності очищення водних середовищ від ¹³⁷Cs гексаціанофератними Zn,Al-ШПГ залежно від їх дози (рис. 3.20). Так, при дозі сорбенту Zn,Al-FeCN > 2 г/дм³ та при тривалості сорбції 72 год досягається максимально можливий ступінь очищення модельного водного розчину ($\text{pH}_0 = 6,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $I(\text{NaCl}) = 0,1$, від досліджуваного радіонукліда,

що становить 99,8 %. Враховуючи таку високу ефективність зразка Zn,Al-FeCN при довготривалій сорбції, зазначений поліфункціональний матеріал є перспективним високоселективним сорбентом для дезактивації великих за площею водних середовищ від ^{137}Cs при умові відсутності жорстких часових обмежень – «Capping-методом» [54]. Даний метод застосовується для захисту навколишнього середовища, в т.ч. водних об'єктів, від поширення наявних забруднень шляхом їх ізоляції під спеціальним ковпаком («caps»), що складається з суміші шарів – сорбент та природні алюмосилікатні мінерали. Використання Zn,Al-FeCN, як складової шарів, дозволяє поступово селективно вилучати ^{137}Cs з води та одночасно міцно його іммобілізувати до повного розпаду (~ 200 років при активності водних радіоактивно забруднених середовищ з рівнем 300-500 Бк/дм³) у матриці сорбенту. Крім того, можливим є розміщення Zn,Al-FeCN на дні водного об'єкту у якості бар'єру для запобігання зворотної міграції радіонуклідів з мулу в воду.



1 – Zn,Al-FeCN, 2 – Zn,Al-CuFeCN

Рисунок 3.20 – Вплив дози гексаціанофератних Zn,Al-ШПГ на ефективність вилучення ^{137}Cs з модельних водних розчинів (а) ($\text{pH}_0 = 6,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³ = $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $I_{\text{NaCl}} = 0,1$, $t = 72$ год) та природної води (б) ($A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $t = 48$ год)

Також, встановлено ступінь очищення природної поверхневої води складу, наведеного в Додатку А, від ^{137}Cs зразками Zn,Al-FeCN та Zn,Al-CuFeCN при їх дозах 1 і 4 г/дм³ та при тривалості сорбції 48 год. При дозі 1 г/дм³ 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/дм³ на Zn,Al-CuFeCN досягається 99,8 % вилучення ^{137}Cs із поверхневої води (навіть при вихідній активності води за ^{137}Cs в 1000 Бк/дм³ досягається ГДК для питної води, яка складає ≤ 2 Бк/дм³ згідно [55]), що свідчить про високу ефективність даного поліфункціонального сорбенту в процесах дезактивації від ^{137}Cs природних водних середовищ.

3.3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних форм неорганічних екотоксикантів

Вплив рН та механізм вилучення. Результати дослідження впливу рН водного розчину на сорбію катіонних форм неорганічних екотоксикантів – іонів важких металів (II), зразками Zn,Al-ДТПА та Zn,Al-FeCN наведено на рис. 3.21 – 3.23. Як видно, сорбційне вилучення вказаних екотоксикантів на досліджуваних матеріалах суттєво залежить від рН. Максимальні величини сорбції Cu(II) , Co(II) та Ni(II) на Zn,Al-ДТПА досягаються у діапазоні $\text{pH}_0 = 4,0 \div 8,5$ ($\text{pH}_p = 6,3 \div 6,8$), для Pb(II) – $\text{pH}_0 = 4,0 \div 5,0$ ($\text{pH}_p = 6,3 \div 6,8$), що відповідає значенню рН утворення комплексів зазначених металів (II) з ДТПА – CuL ($\lg\beta = 20,5$), CuHL ($\lg\beta = 24,5$), Cu_2L ($\lg\beta = 26,0$), CoHL ($\lg\beta = 23,8$), Co_2L ($\lg\beta = 22,5$), NiHL ($\lg\beta = 25,6$), Ni_2L ($\lg\beta = 25,4$), PbHL ($\lg\beta = 23,4$), Pb_2L ($\lg\beta = 22,3$) [56] (рис. 3.24), 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 .

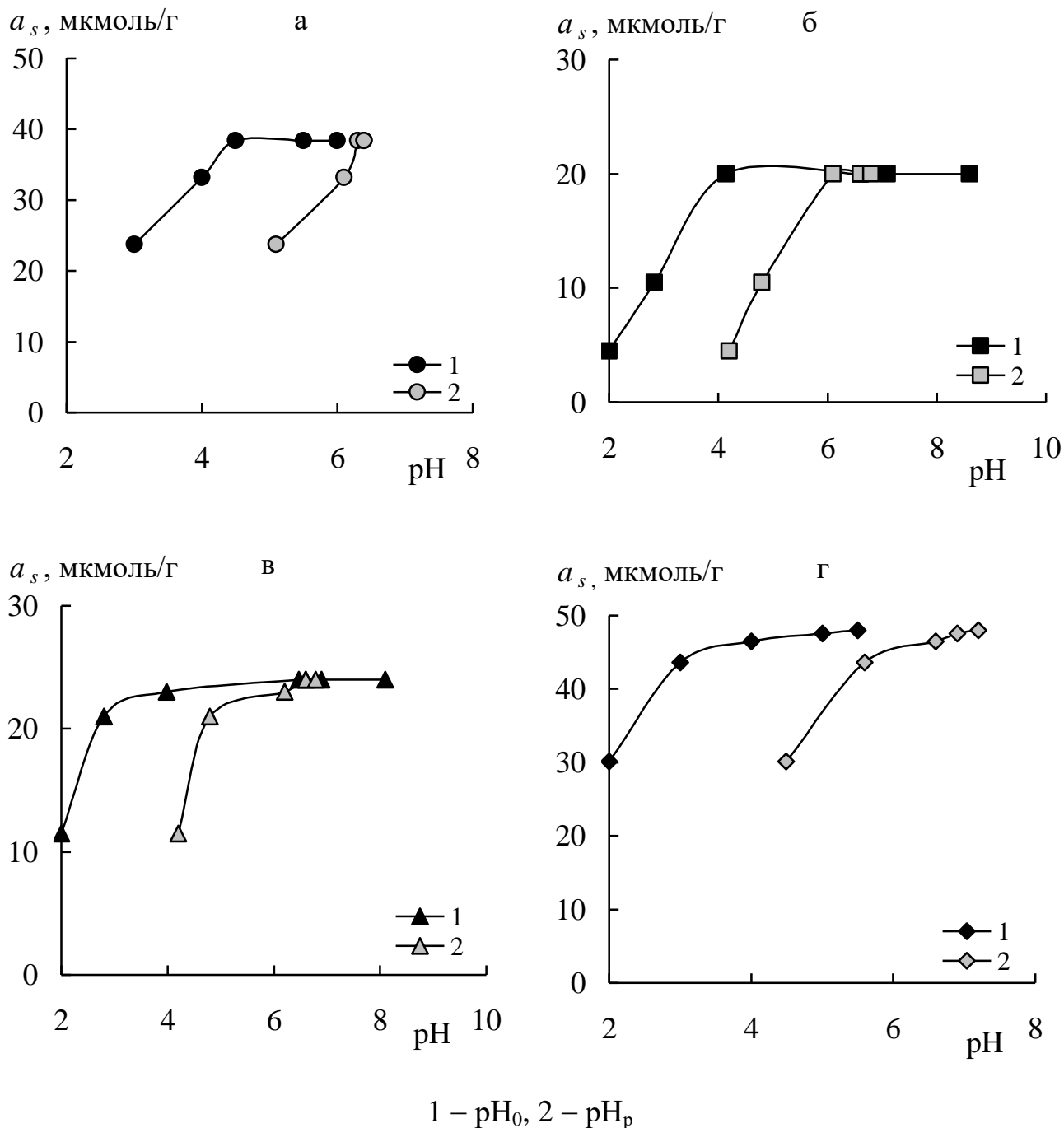


Рисунок 3.21 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції Cu(II) (а), Co(II) (б), Ni(II) (в) та Pb(II) (г) на зразку Zn,Al-ДТПА при $m = 0,100$ г, $V = 50$ cm^3 , $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 , $I_{\text{NaCl}} = 0,01$, $t = 1$ год

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 (іон свинцю(II) має більший радіус на

відміну від інших досліджуваних іонів двовалентних металів і, відповідно, меншу енергію гідратації $-\Delta Gh^{Pb(II)}=1476,95$ кДж/моль [57]), а також за рахунок осадження $Pb(OH)_2$, викликаного зміщенням pH_0 водного розчину до значення $pH_p > 6,0$, що узгоджується з даними авторів [58] та рис. 3.24.

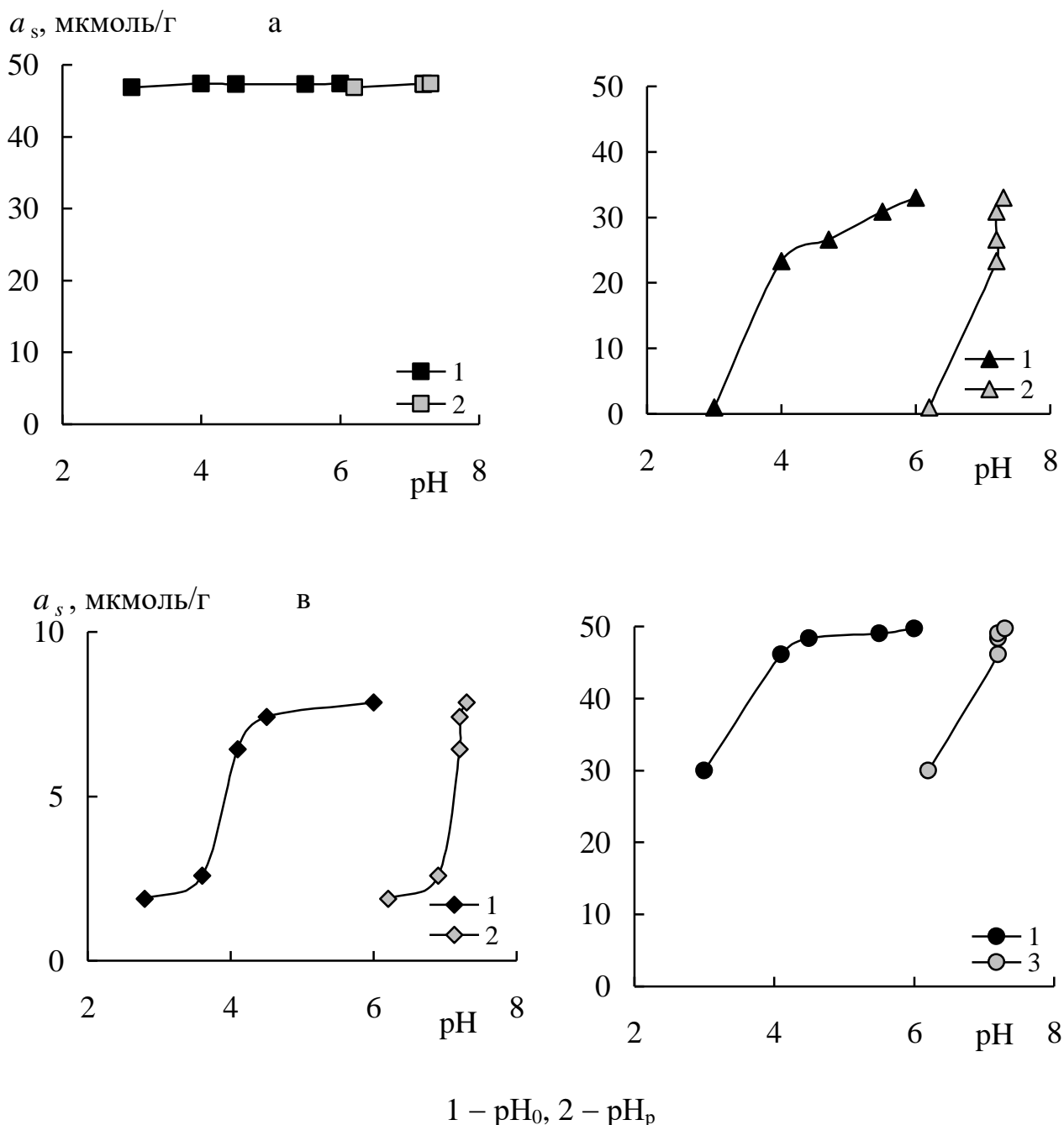


Рисунок 3.22 – Вплив pH водного розчину на величини сорбції Cu(II) (а), Co(II) (б), Ni(II) (в) та Pb(II) (г) на зразку Zn,Al-FeCN при $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $I_{NaCl} = 0,01$, $t = 3$ год

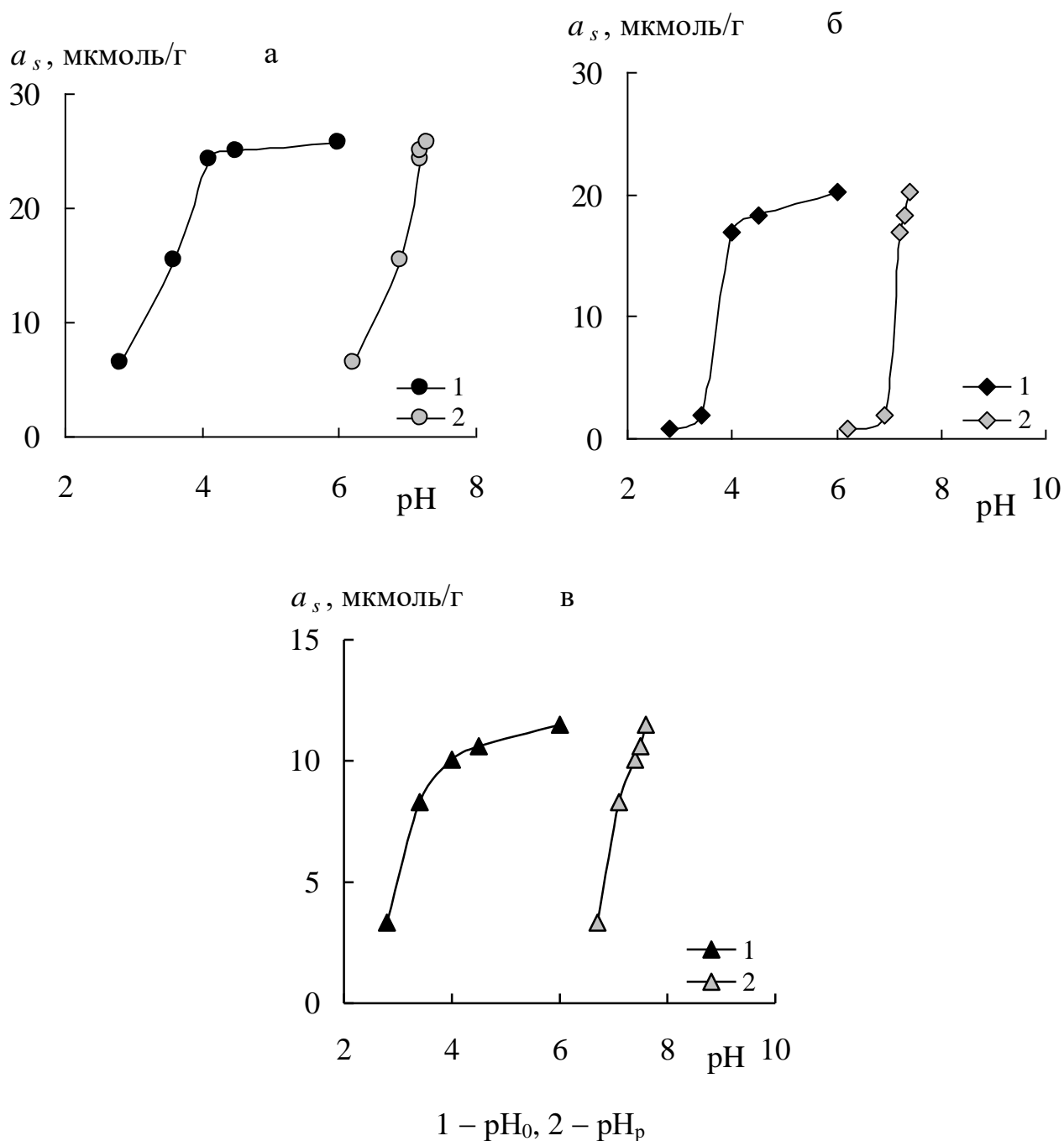


Рисунок 3.23 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції Cd(II) (а), Zn(II) (б) та Mn(II) (в) на зразку Zn,Al-FeCN при $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $I_{NaCl} = 0,01$, $t = 3$ год

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 стійкість комплексів

металів дещо обмежена за рахунок стеричного фактора хелатних комплексів, на відміну від їх високої стійкості в 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.

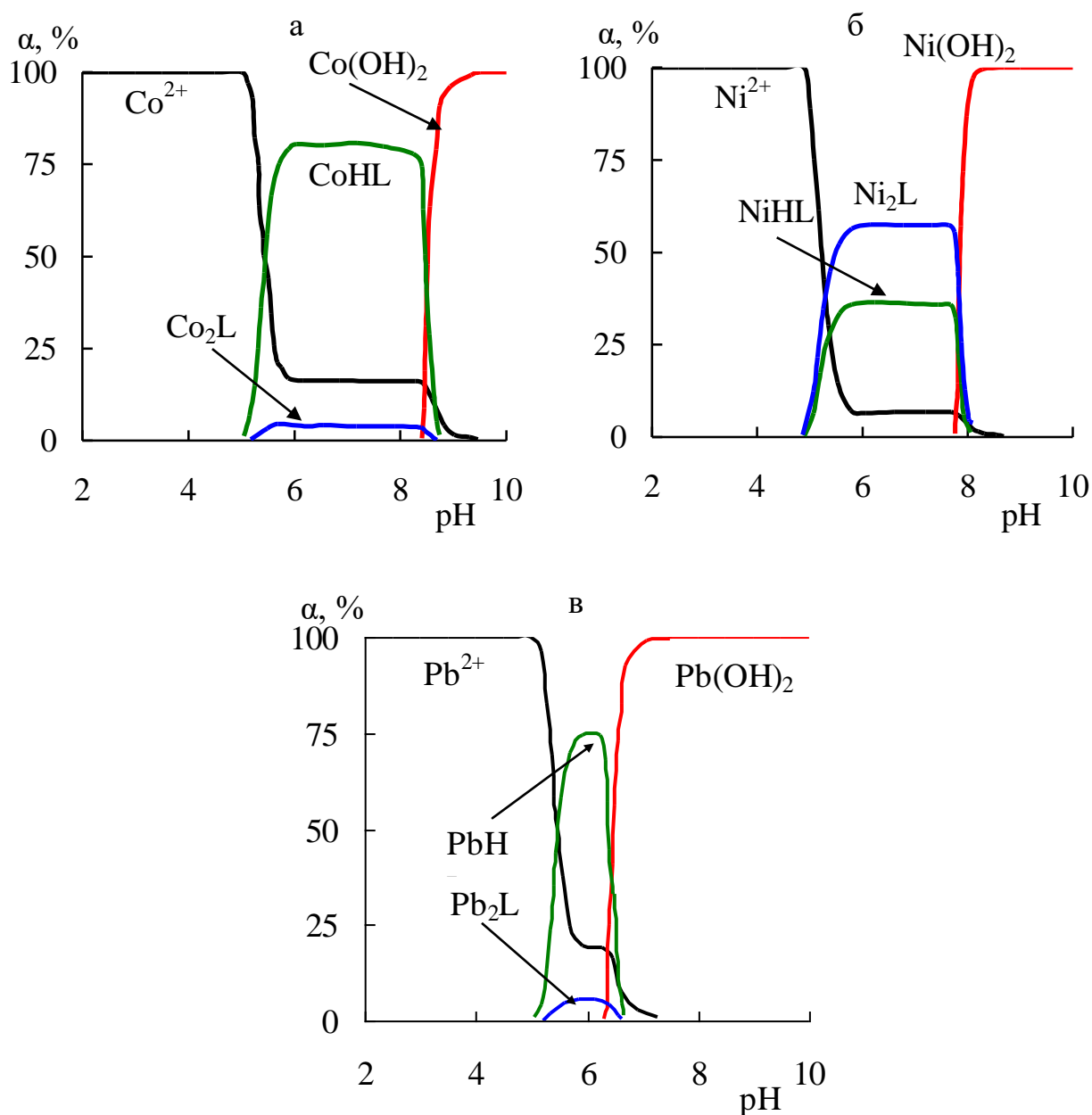


Рисунок 3.24 – Розраховані форми знаходження Co(II) (а), Ni(II) (б) та Pb(II) (в) у водних розчинах у присутності ДТПА (L) при $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_0(\text{L}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

При застосуванні Zn,Al-FeCN, на відміну від Zn,Al-ДТПА, досягається практично повне очищення водного розчину від Pb(II) вже при $pH_0 > 3,5$ ($pH = 6,9$), а Cu(II) навіть при $pH_0 > 2,8$ ($pH_p = 6,2$). Інші досліджувані іони двовалентних металів найбільш ефективно вилучаються в інтервалі $pH_0 = 4,0 \div 6,0$ ($pH_p = 7,2 \div 7,3$). 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).

Порівняльне дослідження сорбційного вилучення неорганічних екотоксикантів з багатокомпонентного водного розчину при їх вихідній концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ на зразку Zn,Al-FeCN показало, що серед досліджуваних іонів токсичних металів (II) найбільш ефективно сорбується Cu(II) (99,7 %) (табл. 3.8). Такий високий ступінь очищення вод від Cu(II) відповідає нормативним показникам для I класу якості поверхневих вод джерел централізованого питного водопостачання [59]. Також при очищенні багатокомпонентного водного розчину від Co(II) та Zn(II) значення, що досягаються, задовільняють нормативні показники очищення [55, 60]. Зауважимо, що при збільшенні pH_0 від 4,0 ($pH_p = 6,9$) до 6,5 ($pH_p = 7,4$) характерним є незначне зростання ступеня очищення вод від досліджуваних іонів токсичних металів (II) у результаті, ймовірно, початку їх осадження у вигляді гідроксидів.

Як видно з рис. 3.25 та 3.26, у кислій та нейтральній областях pH водного розчину досліджувані неорганічні екотоксиканти, за винятком Pb(II), переважно перебувають у вигляді катіонів та мономерних катіонних гідроксоформ, що корелює з даними [56, 61]. Очевидно, що основним механізмом вилучення досліджуваних іонів металів (II) на Zn,Al-FeCN, як було зазначено вище і у випадку використання Zn,Al-ДТПА, є взаємодія катіонних форм екотоксикантів з гексаціаноферат (II)-іонами у міжшаровому просторі досліджуваного сорбенту. Так, зміна забарвлення твердої фази сорбенту з білого кольору на червоно-бурий, притаманний для гексаціаноферату міді (II), додатково свідчить про утворення комплексних сполук у випадку сорбції Cu(II) (при її вихідній концентрації в розчині $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Очищення водних середовищ від Pb(II) зразком Zn,Al-FeCN, очевидно, частково відбувається також за рахунок осадження Pb(OH)₂ [61]

(константа утворення осадів $\lg K_s=15,2$ [56]), оскільки $pH_0 \geq 2,8$ зміщується до $pH_p \geq 6,2$. Варто зазначити, що при цьому за даними [62, 63] осаджений $Pb(OH)_2$ може існувати як окрема фаза на поверхні бруситоподібних шарів або як складова структури ШПГ у результаті механізму заміщення.

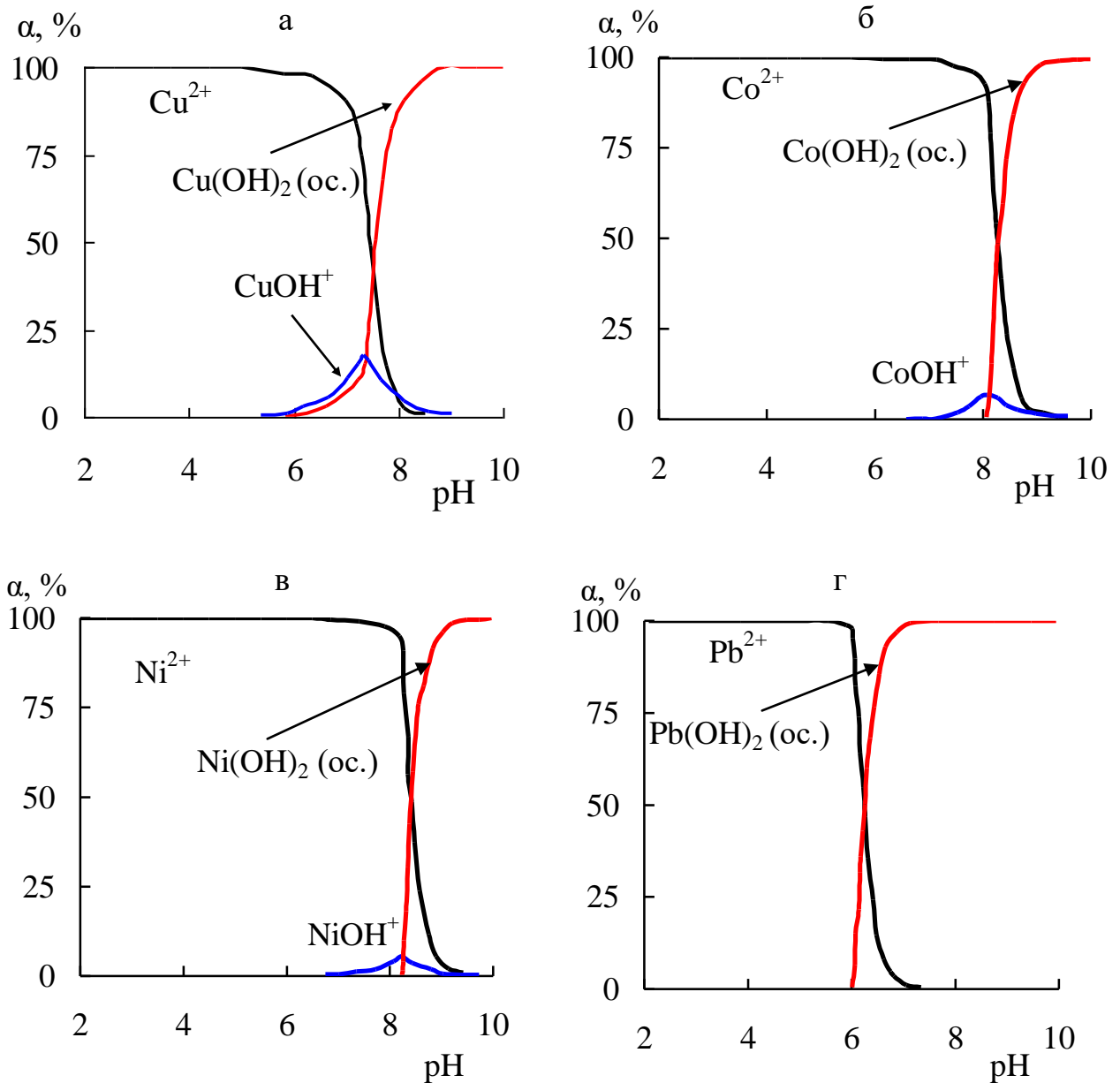


Рисунок 3.25 – Розраховані форми знаходження Cu(II) (а), Pb(II) (б) та Co(II) (в) у водних розчинах при $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Для Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) (при їх концентраціях 10^{-4} моль/дм³) повного гідролізу при досліджуваних значеннях $pH_0 \leq 6,0$ не

спостерігається, адже початок осадження нерозчинних гідроксидів відбувається при $\text{pH} \approx 7,5 \div 8,0$ (для $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 14,7$, $\text{Co}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 14,8$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 14,5$, $\text{Cd}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 14,61$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 15,0$ та $\text{Mn}(\text{OH})_2 - \lg K_s = 12,9$ [56]), як показано на рис. 3.25 та 3.26.

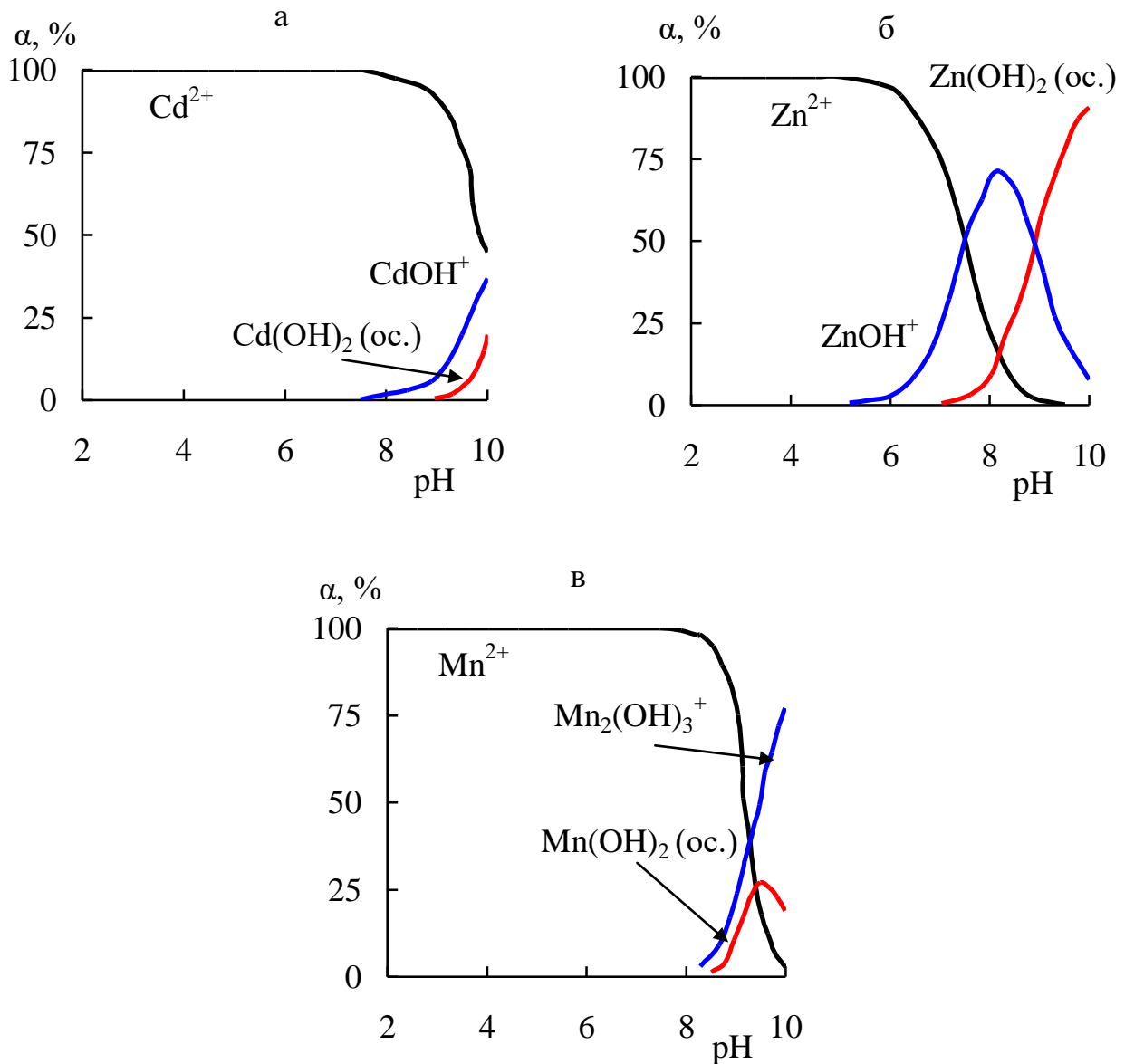


Рисунок 3.26 – Розраховані форми знаходження Ni(II) (а), Cd(II) (б), Zn(II) (в) та Mn(II) (г) у водних розчинах при $C(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Крім того, очищення водних середовищ від катіонних форм неорганічних екотоксикантів на зразках Zn,Al-ДТПА та Zn,Al-FeCN здійснюється, очевидно, також внаслідок зв'язування з гідроксильними групами на поверхні

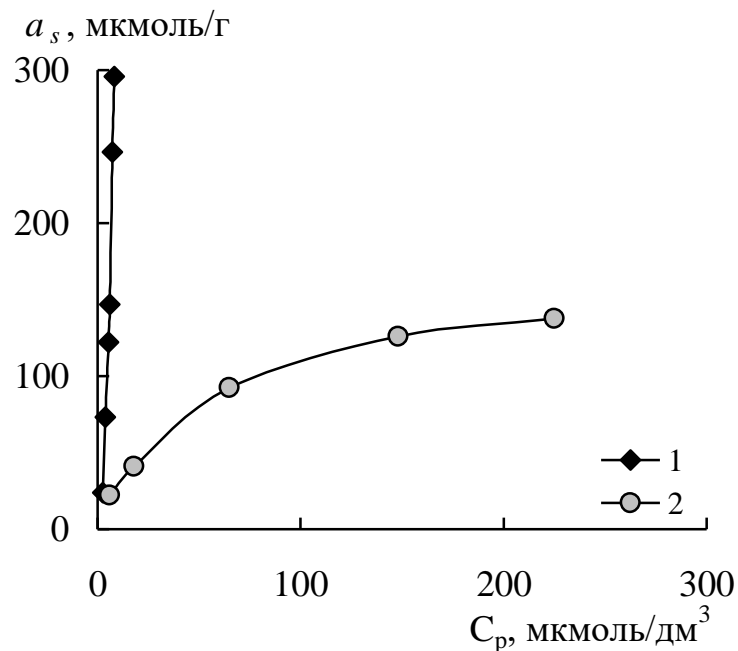
бруситоподібних шарів. Вилучення М(II), розміри іонних радіусів яких близькі до розмірів Zn(II) – $r_{\text{Zn(II)}}=83$ пм, можливе за рахунок ізоморфного заміщення Zn(II) у структурі сорбентів [63]. Автори стверджують [64], що ізоморфне заміщення Zn(II) на Pb(II) ($r_{\text{Pb(II)}}=132$ пм [65]) у структурі ШПГ є просторово утрудненим процесом через значну величину його іонного радіусу на відміну від Co(II) ($r_{\text{Co(II)}}=82$ пм), Ni(II) ($r_{\text{Ni(II)}}=78$ пм) та Cu(II) ($r_{\text{Cu(II)}}=72$ пм [65]).

Таблиця 3.8 – Залежність ступеню очищення багатоконпонентного водного розчину від неорганічних екотоксикантів зразком Zn,Al-FeCN при $\text{pH}_0=4,0$, $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $I(\text{NaCl}) = 0,01$, $t = 3$ год

M(II)	pH ₀	pH _p	R, %	C _p , мкг/дм ³	Нормативні показники		
					[57]*, мкг/дм ³	[58], мг/дм ³	[59], мг/дм ³
Cu(II)	4,0	6,9	99,7	0,2	< 1	1	≤ 1
	6,5	7,4	99,7	0,2			
Zn(II)	4,0	6,9	39,3	39,7	< 10	1	< 1
	6,5	7,4	47,6	34,3			
Co(II)	4,0	6,9	46,0	31,8	< 10	0,1	≤ 0,1
	6,5	7,4	63,0	21,8			
Mn(II)	4,0	6,9	18,3	44,9	< 10	0,05	≤ 0,05
	6,5	7,4	20,5	43,6			
Ni(II)	4,0	6,9	12,9	51,1	< 20	0,02	≤ 0,02
	6,5	7,4	35,5	37,7			
Pb(II)	4,0	6,9	91,8	17,0	< 5	0,01	≤ 0,01
Cd(II)	4,0	6,9	48,4	58,0	< 0,1	0,001	≤ 0,001
	6,5	7,4	56,6	49,0			

Примітка: *Нормативні показники приведені для I класу якості поверхневих вод, як джерел централізованого питного водопостачання.

Ізотерми сорбції Cu(II). Для прикладу експериментально отримано ізотерми сорбції Cu(II) на зразках Zn,Al-ДТПА та Zn,Al-FeCN (рис. 3.27). Як видно, наведені ізотерми сорбції Cu(II) у діапазоні її вихідних концентрацій (50 ÷ 600) мкмоль/дм³ мають різний характер сорбції залежно від природи інтеркальованого аніону в міжшаровий простір Zn,Al-ШПГ. При низькій концентрації Cu(II) (50 мкмоль/дм³) у водному розчині відбувається практично повне вилучення вказаного іону металу (II) на обох сорбентах. Проте надалі зі збільшенням вмісту Cu(II) у водному розчині для Zn,Al-ДТПА спостерігається поступове насичення поверхні даного сорбенту на відміну від Zn,Al-FeCN, для якого притаманною є висока селективність по відношенню до зазначеного неорганічного екотоксиканту.



1 – Zn,Al-FeCN, 2 – Zn,Al-ДТПА

Рисунок 3.27 – Ізотерми сорбції Cu(II) з водних розчинів на Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих неорганічним та органічним аніонами, при $pH_0 = 4,0$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$, $I_{NaCl} = 0,01$

Наявність $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонів у міжшаровому просторі Zn,Al-ШПГ, як зазначалося вище, призводить до їх взаємодії з Cu(II) за рахунок утворення

комплексних сполук мідь (II)–гексаціаноферат (II), що узгоджується з гіпотезою аналогій Кузнєцова, та обумовлює ефект зміни забарвлення вказаного сорбенту

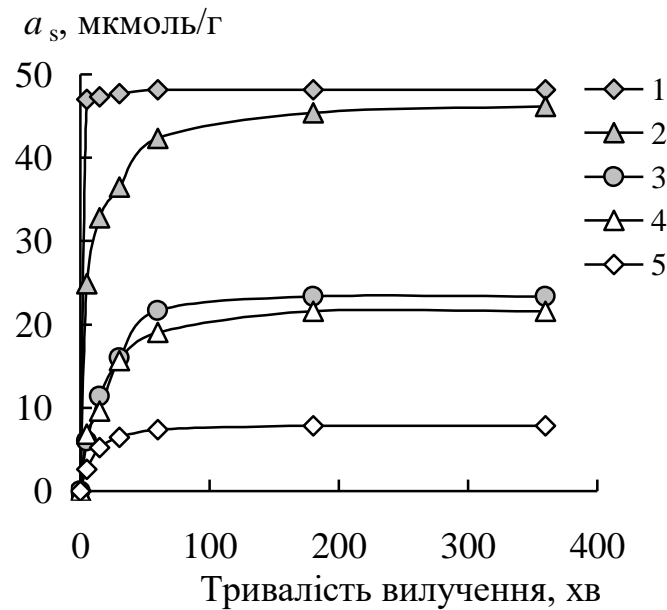
Проведено математичну обробку ізотерм сорбції Cu(II) для зразка Zn,Al-ДТПА згідно моделей Фрейндліха та Ленгмюра (табл. 3.9). Коефіцієнти кореляції становлять $R > 0,9$. Розраховане за рівнянням Ленгмюра граничне значення адсорбції Cu(II) для Zn,Al-ДТПА складає 167 мкмоль/г і є близьким до граничного значення адсорбції даного іону металу (II), отриманого в роботі [66] для Zn,Al-ШПГ, інтеркальового аніонами ЕДТА, (182 мкмоль/г) та вдвічі більше, ніж для карбонатної форми Zn,Al-ШПГ (87 мкмоль/г).

Таблиця 3.9 – Коефіцієнти рівнянь сорбції Cu(II) на Zn,Al-ДТПА за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_{∞} , мкмоль/г	R^*
9,07	0,522	0,986	0,021	167	0,996

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

Вплив тривалості вилучення. Результати дослідження впливу тривалості сорбції із модельних розчинів ($pH_0 = 4,0$, $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) зразком Zn,Al-FeCN впродовж 360 хв наведено на рис. 3.28. 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 даного сорбційного матеріалу. 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 часу вилучення поступово підвищується. Сорбційна рівновага на зразку Zn,Al-FeCN встановлюється впродовж 3 год для всіх досліджених неорганічних екотоксикантів.

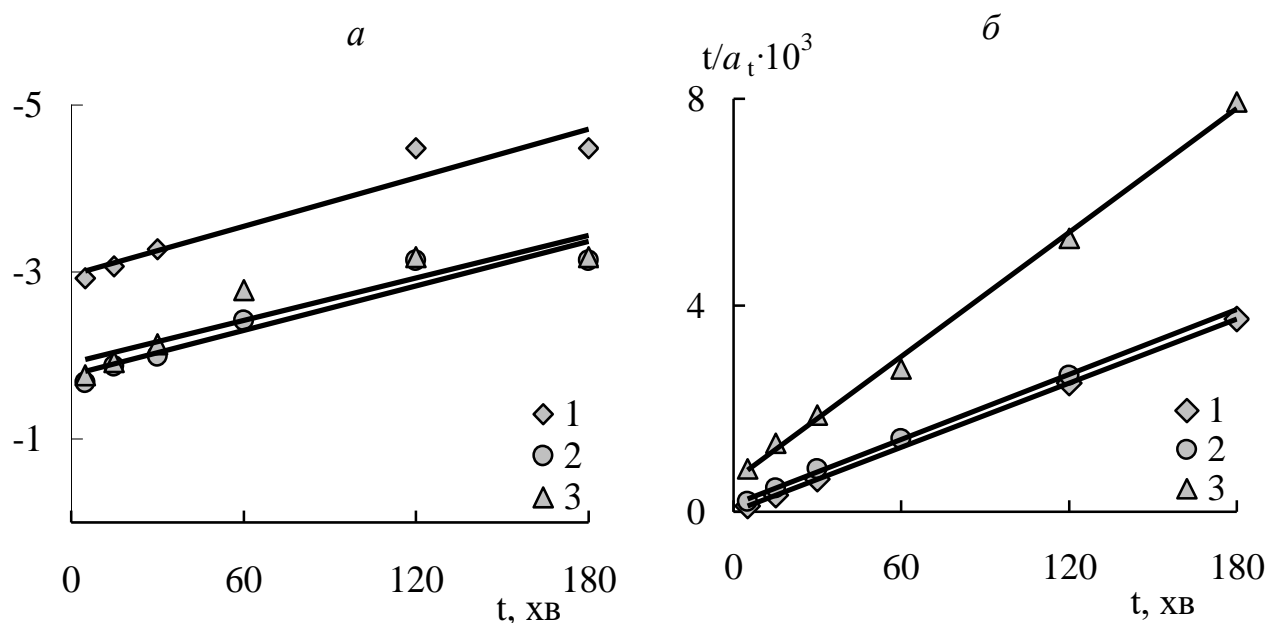


1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Cd(II), 4 – Co(II), 5 – Ni(II)

Рисунок 3.28 – Залежність величин сорбції неорганічних екотоксикантів із модельних водних розчинів зразком Zn,Al-FeCN від тривалості контакту твердої та рідкої фаз при $pH_0 = 4,0$, $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I_{NaCl} = 0,01$

Проведено обробку результатів кінетики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на Zn,Al-FeCN відповідно до моделей кінетики сорбції псевдопершого (рис. 3.29а) та псевдодругого порядку (рис. 3.29б). Як видно з табл. 3.10 та 3.11, отримані коефіцієнти кореляції для моделі кінетики псевдопершого порядку – 0,9216 для Cu(II), 0,9118 для Pb(II), 0,8457 для Co(II), мають порівняно нижчі значення, ніж при використанні моделі псевдодругого порядку – 0,9999 для Cu(II), 0,9993 для Pb(II), 0,9972 для Co(II). Це свідчить про те, що модель псевдодругого порядку найбільш точно задовільняє умови кінетики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на досліджуваному поліфункціональному сорбенті, а теоретично розраховані на її основі значення рівноважної адсорбції найближче співвідносяться з експериментально отриманими даними. Отже, ймовірно, що хемосорбція (хімічна взаємодія сорбенту та сорбату) є лімітуючою стадією процесу сорбційного вилучення [67]. Досліджувані неорганічні екотоксиканти відповідно до зростання

їх константи швидкості реакції k_2 моделі псевдодругого порядку утворюють ряд: $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(II)}$.



1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Co(II)

Рисунок 3.29 – Моделі кінетики сорбції іонів токсичних металів (II) Zn, Al-FeCN псевдопершого (а) та псевдодругого порядку (б) при $\text{pH}_0=4,0$, $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I_{\text{NaCl}} = 0,01$

Таблиця 3.10 – Кінетичні характеристики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на Zn/Al-FeCN для моделі псевдопершого порядку при $\text{pH}_0 = 4,0$, $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I_{\text{NaCl}} = 0,01$

M(II)	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
Cu(II)	0,97	0,048	0,001	0,9216
Pb(II)	0,89	0,046	0,017	0,9118
Co(II)	8,50	0,023	0,012	0,8457

Таблиця 3.11 – Кінетичні характеристики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на Zn/Al-FeCN для моделі псевдодругого порядку при $pH_0 = 4,0$, $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $I_{NaCl} = 0,01$

M(II)	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	k_2 , хв ⁻¹ ·г·ммоль ⁻¹	$a_p^{експ.}$, ммоль/г	$a_p^{теор.}$, ммоль/г	R^2
Cu(II)	84,3	0,048	0,048	0,9999
Pb(II)	3,21	0,046	0,047	0,9993
Co(II)	2,65	0,023	0,025	0,9972

Вплив іонної сили водного розчину. У табл. 3.12 наведено результати впливу іонної сили водного розчину (I_{NaCl}) на коефіцієнти розподілу неорганічних екотоксикантів на зразках Zn,Al-FeCN та Zn,Al-ДТПА при різних значеннях pH_0 . Як видно, при вилученні Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) та Pb(II) з водних розчинів з іонною силою 0,01 ($pH_0 = 4,0$) зразком Zn,Al-FeCN та Ni(II) з водних розчинів з іонною силою 0,01 ($pH_0 = 4,5$) зразком Zn,Al-ДТПА коефіцієнти розподілу даних іонів металів (II) практично не змінюються. Це є додатковою ознакою, що переважаючим механізмом вилученням катіонних форм зазначених неорганічних екотоксикантів є їх комплексоутворення з гексаціаноферат (II)- та диетилентриамінпентаацетат-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 pH_p модельного водного розчину після додавання до нього сорбенту, шляхом утворення $Pb(OH)_2$, та корелює з розрахованими формами знаходження даного іону металу (II) при різних pH.

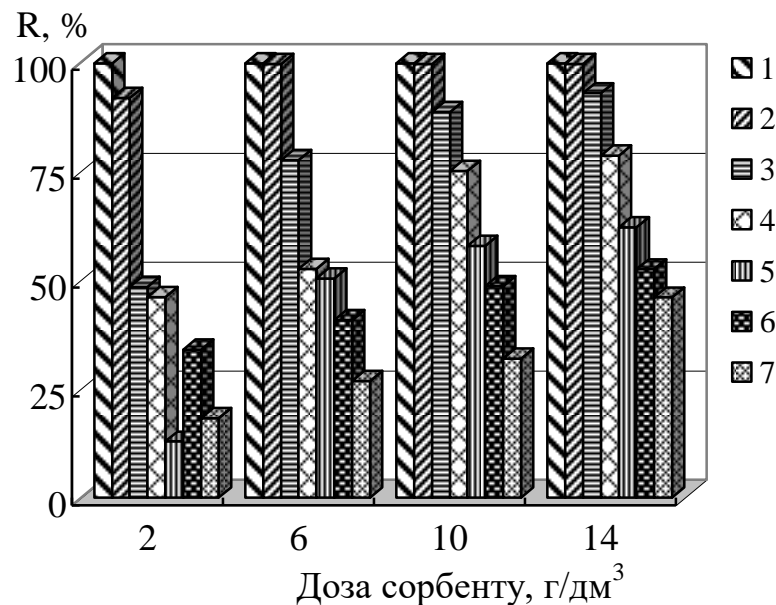
Підвищення значення іонної сили водного розчину до 0,1 обумовлює зменшення ефективності обох поліфункціональних сорбентів. Крім того, на сорбційну здатність Zn,Al-ДТПА відносно Ni(II) при зменшенні pH_0 до 2,5 суттєво впливає іонна сила водного розчину, рівна 0,01 та 0,1, при цьому значення коефіцієнтів розподілу для Ni(II) зменшуються вдвічі. Отже, при наведених вище

умовах, ймовірно, іонний обмін на поверхні бруситоподібних шарів [58] Zn,Al-FeCN та Zn,Al-ДТПА є домінуючим механізмом вилучення досліджуваних екотоксикантів.

Таблиця 3.12 – Вплив іонної сили водного розчину на коефіцієнти розподілу неорганічних екотоксикантів на Zn,Al-FeCN та Zn,Al-ДТПА при $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

M(II)	Сорбент	pH ₀	I _{NaCl}	K _d , см ³ /г
Cu(II)	Zn,Al-FeCN	4,0	0	13140
			0,01	13140
			0,1	7400
Pb(II)	Zn,Al-FeCN	4,0	0	9500
			0,01	9200
			0,1	2215
Cd(II)	Zn,Al-FeCN	4,0	0	470
			0,01	460
			0,1	200
Co(II)	Zn,Al-FeCN	4,0	0	440
			0,01	420
			0,1	320
Ni(II)	Zn,Al-FeCN	4,0	0	75
			0,01	70
			0,1	30
	Zn,Al-ДТПА	2,5	0	500
			0,01	278
			0,1	204
		4,5	0	554
			0,01	510
			0,1	343

Вплив дози сорбенту. Результати дослідження ефективності поліфункціонального сорбційного матеріалу – Zn,Al-FeCN, щодо вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) з багатокомпонентних водних розчинів залежно від витрати сорбенту наведено на рис. 3.30. Як видно, вже при дозі Zn,Al-FeCN 2 г/дм³ ступінь очищення багатокомпонентного водного розчину (рН₀ = 4,0, рН_p = 7,4÷7,6), що містив суміш зазначених неорганічних екотоксикантів у концентрації 1·10⁻⁴ моль/дм³, від Cu(II) досягав 99,7 %, а від Pb(II) – 91,8 %. Для порівняння, як показано в роботі [66], на карбонатній формі Zn,Al-ШПГ при дозі 2 г/дм³ ступінь очищення водного розчину від Cu(II) складає лише 52,0 %, а від Pb(II) – 44,7 %. Зауважимо, що при дозуванні даного сорбенту 6÷14 г/дм³ 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/дм³ досягається вилучення 62 % Ni(II) та 52 % Zn(II), а також 46 % Mn(II).



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

Рисунок 3.30 – Вплив дози сорбенту Zn,Al-FeCN на ступінь очищення багатокомпонентних водних розчинів від неорганічних екотоксикантів при рН₀ = 4,0, C₀(M(II)) = 1·10⁻⁴ моль/дм³, I_{NaCl} = 0,01

Висновки до розділу 3

Сукупність отриманих рентгенографічних даних свідчить, що синтезовані Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальовані неорганічними та органічними аніонами, та їх магнітні форми характеризуються стабільним складом та упорядкованою структурою, при цьому включення аніонів органічної природи у міжшаровий простір даних поліфункціональних матеріалів спричиняє зміну міжшарового простору (збільшенню відстані між бруситоподібними шарами). Це обумовлює можливість широкого застосування Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ, інтеркальованих різними лігандами, для селективного вилучення з водних середовищ катіонних та аніонних форм неорганічних екотоксикантів.

На основі аналізу особливостей процесу сорбційного вилучення катіонних та аніонних форм U(VI), розчинних форм ^{137}Cs , а також катіонних форм Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II), з водних середовищ інтеркальованими неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ і їх магнітними формами встановлено, що природа вибраних згідно гіпотези аналогій Кузнєцова В.І. сорбційних активних центрів даних поліфункціональних матеріалів, їх розміщення, рН водних середовищ та рН_{ТНЗ} сорбентів, форми існування вказаних неорганічних екотоксикантів та їх концентрації, а також конкурентний ефект макрокомпонентів вод, тривалість вилучення та витрата сорбентів вирішальним чином впливають на їх сорбційну здатність щодо неорганічних екотоксикантів.

Показано, що очищення водних середовищ, в т.ч. природних вод та низькоактивних РРВ, від U(VI) інтеркальованими неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ і їх магнітними формами здійснюється за рахунок комплексної взаємодії різних механізмів вилучення залежно від форм існування зазначеного радіонукліду у водних розчинах. Домінуючим механізмом вилучення у випадку застосування сорбентів з карбоксилат- та гексаціаноферат (II)-аніонами у міжшаровому просторі ШПГ є утворення комплексних сполук U(VI) з міжшаровими лігандами, що повністю корелює зі стійкістю відповідних комплексів – $[\text{UO}_2\text{Hgmtdta}^{2-}]$, $[\text{UO}_2\text{Hdtpa}^{2-}]$, $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ та $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$. У кислій

та слабкокислій області рН сорбція катіонних форм U(VI) відбувається шляхом ізоморфного заміщення UO_2^{2+} на Zn^{2+} у складі сорбентів та взаємодії з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів ШПГ. Вилучення аніонних форм U(VI) у нейтральній та лужній областях рН обумовлено переважно іонним обміном.

Встановлено в залежності від рН водного середовища на підставі розрахованих за рівнянням Ленгмюра значень граничної адсорбції U(VI) інтеркальованими неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ і їх магнітними формами ряд: Zn,Al-FeCN > Mg,Al-Cit > Fe₃O₄/Mg,Al-Cit > Fe₃O₄/Zn,Al-Cit > Zn,Al-Cit при рН₀ = 5,0 та Zn,Al-ДТПА > Zn,Al-ГМДТА при рН₀ = 7,5.

Виявлено високу ефективність та селективність поліфункціональних матеріалів на основі Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих карбоксильними комплексами, при очищенні низькоактивних РРВ від U(VI) – ступінь очищення сягає 93 ÷ 95 %, та на основі Mg,Al-ШПГ, інтеркальованому цитрат-аніонами, при очищенні природної води – ступінь очищення становить 95,1 %. Наявність у вказаних водних середовищах значних концентрацій макрокомпонентів, типових для природних вод, практично не впливає на процес сорбційного вилучення U(VI) на даних сорбентах.

Встановлено, що сорбційна здатність гексаціанофератвмісних Zn,Al-ШПГ щодо ¹³⁷Cs (Cs⁺) залежить від їх іонно-ситових властивостей (розміру кристалічної ґратки) та рН водного розчину: максимальне вилучення вказаного радіонукліду досягається на Zn,Al-FeCN ($K_d(^{137}\text{Cs})$ становлять $(3,9 \div 5,5) \cdot 10^{-2}$ см³/г) та Zn,Al-CuFeCN ($K_d(^{137}\text{Cs})$ – $(7,9 \div 8,5) \cdot 10^{-2}$ см³/г) в області рН₀ = 5,0 ÷ 9,0 (рН_p = 6,8 ÷ 7,3), на відміну від карбонатної форми даних сорбентів, для якої $K_d(^{137}\text{Cs})$ не перевищують 52 см³/г.

Виявлено, що для ¹³⁷Cs (Cs⁺) характерна найбільша селективність до взаємодії з [Fe(CN)₆]⁴⁻-аніонами в міжшаровому просторі гексаціанофератвмісних Zn,Al-ШПГ навіть при вмісті у водних розчинах Na⁺ 50 ÷ 200 мг/дм³. Встановлено, що присутність Ca²⁺ та K⁺ до ≤ 200 мг/дм³ мало впливає на

очищення водних розчинів від даного радіонукліду – зменшує ступінь вилучення лише на 5 – 10 % сорбентом Zn,Al-CuFeCN.

Систематичне дослідження сорбційних властивостей Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих диетилентріамінпентаацетат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, щодо катіонних форм Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) показало, що вилучення даними поліфункціональними матеріалами вказаних неорганічних екотоксикантів переважно обумовлено їх взаємодією з лігандом міжшарового простору ШПГ, що визначається різною стійкістю комплексних сполук іонів металів, та константами утворення осадів гідроксидів металів. Вилучення неорганічних екотоксикантів вже при низьких значеннях рН водного розчину свідчить про утворення більш міцного їх комплексу з неорганічним або органічним лігандом відповідно до гіпотези аналогій Кузнєцова В.І. Зміщенням вихідного значення рН в область, сприятливу для утворення в результаті реакцій гідролізу малорозчинних осадів, значно підвищує ефективність Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих диетилентріамінпентаацетат- та гексаціаноферат (II)-аніонами, зокрема при вилученні Pb(II).

Показано, що кінетичні характеристики сорбційних реакцій вилучення радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ інтеркальованими неорганічними та органічними аніонами Zn,Al- та Mg,Al-ШПГ і їх магнітними формами найкраще відповідають умовам моделі псевдодругого порядку. Крім того, у випадку вилучення U(VI) сорбентами на основі Mg,Al-ШПГ, інтеркальованими цитрат-аніонами, та їх магнітними композитами, а також ^{137}Cs (Cs^+) – гексаціанофератвмісним Zn,Al-ШПГ тривалість сорбційних процесів обумовлена переважно розміром міжшарового простору між бруситоподібними шарами поліфункціональних матеріалів та його доступністю для вказаних радіонуклідів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Handbook of Layered Materials / Edited by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 650 p.
2. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными комплексонами / А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 188 – 202.
3. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексонами / Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец // Радиохимия. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 512 – 513.
4. 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.
5. 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 [и др.] // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 221 – 226.
6. 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.
7. 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 [и др.] // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 100 – 106.
8. 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 [и др.] // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 366 – 377.

9. 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.

10. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред / Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 9. – С. 34 – 42.

11. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II) / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков [и др.] // Радиохимия. – 2018. – Т. 60, № 4. – С. 340 – 343.

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

13. Федорова В.М., Кобець С.О., Пузырна Л.М., Косоруков О.О., Пшинко Г.М. Пат. на корисну модель 98200 Україна, МПК (2008) C02F 1/28. Спосіб очистки води від радіонуклідів цезію; заявник Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № u201410248; заявл. 18.09.2014; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.

14. Извлечение U(VI) из водных сред Zn,Al и Mg,Al слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными цитрат-ионами, и их магнитными наноккомпозитами / Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко, Б.П. Яцик [и др.] // Радиохимия – 2020. – Т. 62, № 1. – С. 38–50.

15. 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.

16. Слоистый двойной гидроксид, интеркалированный ГМДТА – комплексообразующий 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>.

17. 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.

18. 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. Пузирна // 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.

19. Пузирна 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.

20. 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.

21. 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.

22. Puzyrnaya L.N. Composites based on layered double hydroxides – sorbents for the recovery uranium (VI) / L.N. Puzyrnaya, B.P. 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.

23. 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.

24. Uptake of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on Zn–Al layered double hydroxide intercalated with edta / M.R. Perez, I. Pavlovic, C. Barriga [et al.] // *Applied Clay Sci.* – 2006. – Vol. 32. – P. 245–251.

25. Brindley G.W. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / G.W. Brindley, G. Brown. – London: Mineralogical Society, 1980. – 495 p.

26. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite / I. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M.A. Ulibarri // *Solid State Ionics.* – 1997. – Vol. 101–103. – P. 729-735.

27. Kameda T. Hybrid inorganic/organic composites of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // *Mater. Res. Bull.* – 2009. – Vol. 44. – P. 840–845.

28. Reichle W.T. The Natural of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral / W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt // *J. Catalysis.* – 1986. – Vol. 101. – P. 352 – 359.

29. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater / J. Shou, C. Jiang, F. Wanga, M. Qiu, Q. Xu // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 207. – P. 216–223.

30. Park J. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffer effect of oxide surfaces and incipient wetness / J. Park, J.R. Regalbuto // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 175. – P. 239–252.

31. Khan M.N. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents / M.N. Khan, A. Sarwar // *Surf. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 14, N 3. – P. 461–469.

32. Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits / D. Langmuir // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1978. – Vol. 42. – P. 547–569.

33. Кобец С.А. Уран (VI) в природных водах: исследование форм нахождения / С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная // *Химия и технология воды.* – 2012. – Т. 34, № 6. – С. 469–480.

34. Kulyukhin S.A. Sorption of ^{137}Cs from aqueous solutions onto layered double hydroxides containing the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ion in the interlayer space / S.A. Kulyukhin, E.P. Krasavina, I.A. Rumer // *Radiochemistry.* – 2015. – Vol. 57, N 1. – P. 69–72.

35. Кулюхин С.А. Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.В. Гредина, Л.В. Мизина // *Радиохимия.* – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 553–560.

36. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Layered Double Hydroxide Composite}$ for Magnetic Separation of Uranium / X. Zhang, J. Wang, R. Li [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 10152–10159.

37. Potentiometric and spectrophotometric characterization of the UO_2^{2+} -citrate complexes in aqueous solution, at different concentrations, ionic strengths and supporting electrolytes / S. Berto, F. Crea, P.G. Daniele [et al.] // *Radiochim. Acta.* – 2012. – Vol. 100. – P. 13–28.

38. Дятлова Н.Ф. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.Ф. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

39. Руденко В.М. Кинетика и динамика адсорбции анионных красителей на угольно-минеральном сорбенте / В.М. Руденко, Ю.И. Тарасевич, З.Г. Иванова // *Химия и технология воды.* – 1993. – Т. 15, № 11/12. – С. 715–718.

40. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents / G.M. Walker, L. Hansen, J.-A. Hanna, S.J. Allen // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, N 9. – P. 2081–2089.

41. Бенсон С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М.: Мир, 1964. – 605 с.
42. Шмид Р. Неформальная кинетика / Р. Шмид, В.Н. Сапунов. – М.: Мир, 1985. – 263 с.
43. Ho Y.S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y.S. Ho, G. McKay // *Process Biochemistry*. – 1999. – Vol. 34. – P. 451–465.
44. Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y.S. Ho, G. McKay // *Water Res.* – 2000. – 34, N 3. – P. 735–742.
45. Grenthe I. Chemical thermodynamics of uranium / I. Grenthe. – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
46. Pshinko G.N. Impact of humic matter on sorption of radionuclides by montmorillonite / G.N. Pshinko // *J. Water Chem. and Technol.* – 2009. – Vol. 31, N 3. – P. 163–171.
47. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N. Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // *Radiochemistry*. – 2011. – Vol. 53, N 3. – P. 303–307.
48. Монтмориллонит, модифицированный полиэтиленiminaми – сорбент для извлечения U(VI) из сточных вод / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, А.А. Косоруков, В.В. Гончарук // *Радиохимия*. – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 247–253.
49. Han F. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide / F. Han, G.H. Zhang, P. Gu // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – Vol. 295. – P. 369–377.
50. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.]. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
51. Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers-II. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers / V. Pekárek, V. Veselý // *Talanta*. – 1972. – Vol. 19, N 11. – P. 1245–1283.

52. Милютин В.В. Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов / А.С. Панасюгин, Н.Б. Голикова, О.В. Струкова // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 444–445.

53. Иванов В.М. Натрий / В.М. Иванов, К.А. Семенов, Г.В. Прохорова, Е.Ф. Симонов. – М.: Наука, 1986. – 255 с.

54. Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and norm sites / Ed. by L. van Velzen. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. – 276 p.

55. ДСанПіН 2.2.4-171–2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіційний вісник України. – 2010. – № 51. – С. 99.

56. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

57. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

58. Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid / X. Liang, W. Hou, Y. Xu [et al.] // Colloids and Surfaces, A. – 2010. – Vol. 366, N 1/3. – P. 50 – 57.

59. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.

60. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 36 с.

61. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.

62. Komarneni S. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy / S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy // J. Mater. Chem. – 1998. – Vol. 8. – P. 1329–1331.

63. González M.A. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors / M.A. González, I. Pavlovic, C. Barriga // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 269. – P. 221–228.

64. Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies / M.A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, C. Barriga // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 254. – P. 605–611.

65. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

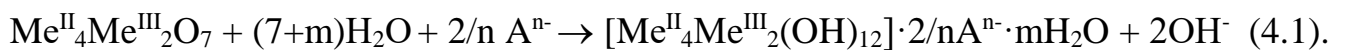
66. Шунков В.С. Ефективні та селективні сорбційні матеріали для вилучення з водних середовищ екологічно небезпечних іонів: дис. ... канд. хім. наук: 21.06.01 / Шунков Василь Сергійович. – К., 2018. – 182 с.

67. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems / Y.S. Ho // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 136. – P. 681–689.

РОЗДІЛ 4

КАЛЬЦИНОВАНИ Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО
ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ І
ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ

Для кальцинованих ШПГ, отриманих шляхом термічної обробки (кальцинації) вихідних форм зазначених матеріалів при 300÷500 °С (рівняння 2.1), що призводить до утворення подвійних оксидів та росту загальної кількості активних сорбційних центрів, притаманна унікальна особливість – реконструкція шаруватої структури при їх контакті з водним розчином у результаті «ефекту структурної пам'яті» [1-3] за рахунок включення у міжшаровий простір аніонів (A^{n-}) та молекул H_2O згідно з наведеним рівнянням реакції:



Вказана властивість є значущою для даних матеріалів, як поліфункціональних сорбентів для вилучення екоотоксикантів, зокрема аніонної природи [2, 4-6]. Варто зазначити, що для більшої продуктивності кальцинованих ШПГ та досягнення максимального ефекту реконструкції шаруватої структури необхідним є попереднє видалення максимальної кількості аніонів під час термічної обробки вихідних форм ШПГ. Важливим, з точки зору гарантії екологічної безпеки, є вибір природи міжшарових аніонів ШПГ, що повинні легко піддаватися видаленню при підвищених температурах та при цьому утворювати стабільні нетоксичні продукти розкладу [7].

Враховуючи підвищену спорідненість ШПГ до CO_3^{2-} -аніонів [8], а також утворення при їх термічній обробці нешкідливих продуктів – вуглекислого газу та водяної пари, що усуває загрозу токсичного забруднення довкілля (при низьких концентраціях), застосування кальцинованих форм ШПГ, отриманих з вихідних карбонатних, є екологічно найбільш прийнятним. Тому нами для отримання кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ було обрано їх вихідні карбонатні форми. Варто зазначити, що використання карбонатних форм ШПГ для сорбційного очищення вод від екоотоксикантів аніонної природи є слабо

ефективним, оскільки CO_3^{2-} -аніони, які знаходяться між бруситоподібними шарами, перешкоджають іонному обміну інших аніонів з водних середовищ [8, 9].

Екологічна безпечність застосування у процесах очищення водних середовищ кальцинованих Mg,Fe-ШПГ, які містять у своєму складі корисні мікроелементи, [10] є однією з основних їх переваг в ряду інших неорганічних сорбентів. Крім того, можливим шляхом подальшої утилізації вказаних відпрацьованих сорбентів, які містять фосфат-аніони, є застосування їх в якості сільськогосподарських добрив [11] при умові, що водні середовища, які очищуються, не міститимуть у значних концентраціях інших небезпечних екотоксикантів. Повторне використання відпрацьованих поліфункціональних сорбентів на основі кальцинованих ШПГ у цементних та керамічних матеріалах є перспективними напрямками їх утилізації. Як показано авторами [12, 13], застосування кальцинованих ШПГ, як добавки при модифікуванні в'язучих речовин (цементних матеріалів), підвищує стійкість цементу до карбонізації та зменшує вплив CO_2 на його довговічність за рахунок відновлення структури даних форм ШПГ у результаті поглинання розчинених CO_3^{2-} -аніонів. Ефективна іммобілізація важких металів у процесі відновлення кальцинованих ШПГ у цементних матеріалах обумовлена утворенням твердих розчинів заміщення у шаруватій структурі гідроталькітоподібних фаз [13].

Спикання при $\geq (500-900)^\circ\text{C}$ кальцинованих ШПГ викликає утворення шпінелеподібних структур типу MgFe_2O_4 , що міцно іммобілізують радіонукліди та інші неорганічні екотоксиканти в нерозчинні сполуки в результаті необоротної дегідратації [3, 14]. Це дозволяє застосовувати довготривале зберігання випалених радіонуклідвмісних шламів безпечно для довкілля. Доцільним є використання відпрацьованих шламів, які містять інші неорганічні екотоксиканти (важкі та кольорові метали), у вигляді продуктів вторинної сировини при дотриманні нормативних вимог [15] для виробництва керамічних будівельних матеріалів.

У даному розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей кальцинованих Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ, 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 [16-28].

Науково обґрунтовано застосування кальцинованих сорбційних матеріалів залежно від природи металів та їх співвідношення у структурі бруситоподібних шарів для очищення вод різного складу. Розглянуто вплив зміни концентрації реакційних центрів у матриці ШПГ на їх сорбційні властивості щодо катіонних та аніонних форм U(VI), а також Cu(II), Co(II) та Cd(II), присутніх у водних розчинах переважно у вигляді катіонних форм. Крім того, враховуючи наявність у забруднених поверхневих та стічних водах неорганічних екотоксикантів, які знаходяться виключно в аніонних формах – сполук Cr(VI) та P(V) (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- [29, 30] та H_2PO_4^- , HPO_4^- , PO_4^{3-} [31, 32], відповідно), нами також проведено вилучення вказаними сорбентами хромат- та фосфат-аніонів з модельних та природних водних середовищ.

4.1. Рентгенографічні характеристики структури вихідних карбонатних та кальцинованих Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ

Рентгенівські дифрактограми зразків вихідних карбонатних Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ зі співвідношенням $[\text{M(II)}]/[\text{M(III)}] = 2:1$, синтезованих методом співосадження, та їх кальцинованих при 400°C форм, а також відповідних реконструйованих форм у діапазоні кута 2θ ($10-80^\circ$) представлено на рис. 4.1 та 4.2. Як видно, визначені на підставі положення дифракційних ліній 110 параметри кристалічних ґраток досліджуваних поліфункціональних матеріалів ($1,535 \text{ \AA}$ – Zn,Al-ШПГ, $1,555 \text{ \AA}$ – Mg,Fe-ШПГ) та 006 ($3,779 \text{ \AA}$ – Zn,Al-ШПГ, $3,848 \text{ \AA}$ – Mg,Fe-ШПГ) вказують на формування структури Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ складу 2:1, що узгоджується з даними, наведеними у роботах [33-37].

Вказані сорбенти є однофазними, оскільки дифракційних ліній, які відповідали б іншим кристалічним сполукам, не спостерігається. 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. 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 з співвідношенням $[Mg(II)]/[Al(III)] = 2:1$ характерна аналогічна картина. Детальний опис порошкових дифрактограм вказаних матеріалів розглянуто в роботі [38].

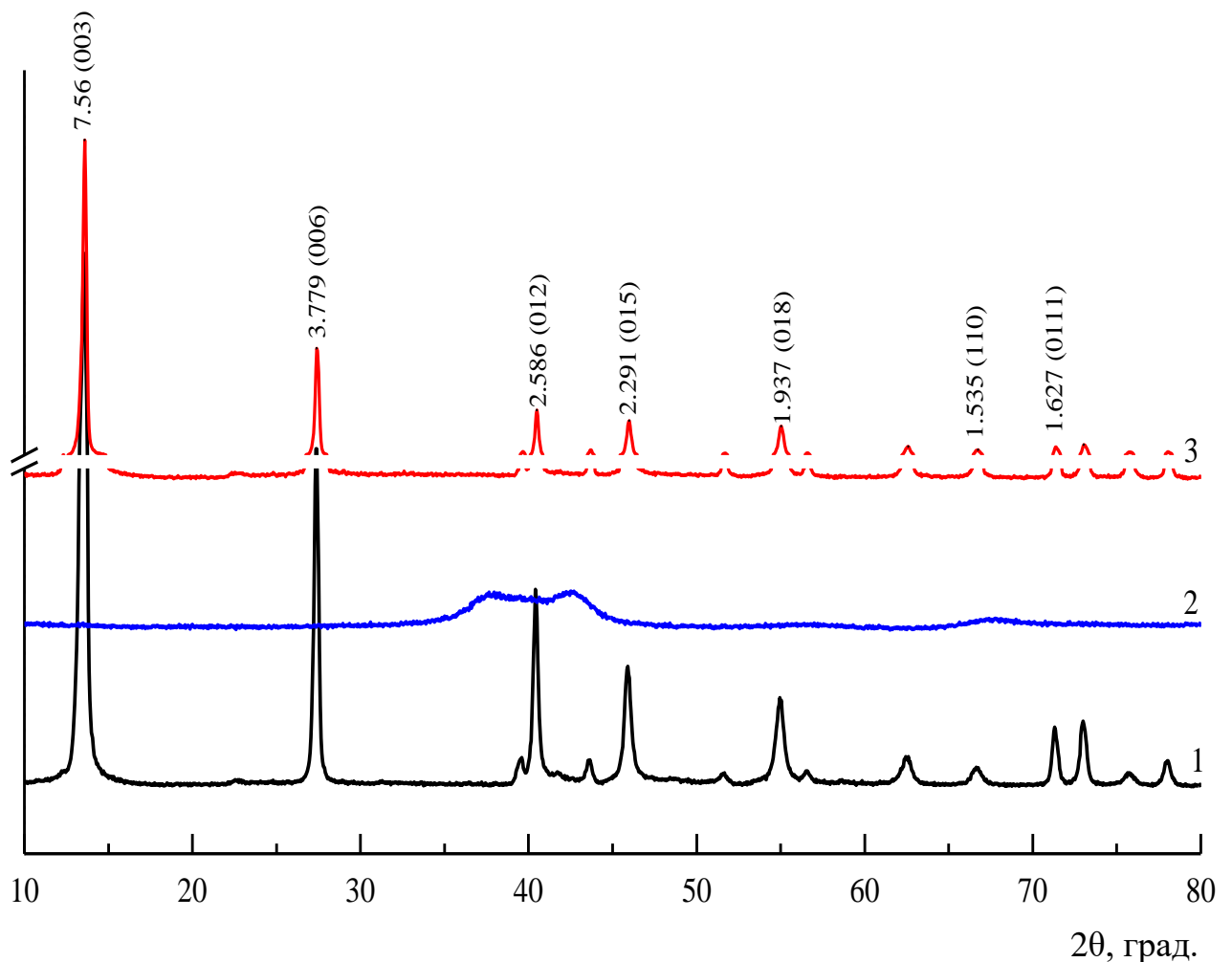


Рисунок 4.1 – Рентгенівські дифрактограми карбонатної (1), кальцинованої (2) та реконструйованої (2) форм Zn,Al-ШПГ

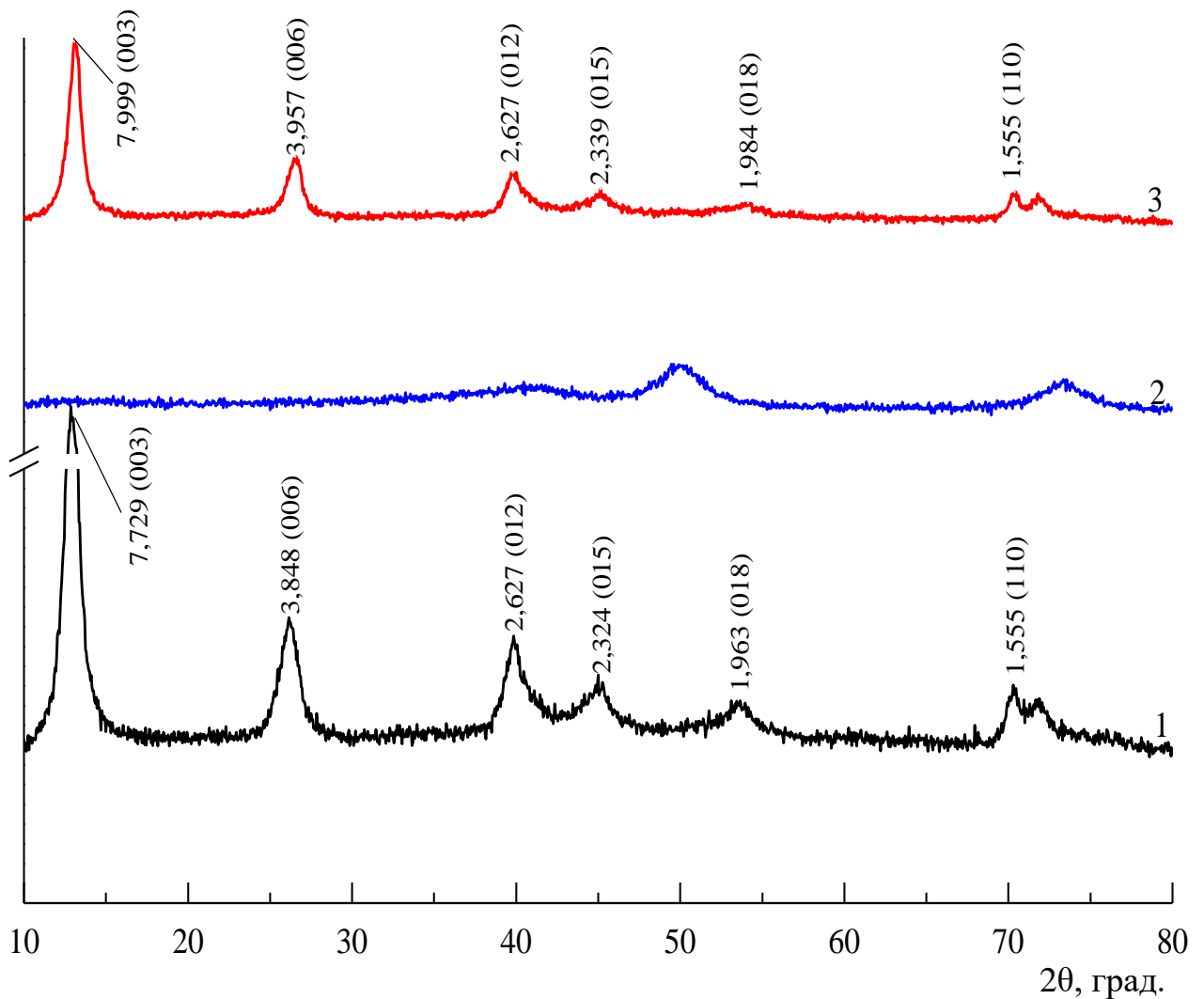
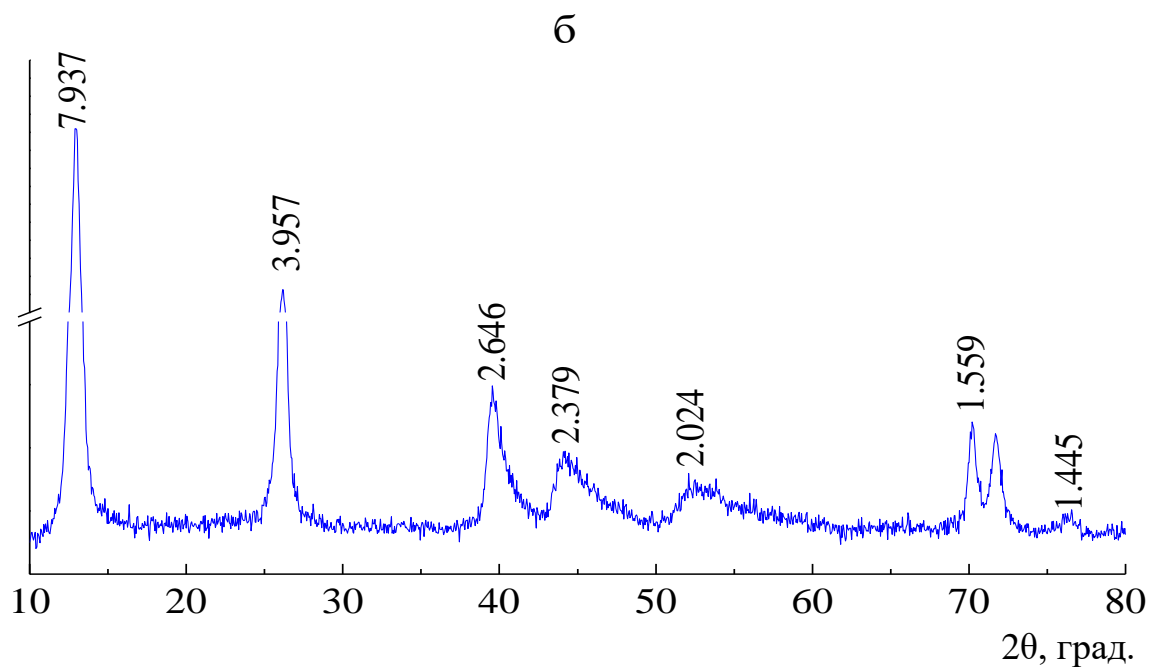
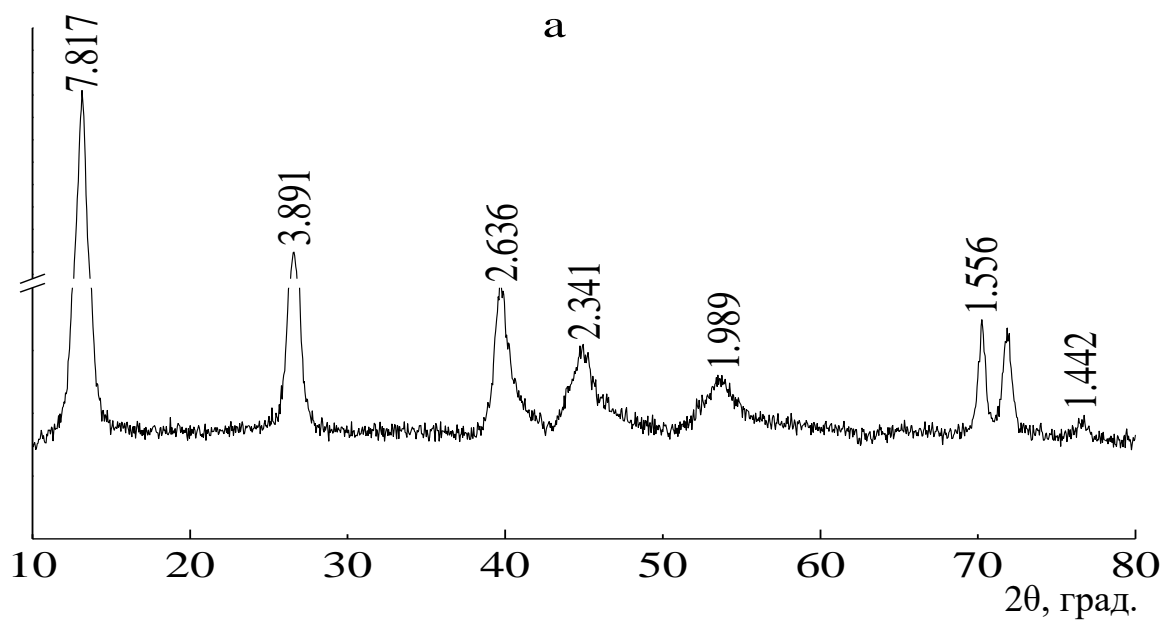


Рисунок 4.2 – Рентгенівські дифрактограми карбонатної (1), кальцинованої (2) та реконструйованої (2) форм Mg,Fe-ШПГ

Отримані дифракційні відображення вихідних карбонатних форм Mg,Fe-ШПГ зі співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)] = 3:1, 4:1$, відповідних їм кальцинованих форм, отриманих шляхом термічної обробки при $400^{\circ}C$, свідчать, в цілому, про формування структури ШПГ і узгоджуються з даними авторів [39] про кристалізацію синтетичних Mg,Fe-ШПГ ромбоєдричної структури (рис. 4.3, табл. 4.1) та можуть бути проіндексовані в гексагональних комірках. Як видно, зі збільшенням вмісту Fe(III) в зразках сорбентів зменшуються значення базальних відображень 003 та 006, що спричинено посиленням електростатичної взаємодії міжшарових CO_3^{2-} -аніонів з позитивно зарядженими бруsitoподібними шарами.



а – Mg_3Fe -ШПГ; б – Mg_4Fe -ШПГ

Рисунок 4.3 – Рентгенівські дифрактограми карбонатних Mg_xFe -ШПГ зі співвідношеннями $[\text{Mg}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{III})] = 3:1, 4:1$

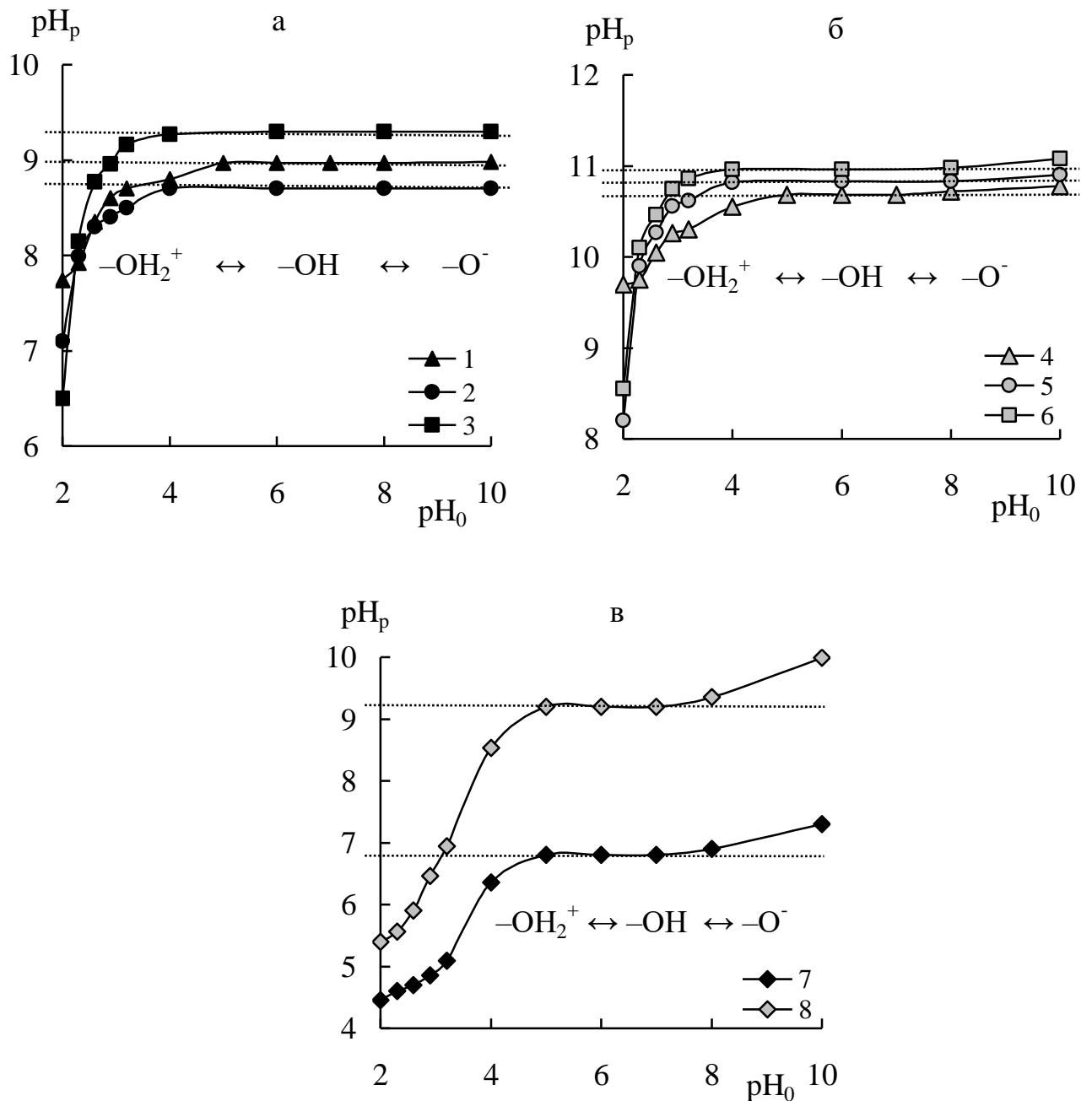
Таблиця 4.1 – Міжшарові відстані та індекси Міллера дифракційних ліній Mg,Fe-ШПГ зі співвідношеннями $[Mg(II)]/[Fe(III)] = 3:1$ та $4:1$

Індекси Міллера	Міжшарові відстані сорбентів, Å	
	Mg ₃ Fe-ШПГ	Mg ₄ Fe-ШПГ
003	7,82	7,94
006	3,891	3,957
012	2,636	2,246
015	2,341	2,379
018	1,989	2,024
116	1,556	1,559
113	1,523	1,528
116	1,442	1,445

4.2. Визначення $pH_{ТНЗ}$ Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ

У залежності від pH 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 [40].

На рис. 4.4 наведено результати величин $pH_{ТНЗ}$ досліджуваних карбонатних та кальцинованих Mg,Fe- (а, б) та Zn,Al-ШПГ (в). Для Zn₂Al-ШПГ значення $pH_{ТНЗ}$ становить 6,8, Zn₂Al-КШПГ – 9,2, Mg₂Fe-КШПГ – 10,7, Mg₃Fe-КШПГ – 10,8, Mg₄Fe-КШПГ – 11,0, Mg₂Fe-ШПГ – 9,0, Mg₃Fe-ШПГ – 8,7, Mg₄Fe-ШПГ – 9,3. Як видно, виходячи з характеру отриманих кривих, більш високі значення $pH_{ТНЗ}$ притаманні кальцинованим ШПГ незалежно від металів, які входять до складу бруситоподібних шарів, на відміну від сорбентів з міжшаровими карбонат-аніонами. Вказаний фактор суттєво впливає на їх сорбційну здатність: чим вищі значення $pH_{ТНЗ}$ ШПГ, тим більш широкий діапазон pH , де поверхня сорбентів є протонованою і, відповідно, збільшується поглинальна здатність досліджуваних поліфункціональних матеріалів щодо аніонних форм екотоксикантів.



1 – Mg_2Fe -ШПГ, 2 – Mg_3Fe -ШПГ, 3 – Mg_4Fe -ШПГ,
 4 – Mg_2Fe -КШПГ, 5 – Mg_3Fe -КШПГ, 6 – Mg_4Fe -КШПГ,
 7 – Zn_2Al -ШПГ, 8 – Zn_2Al -КШПГ

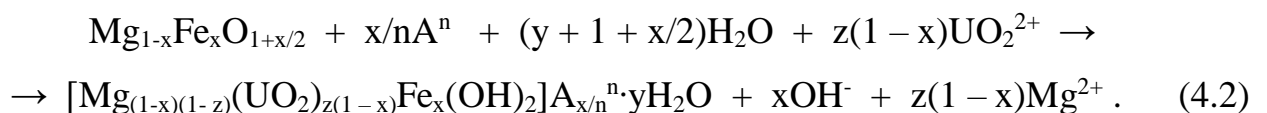
Рисунок 4.4 – Визначення значень $pH_{ТНЗ}$ карбонатних та кальцинованих Mg,Fe- (а, б) та Zn,Al-ШПГ (в) та візуальне зображення протонування/депротонування поверхні сорбентів

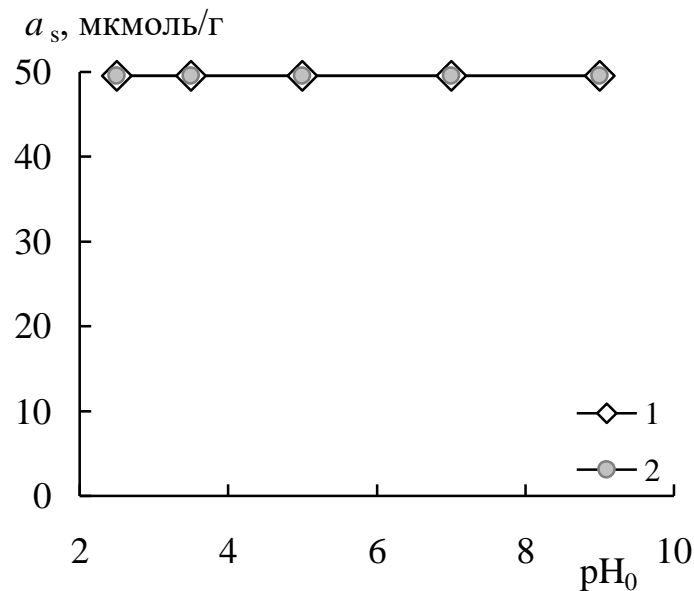
4.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів кальцинованими ШПГ

4.3.1. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм U(VI)

Вплив рН. На рис. 4.5 наведена залежність величин сорбції U(VI) з водних розчинів ($I(\text{NaClO}_4) = 0,01$ моль/дм³) кальцинованими Mg,Fe-ШПГ з мольним співвідношенням $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 3:1$ та $4:1$. Для зазначених сорбентів у широкій області $\text{pH}_0 = (2,0 \div 10,0)$ спостерігається практично повне вилучення вказаного радіонукліду незалежно від форм його знаходження у водному розчині, що свідчить про високу селективність зазначених поліфункціональних матеріалів по відношенню як до катіонних, так і аніонних форм U(VI).

Варто зазначити, що процеси сорбції U(VI) на ШПГ відрізняються складністю поєднання різними механізмами вилучення, як було показано вище (див. розділ 3). Сорбція вказаного радіонукліду на кальцинованих ШПГ відбувається як за рахунок утворення міцних залізовмісних потрійних поверхневих комплексів U(VI) у міжшаровому просторі, що було показано авторами [41], 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 UO_2^{2+} на Mg^{2+} у складі сорбентів:

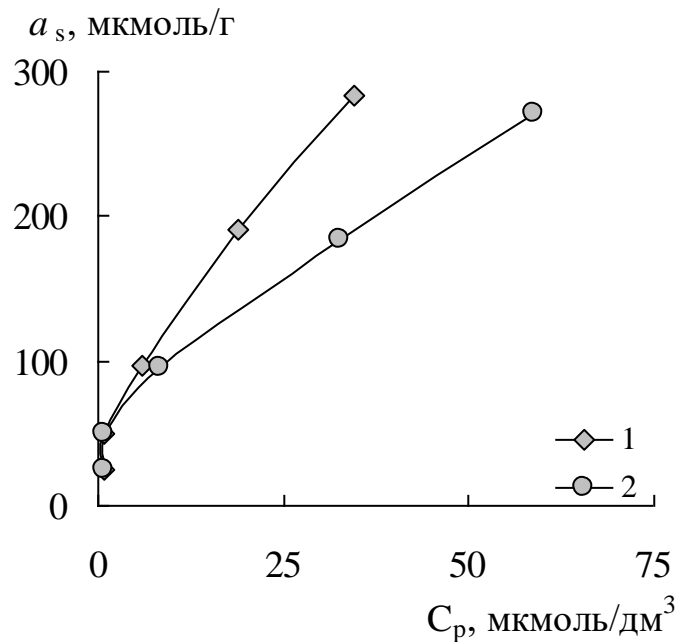




1 – Mg₃Fe-КШПГ, 2 – Mg₄Fe-КШПГ

Рисунок 4.5 – Вплив pH на сорбцію U(VI) на зразках кальцинованих Mg,Fe-ШПГ при $C_0(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³ I(NaClO₄) = 0,01 моль/дм³

Ізотерми сорбції U(VI). Експериментально були отримані ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів для досліджуваних зразків Mg,Fe-ШПГ (рис. 4.6) та проведено їх математичну обробку згідно рівняння Ленгмюра (табл. 4.2). Встановлено, що граничні значення адсорбції U(VI), розраховані за допомогою даного рівняння, для Mg₃Fe-КШПГ та Mg₄Fe-КШПГ складають 500 та 384,6 мкмоль/г, відповідно. Як видно, більші величини сорбції U(VI) досягаються на зразку Mg₃Fe-КШПГ. При збільшенні співвідношення [Mg(II)]/[Fe(III)] у структурі досліджуваних сорбентів їх поверхня стає більш негативно зарядженою, що підтверджено значенням pH_{ТНЗ}: Mg₃Fe-КШПГ – 10,8, Mg₄Fe-КШПГ – 11,0 (див. рис. 4.4), та, відповідно, призводить до зниження сорбційної здатності кальцинованих Mg,Fe-ШПГ внаслідок зменшення кількості закріплених комплексів U(VI), особливо аніонної природи.



1 – Mg₃Fe-КШПГ, 2 – Mg₄Fe-КШПГ

Рисунок 4.6 – Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів на зразках кальцинованих Mg,Fe-ШПГ при рН₀ = 5,0, m = 0,100 г, V = 50 см³, I(NaClO₄) = 0,01 моль/дм³

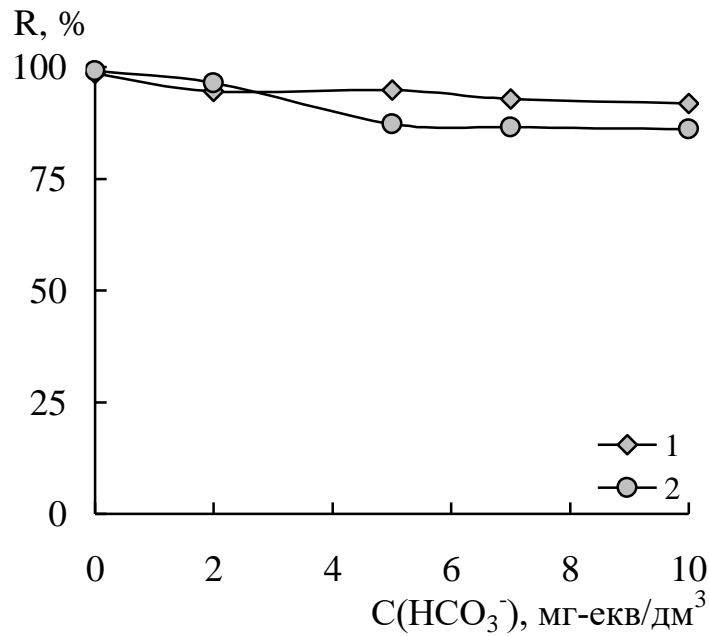
Таблиця 4.2 – Коефіцієнти рівняння Ленгмюра для сорбції U(VI) з водних розчинів на кальцинованих Mg,Fe-ШПГ при рН₀ = 5,0, m = 0,100 г, V = 50 см³, I(NaClO₄) = 0,01 моль/дм³

Зразок	Параметри		
	k	a_{∞} , МКМОЛЬ/Г	R^*
Mg ₃ Fe-КШПГ	0,035	500,0	0,9732
Mg ₄ Fe-КШПГ	0,035	384,6	0,9409

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

Вплив гідрокарбонат-аніонів та дози сорбенту. Як видно з рис. 4.7, при концентраціях HCO₃⁻-аніонів у водних розчинах 2 ÷ 10 мг-екв/дм³ суттєвого зниження ступеня вилучення U(VI) на зразках Mg₃Fe-КШПГ та Mg₄Fe-КСДГ не спостерігається, що, ймовірно, спричинено, як і у випадку іншого залізовмісного поліфункціонального сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату,

який буде розглянуто нижче, зв'язуванням негативно заряджених уранілкарбонатних комплексів поверхневими феринольними групами та розміщенням їх у міжшаровому просторі кальцинованих ШПГ за рахунок регідrataції останніх.



1 – Mg_3Fe -КШПГ, 2 – Mg_4Fe -КШПГ

Рисунок 4.7 – Вплив концентрації гідрокарбонат-аніонів на сорбційне очищення водних розчинів від U(VI) зразками кальцинованих Mg,Fe-ШПГ при $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

На прикладі зразка Mg_3Fe -КШПГ досліджено вплив дози сорбенту на сорбційне очищення низькоактивного РРВ складу, наведеного в Додатку А, від U(VI). Встановлено, що вже при 1 г/дм³ ступінь очищення вказаного водного середовища від досліджуваного радіонукліду складає 96,1 %. При збільшенні дози Mg_3Fe -КШПГ до 6 г/дм³ ступінь очищення від U(VI) досягає максимальних значень – 99,0 %, що вище, ніж для розглянутих в розділі 3 поліфункціональних матеріалів на основі ШПГ, інтеркальованих гексаціаноферат (II)-іонами, та на рівні ШПГ з комплексонами в міжшаровому просторі.

Шляхи переробки відпрацьованого сорбенту. Для оцінки можливості подальшого безпечного захоронення відпрацьованих сорбентів (радіоактивно забруднених шламів), нами визначена надійність фіксації вказаних екотоксикантів кальцинованими ШПГ. На прикладі зразків Mg_3Fe -КШПГ з сорбованим $U(VI)$ встановлено ступінь його вилуговування різними реагентами в залежності від їх концентрації та температури обробки шламу. Як видно з табл. 4.3, зразкам Mg_3Fe -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.

Таблиця 4.3 – Залежність ступеню вилуговування $U(VI)$ з Mg_3Fe -КШПГ ($m = 0,100$ г) від концентрації вилуговуючих реагентів ($V = 50$ см³) та температури обробки (600 та 800°С)

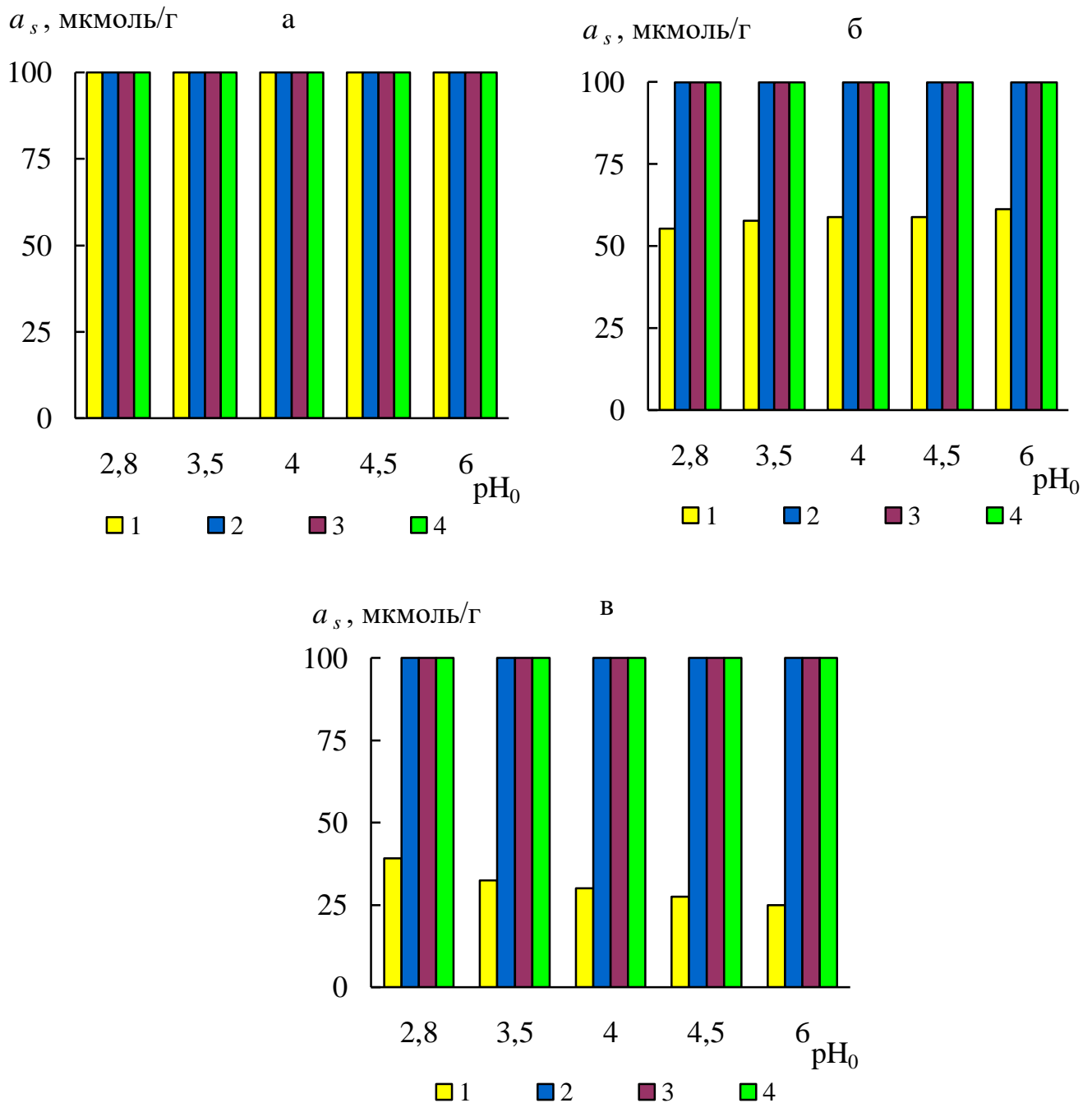
Реагент	Концентрація, моль/дм ³	T, °С	СВ, %
$H_2O_{\text{дист}}$	–	600	0,005
		800	0
Na_2CO_3	0,01	600	0,9
		800	0
	0,05	600	0,82
		800	0
NaCl	0,01	600	0,03
		800	0
	0,05	600	0,06
		800	0
NaOH	0,01	600	1,2
		800	0
	0,05	600	1,5
		800	0

Особливості будови ШПГ, які представляють собою клас аніонообмінних глин, дозволяють при термічній обробці ($\geq 500 \div 900$ °С) міцно фіксувати

радіонукліди в своїй структурі внаслідок утворення нерозчинних склоподібних сполук (шпінелей), формування яких підтверджено авторами [3, 14]. Це запобігає зворотній десорбції неорганічних екотоксикантів, зокрема радіонуклідів, у навколишнє середовище при зберіганні відпрацьованих сорбентів (шламів) – продуктів спікання, у природних умовах підземного захоронення.

4.3.2. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від Cu(II), Co(II) та Cd(II)

Вплив рН. На рис. 4.8 наведено залежність величин сорбції Cu(II), Co(II) та Cd(II) на кальцинованих зразках Mg₂Fe-КШПГ, Mg₃Fe-КШПГ, Mg₄Fe-КШПГ, а також, для порівняння, на карбонатному зразку Mg₃Fe-ШПГ від рН модельного водного середовища ($I = 0,01$ моль/дм³). Як видно, вже при $pH_0 > 2,8$ спостерігається практично повне вилучення вказаних неорганічних екотоксикантів на кальцинованих формах сорбентів, а також на карбонатній – для Cu(II). При цьому наявним є сильне зміщення значень pH_p у слабкокисло та лужну області рН (табл. 4.4), що зазначено і іншими авторами [1, 43]. Це обумовлено наявністю у складі досліджуваних ШПГ лужного елемента Mg(II), а також, ймовірно, аніонообмінним заміщенням OH⁻-іонів, що частково компенсують позитивний заряд бруситоподібних шарів. Досліджувані неорганічні екотоксиканти – Cu(II), Co(II) та Cd(II), у водних розчинах при їх концентрації $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ у кислій та нейтральній областях рН водного розчину згідно з розрахованими даними та даними авторів [29, 43], як було показано у розділі 3, знаходяться переважно у вигляді катіонних та мономерних гідроксоформ. Початок осадження нерозчинних гідроксидів Cu(II), Co(II) та Cd(II) спостерігається при $pH \approx 7,5 \div 8,0$ ($Cu(OH)_2 - \lg K_s = 18,2$, $Co(OH)_2 - \lg K_s = 14,8$ та $Cd(OH)_2 - \lg K_s = 14,61$ [43]).



1 – Mg_2Fe -ШПГ, 2 – Mg_2Fe -КШПГ, 3 – Mg_3Fe -КШПГ, 4 – Mg_4Fe -КСДГ

Рисунок 4.8 – Вплив pH_0 водного розчину на величини сорбції $Cu(II)$ (а), $Co(II)$ (б) та $Cd(II)$ (в) на Mg,Fe -ШПГ при $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,050$ г, $V = 50$ см³, $I(NaCl) = 0,01$ моль/дм³, $t = 2$ год

Очевидно, що максимальні величини сорбції вказаних неорганічних екотоксикантів на кальцинованих ШПГ обумовлені осадженням $M(OH)_2$ як у вигляді окремої фази на поверхні сорбційного матеріалу, так і частини структури

даних сорбентів у результаті механізму ізоморфного заміщення [44, 45]. Збільшення кількості сорбованих іонів Cu(II) на карбонатній формі Mg_3Fe -ШПГ при $\text{pH}_0 > 2,8$ ($\text{pH}_p > 8,3$) відбувається в результаті співосадження її у вигляді гідроксокарбонату (добуток розчинності для $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ складає $7,8 \cdot 10^{-34}$ [46]). Це підтверджується забарвленням твердої фази карбонатної форми сорбенту після сорбції зазначеного іону важкого металу в світло-зелений колір, характерний для гідроксокарбонату міді (II) (рис. 4.9), що спостерігалось авторами [47] у випадку карбонатної форми Zn,Al -ШПГ при $\text{pH}_0 \geq 7,0$.

Таблиця 4.4 – Значення pH_p після сорбції неорганічних екотоксикантів з водних розчинів на Mg,Fe -ШПГ

pH_0	pH_p			
	Mg_3Fe -ШПГ	Mg_2Fe -КШПГ	Mg_3Fe -КШПГ	Mg_4Fe -КШПГ
2,8	8,3	9,3	9,5	9,9
3,5	8,5	9,5	9,7	10,0
4,0	8,6	10,0	9,9	10,1
4,5	8,7	10,1	10,0	10,1
6,0	8,7	10,1	10,1	10,1

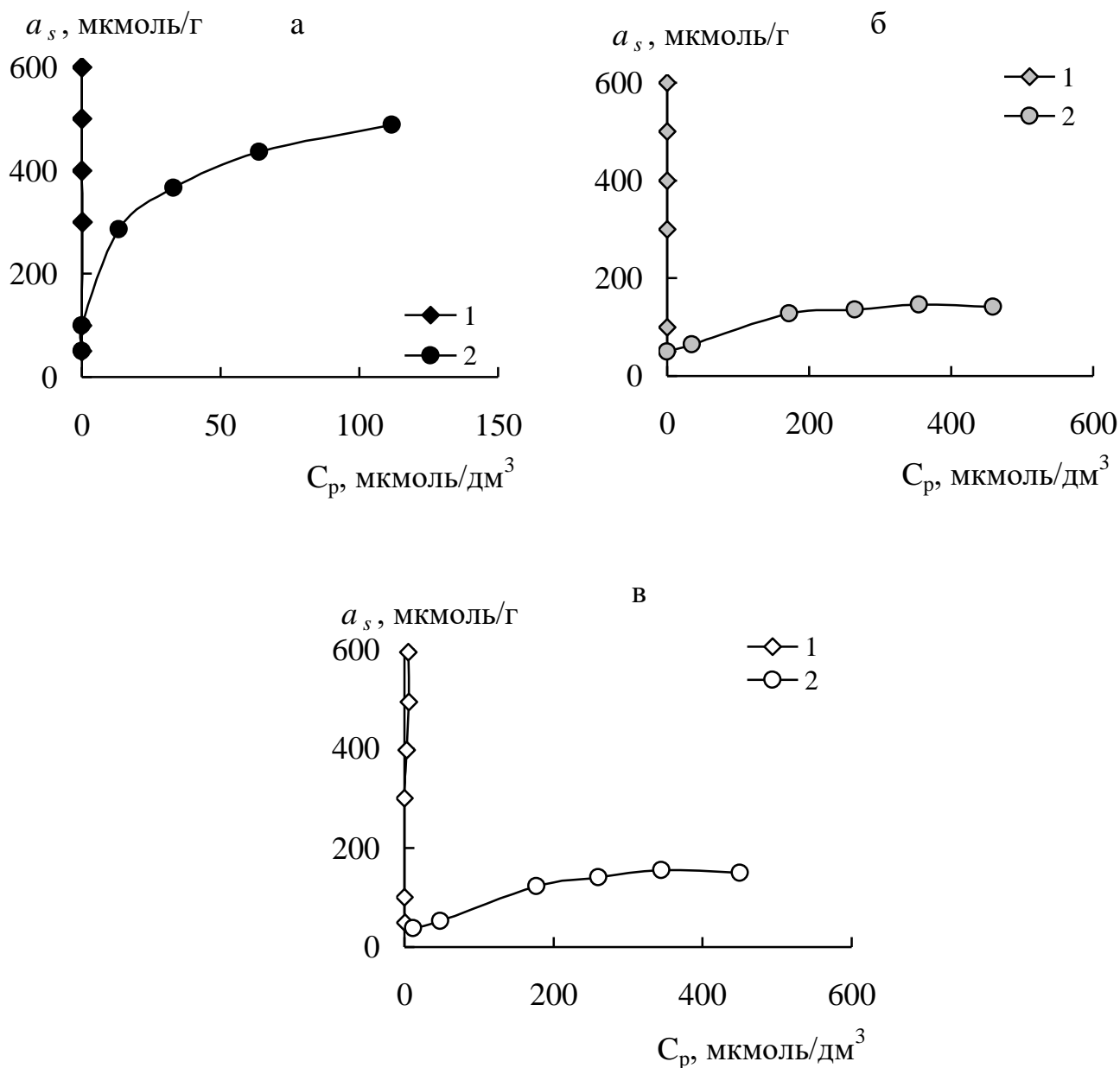


Рисунок 4.9 – Цифрові фотографії зразка карбонатної форми Mg_3Fe -ШПГ до (а) та після сорбції Cu(II) з водного розчину (б)

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 ($r_{\text{Mg(II)}}=78$ пм, $r_{\text{Cu(II)}}=70$ пм, $r_{\text{Co(II)}}=82$ пм, $r_{\text{Cd(II)}}=97$ пм [48]), в структурі Mg,Fe-ШПГ, як і у випадку Zn(II) для інших форм ШПГ, розглянутих в розділі 3.

Механізм вилучення Cu(II), Co(II) і Cd(II) та вплив дози сорбенту. Експериментально отримані ізотерми сорбції для Cu(II), Co(II) та Cd(II) на кальцинованому та карбонатному зразках Mg,Fe-ШПГ при $\text{pH}_0 = 4,0$ (рис. 4.10). Як видно, характер ізотерм сорбції на досліджуваних сорбентах істотно відрізняється. Для Mg₃Fe-КШПГ у досить широкому діапазоні вихідних концентрацій – $(0,5 \div 6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ досліджуваних неорганічних екотоксикантів спостерігається практично повне їх поглинання поверхнею поліфункціонального матеріалу за рахунок осадження іонів важких металів, як було описано вище.

Для ізотерми Mg₃Fe-ШПГ в області низьких концентрацій Cu(II), Co(II) та Cd(II) характерним є поступовий підйом та при подальшому збільшенні концентрації неорганічних екотоксикантів відбувається насичення поверхні досліджуваного сорбційного матеріалу. Для математичної обробки експериментальних результатів сорбції Cu(II), Co(II) та Cd(II) на даному сорбенті застосовували рівняння Ленгмюра та Фрейндліха [49, 50]. Зазначені рівняння задовільно описують отримані експериментальні дані для зразка Mg₃Fe-ШПГ (табл. 4.5). Граничні значення адсорбції Cu(II), Co(II) та Cd(II), розраховані за рівнянням Ленгмюра, складають 500, 158,73 та 163,93 мкмоль/г, відповідно.



1 – Mg_3Fe -КШПГ, 2 – Mg_3Fe -ШПГ

Рисунок 4.10 – Ізотерми сорбції $\text{Cu}(\text{II})$ (а), $\text{Co}(\text{II})$ (б) та $\text{Cd}(\text{II})$ (в) при $\text{pH}_0 = 4,0$, $m = 0,050$ г, $V = 50$ cm^3 , $I(\text{NaCl}) = 0,01$ моль/ dm^3 , $t = 2$ год

Для з'ясування деяких аспектів механізму сорбції $\text{Cu}(\text{II})$ з водних середовищ нами отримані ІЧ-спектри зразків Mg_3Fe -КШПГ до та після сорбції зазначеного екотоксиканту (рис. 4.11). Для досліджуваного сорбенту на ІЧ-спектрах у області $3460\text{--}3466$ cm^{-1} 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. Смуги поглинання в області 1640–1650 cm^{-1} зразків до та після сорбції Cu(II) відносяться до деформаційних коливань молекул води $\delta(\text{HOH})$. Смуга поглинання вихідного сорбенту, яка спостерігається у області 1400 cm^{-1} , відноситься до валентних коливань CO_3^{2-} -аніонів, не зв'язаних з іонами металів. Поява карбонат-аніонів у міжшаровому просторі кальцинованого ШПГ є наслідком контакту водного розчину з повітрям.

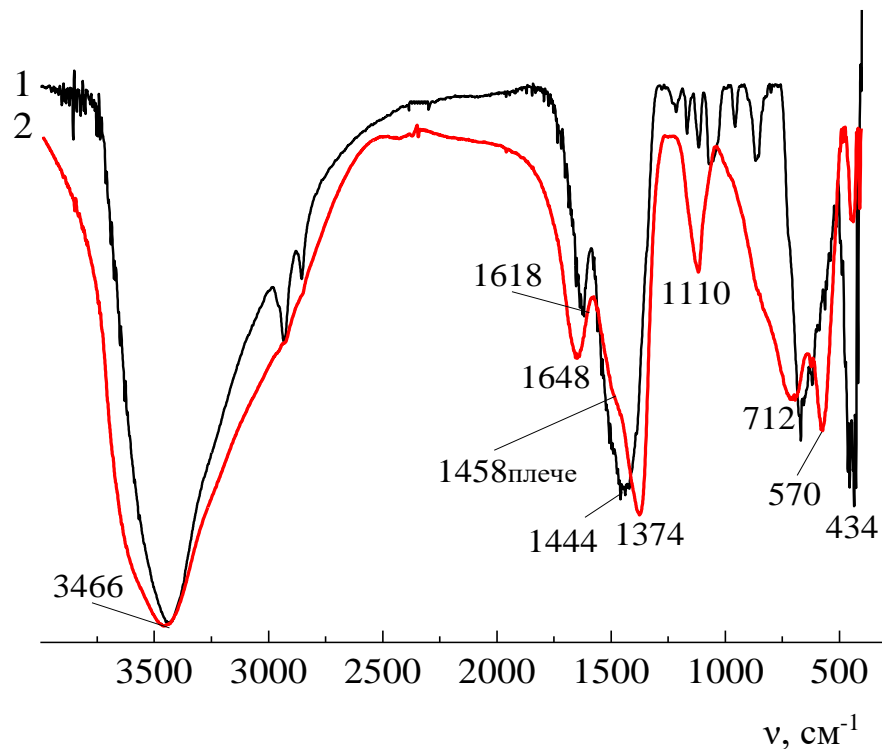


Рисунок 4.11 – ІЧ-спектри зразків Mg_3Fe -КШПГ до (1) та після сорбційного вилучення Cu(II) (2)

У ІЧ-спектрі зразка після сорбції Cu(II) (Mg_3Fe -КШПГ- Cu) (2) відбувається часткове розщеплення смуги валентних коливань $\nu(\text{CO})$ при 1374 cm^{-1} та 1458 cm^{-1} (плече). Дане розщеплення вказує на зниження симетрії CO_3^{2-} -аніонів, що може бути наслідком появи незначної кількості гідроксокарбонату міді (II). Про утворення сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ свідчить також наявність смуги деформаційних коливань $\delta(\text{CuOH})$ при 1110 cm^{-1} . Це підтверджує ймовірність сорбції Cu(II) переважно за рахунок зв'язування з міжшаровими OH^- - та CO_3^{2-} -аніонами з утворенням основного карбонату міді (II). Смуги поглинання в області $\sim (400-$

600) cm^{-1} можуть відноситися до валентних коливань метал–кисень, а в області $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ – до деформаційних коливань CO_3^{2-} -аніонів [51, 52].

На рис. 4.12 представлено результати ефективності очищення природних вод складу, наведеного в Додатку А, від Cu(II) , Co(II) та Cd(II) із застосуванням сорбенту Mg_3Fe -КШПГ при значеннях його дози 1 та 6 г/дм^3 . При додаванні до зразків вод запропонованого поліфункціонального матеріалу в кількості 1 г/дм^3 ступінь очищення становить для Cu(II) – 95 %, Co(II) – 85 %, Cd(II) – 78 %. При підвищенні дози сорбенту до 6 г/дм^3 досягається практично повне вилучення досліджуваних неорганічних екотоксикантів ($\sim 95\text{--}99\%$) з природних вод.

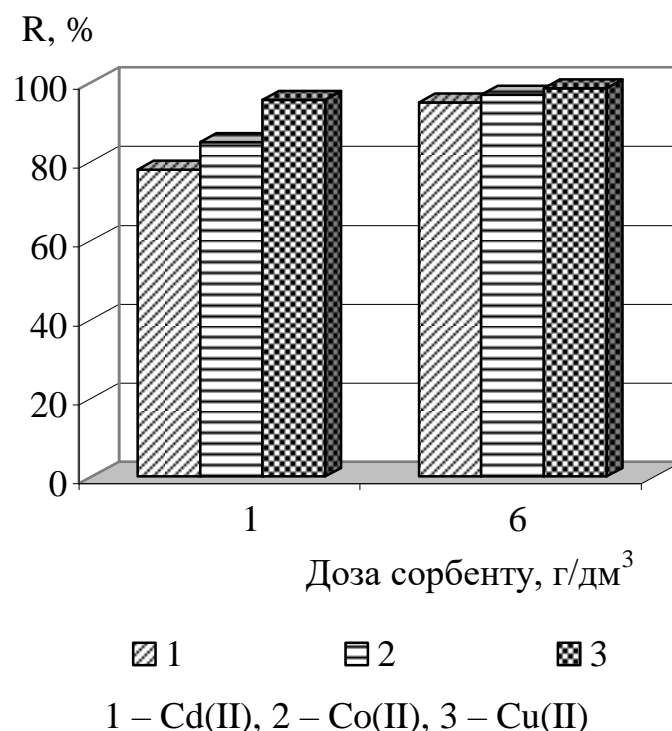


Рисунок 4.12 – Вплив дози сорбенту Mg_3Fe -КШПГ на ступінь очищення природних вод від неорганічних екотоксикантів

4.3.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від хромат- та фосфат-аніонів

Вплив pH. На рис. 4.13, 4.14 наведено залежність величин сорбції хромат- та фосфат-аніонів на кальцинованих формах Zn,Al -, Mg,Fe - та Mg,Al -ШПГ при

різних рН водного розчину. При цьому тривалість сорбційного вилучення для хромат-аніонів складала 2 год, для фосфат-аніонів – 24 год.

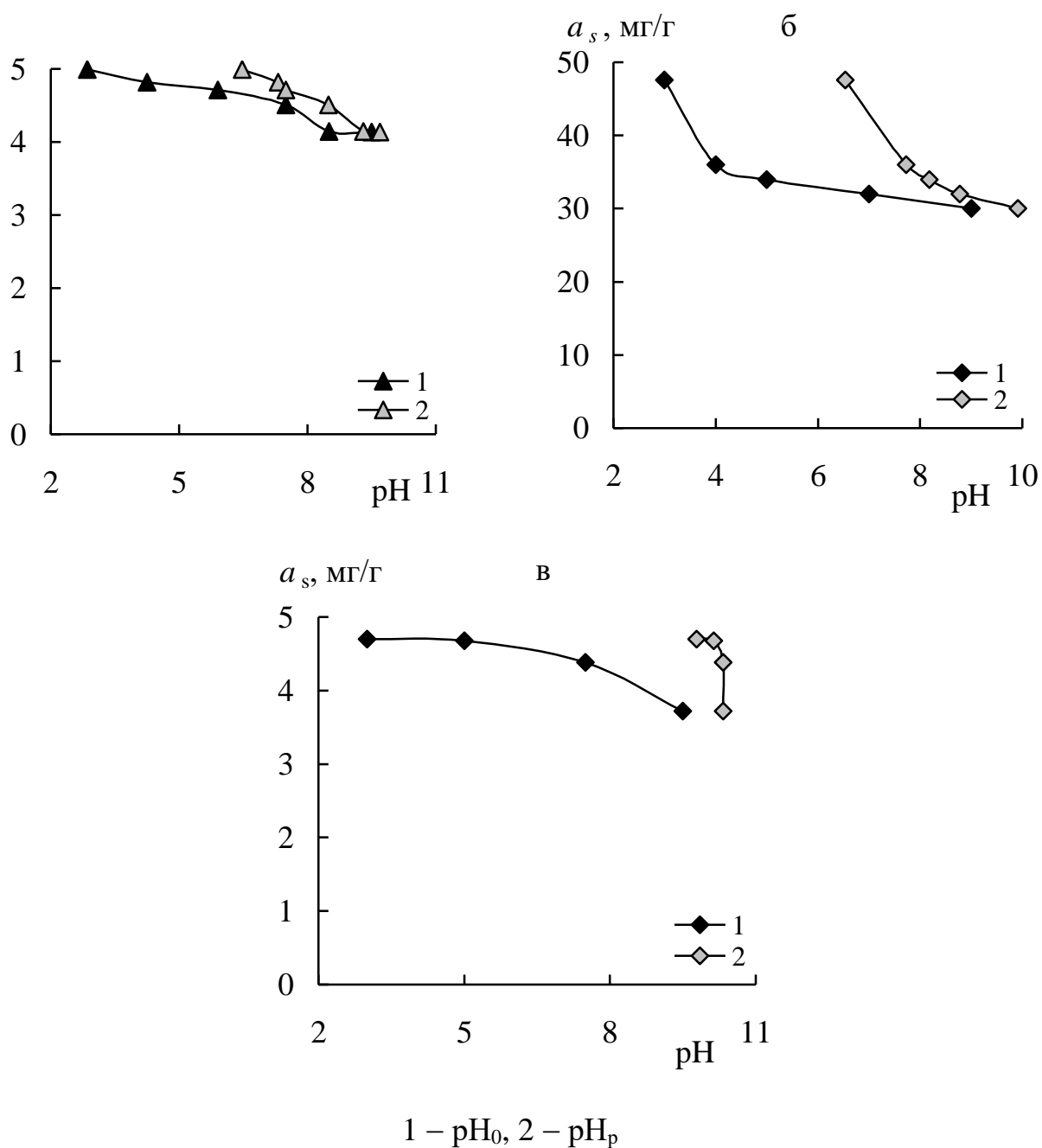
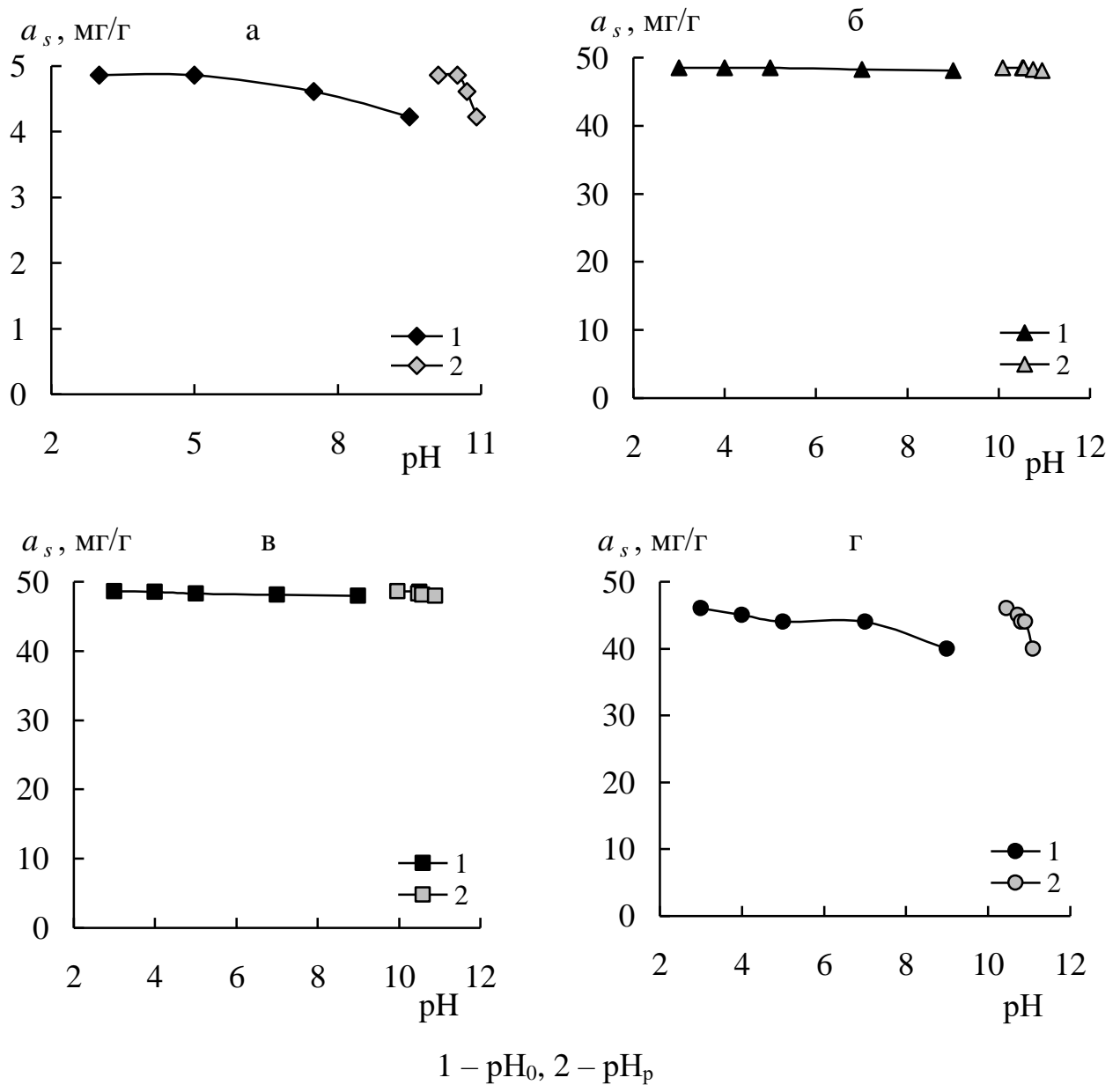


Рисунок 4.13 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції хромат- (а, в) та фосфат-аніонів (б) на Zn₂Al-KШПГ (а, б) та Mg₂Al-KШПГ (в) при $C_0(\text{Cr(VI)}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

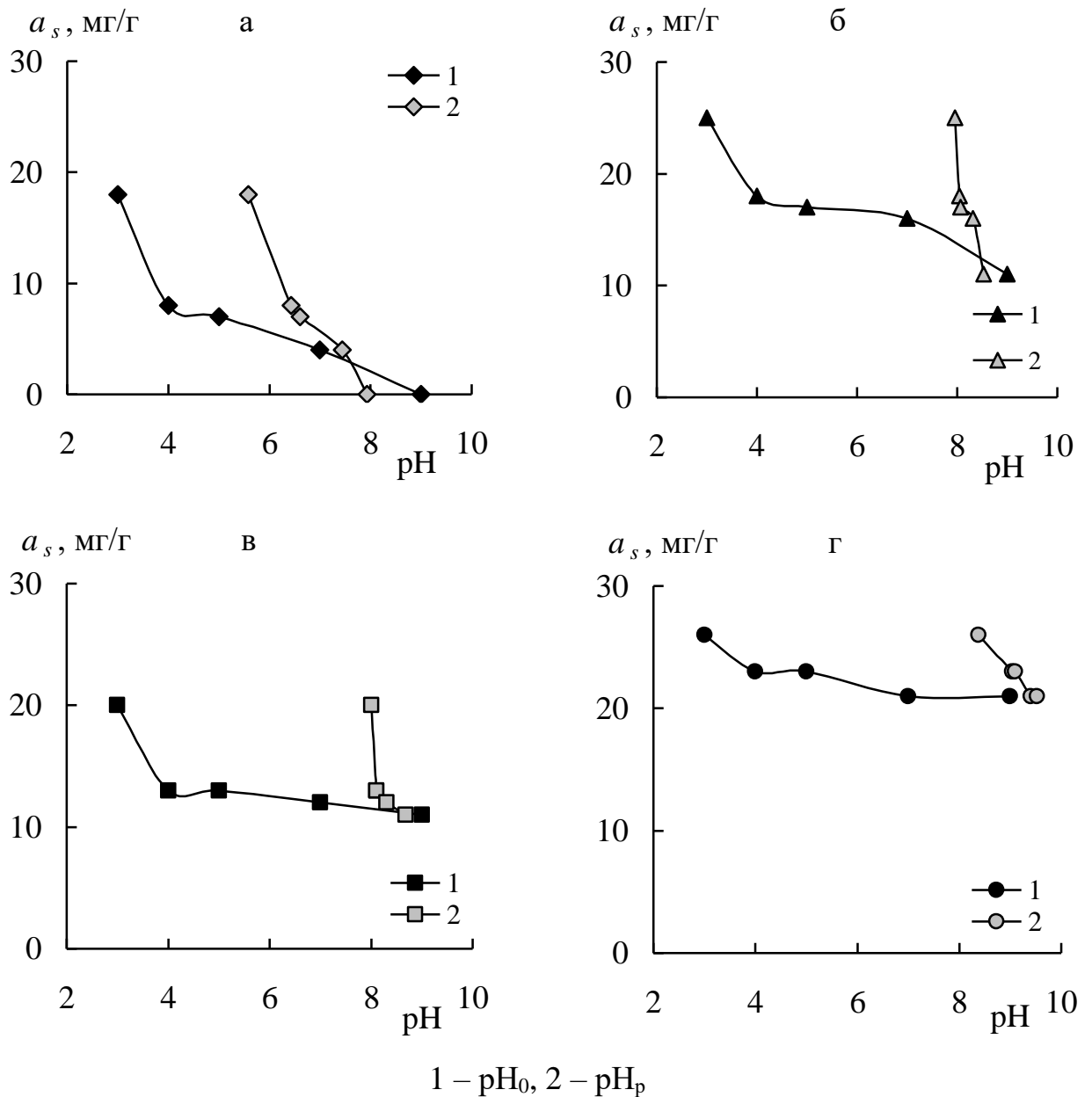


а, б – Mg₂Fe-КШПГ, в – Mg₃Fe-КШПГ, г – Mg₄Fe-КШПГ

Рисунок 4.14 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції хромат- (а) та фосфат-аніонів (б, в, г) на кальцинованих зразках Mg,Fe-ШПГ при $C_0(\text{Cr(VI)}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Для порівняння нами було також досліджено вилучення фосфат-аніонів з водних розчинів на вихідних карбонатних формах ШПГ (рис. 4.15). Сорбційне очищення водних середовищ від хромат-аніонів ШПГ, які містили CO_3^{2-} -аніони в міжшаровому просторі, виявилось утрудненим: вказані неорганічні іони майже не підлягають іонному обміну на хромат-аніони у водних розчинах, що також

підтверджено даними авторів [8, 9]. Тому для дослідження очищення водних середовищ у подальшому застосовували лише кальциновані форми сорбентів.



а – Zn₂Al-ШПГ, б – Mg₂Fe-ШПГ, в – Mg₃Fe-ШПГ, г – Mg₄Fe-ШПГ

Рисунок 4.15 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції фосфат-аніонів на карбонатних Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ при $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Значення рН₀ водного розчину суттєво впливає на величини сорбції хромат-та фосфат-іонів на кальцинованих формах Zn,Al-, Mg,Fe- та Mg,Al-ШПГ. При

цьому для досліджуваних сорбентів спостерігається зсув pH_p у нейтральну та лужну області. Варто зазначити, що кальциновані форми ШПГ виявляють більш основні властивості в порівнянні з карбонатними.

Як видно з рис. 4.13, на зразках Zn_2Al -КШПГ спостерігається більш різке зниження величини сорбції фосфат-аніонів у порівнянні з хромат-аніонами, для яких максимальні величини сорбції спостерігаються у області $pH_0 \leq 6,0$ ($pH_p = 6,4 \div 7,5$) (для порівняння на зразку Mg_2Al -КШПГ – при $pH_0 \leq 5,0$ ($pH_p = 9,8 \div 10,1$)). При подальшому збільшенні pH_0 вилучення хромат-аніонів теж поступово знижується.

Практично повне вилучення фосфат-аніонів досягається на кальцинованих зразках Mg_2Fe -КШПГ та Mg_3Fe -КШПГ (99,8 %) у широкому інтервалі $pH_0 = 3,0 \div 9,0$, що дозволяє при застосуванні даних поліфункціональних сорбційних матеріалів у технології водоочищення уникнути введення додаткових реагентів для регулювання рівня рН забруднених природних та стічних вод, діапазон значень яких складає $6,0 \div 9,0$ (рис. 4.14). Порівняно менші величини сорбції фосфат-аніонів на зразках Mg_4Fe -КШПГ, незважаючи на збільшення міжшарового простору, ймовірно, спричинені зниженням величини позитивного заряду поверхні зазначеного поліфункціонального сорбенту через збільшення співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у структурі бруситоподібних шарів. Для хромат-аніонів характерним є незначне зниження величин сорбції на зразках Mg_2Fe -КШПГ зі зростанням рН модельних розчинів.

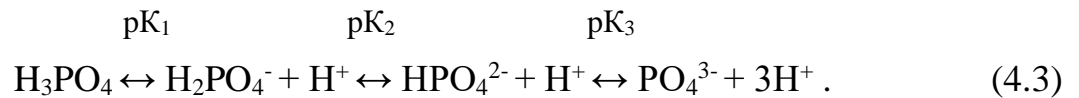
Наведені результати дослідження з використанням карбонатних форм ШПГ показали, що на зразках Zn_2Al -ШПГ та Mg,Fe -ШПГ (з різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у їх структурі) при $pH_0 \geq 3,0$ відбувається зниження величин сорбції фосфат-аніонів (рис. 4.15). Встановлено, що при $pH_0 = (4,0 \div 7,0)$ ($pH_p = (6,4 \div 7,4)$) для Zn_2Al -ШПГ характерна найнижча сорбційна здатність по відношенню до вказаних аніонів у порівнянні з іншими досліджуваними ШПГ, а при $pH_0 = 9,0$ ($pH_p = 7,9$) вилучення фосфат-аніонів з водного розчину на Zn,Al -ШПГ практично не відбувається, що, ймовірно, пов'язано з конкурентним впливом OH^- -іонів, формою знаходження фосфатів у водному розчині та зарядом

поверхні ШППГ (величиною $pH_{ТНЗ}$). Сорбція вказаних аніонів з модельних водних розчинів на карбонатних зразках Mg,Fe -ШППГ при $pH_0 \geq 9,0$ теж є малоефективною. Варто зазначити, що зі збільшенням співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ від 2 до 4 у структурі вказаних сорбентів, тобто при зменшенні частки $Fe(III)$ у бруситоподібних шарах, вилучення зазначених аніонів зростає за рахунок збільшення відстані міжшарового простору ШППГ та, відповідно, зменшення електростатичного притягання між бруситоподібними шарами та їх взаємодії з міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами, а також молекулами води. Даний фактор підтверджено нами рентгенографічно [17]. Для зразка Mg_3Fe -ШППГ характерною є інша залежність вилучення, яка, очевидно, спричинена щільністю заряду поверхні бруситоподібних шарів, і яка є оптимальною для зразків Mg_2Fe -КШППГ та Mg_4Fe -КШППГ. Це забезпечує необхідну конфігурацію для іонного обміну та вбудовування фосфат-аніонів у міжшаровий простір при регідратації даних поліфункціональних сорбентів.

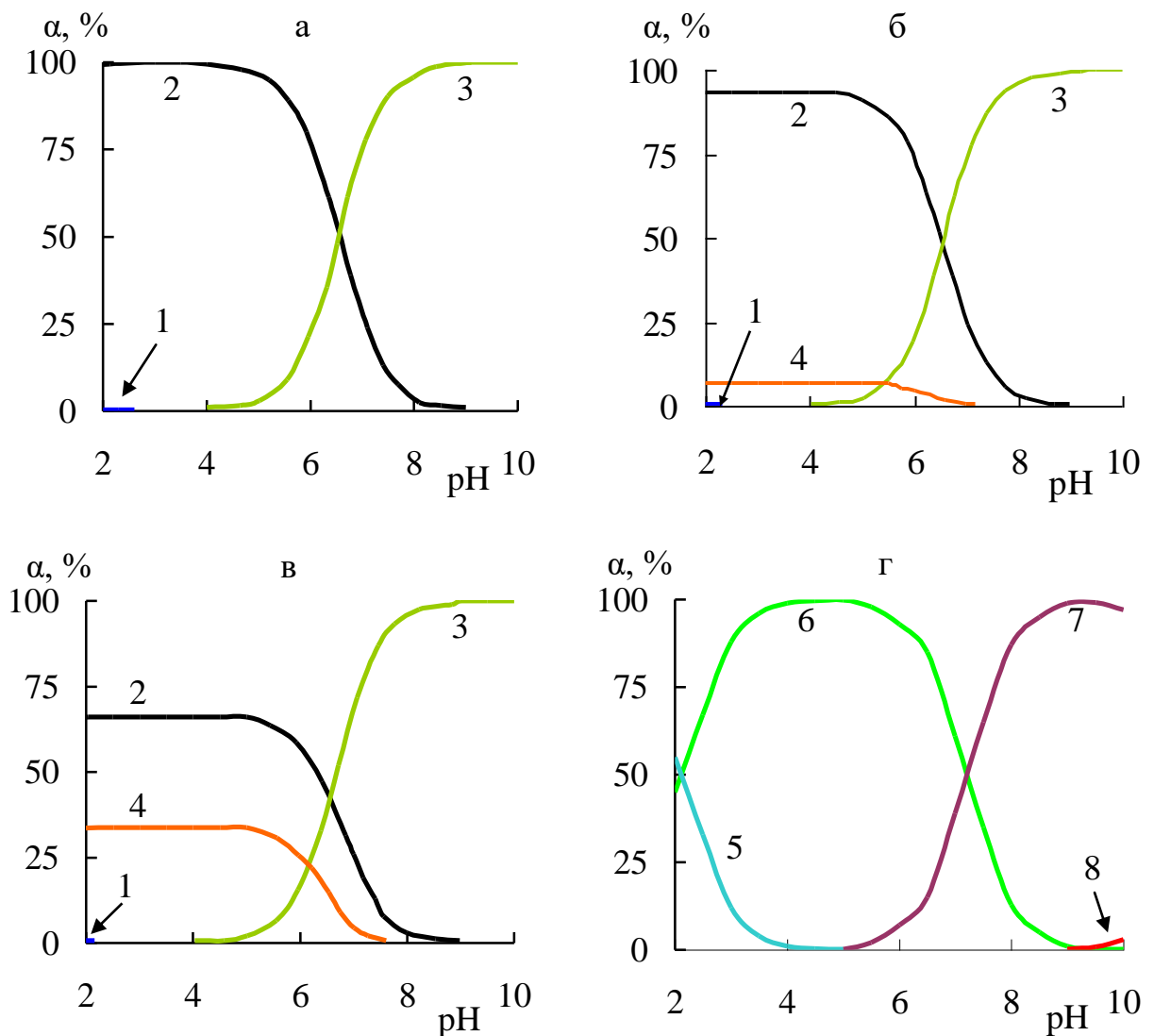
Вилучення хромат- та фосфат-аніонів кальцинованими ШППГ зі збільшенням pH водних розчинів обумовлено як конкуруючим впливом зростаючої кількості OH^- -іонів (блокування зовнішньої поверхні досліджуваних сорбентів, з одного боку, та міжшарового простору – з іншого), так і утворенням різних форм $Cr(VI)$ та $P(V)$, існування яких залежить від концентрації досліджуваних іонів, та зарядом поверхні сорбентів (величиною $pH_{ТНЗ}$).

На підставі даних літератури [29, 53-55] та розрахунків, здійснених за допомогою програмного забезпечення MEDUSA [56], нами проведено аналіз розподілу форм досліджених аніонів у модельних водних розчинах. Як видно з рис. 4.16а, б, в, для хромат-аніонів при концентрації $Cr(VI)$ $5,2 \text{ мг/дм}^3$ ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) та $pH = 5,0$ значна частка (95 %) вказаного неорганічно аніону існує переважно у вигляді $HCrO_4^-$, зі збільшенням pH до $8,0 \div 10,0$ характерним є домінування CrO_4^{2-} . При більших концентраціях $Cr(VI)$ у кислому та слабкокислому середовищах відбувається протонування хромат-аніона та димеризація $HCrO_4^-$, що призводить до появи $Cr_2O_7^{2-}$, у лужній області спостерігається утворення CrO_4^{2-} . Дисоціація H_3PO_4 у водних розчинах викликає

утворення розчинних аніонних форм H_2PO_4^- – $\text{p}K_1 = 2,12$ [167288] ($\text{p}K = -\lg K$, де K – константа дисоціації), HPO_4^{2-} – $\text{p}K_2 = 7,21$ [288], PO_4^{3-} – $\text{p}K_3 = 12,67$ [288], мольне співвідношення яких залежить від рН:



Як видно з рис. 4.16 г в області рН = (2,0 ÷ 6,0) переважаючими є аніони H_2PO_4^- , а в області рН = (6,5 ÷ 8,5), типові для поверхневих вод, – HPO_4^{2-} .



1 – H_2CrO_4 , 2 – HCrO_4^- , 3 – CrO_4^{2-} , 4 – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,
5 – H_3PO_4 , 6 – H_2PO_4^- , 7 – HPO_4^{2-} , 8 – PO_4^{3-}

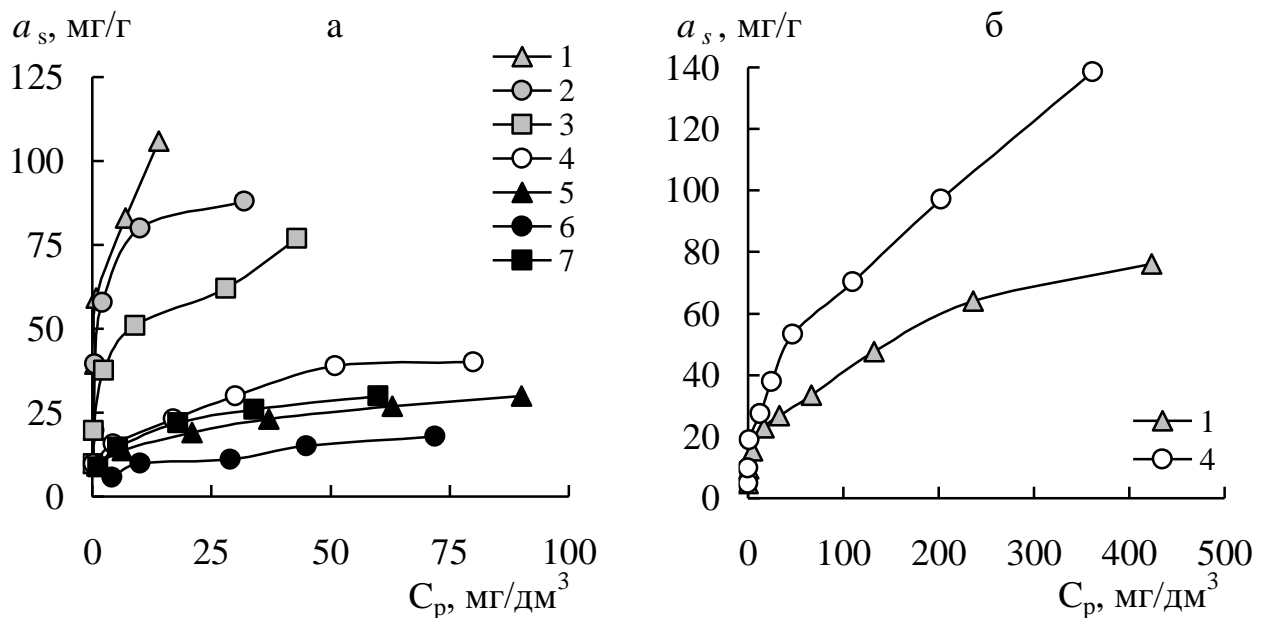
Рисунок 4.16 – Розраховані форми знаходження хромат- (а – $C_0(\text{Cr(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, б – $C_0(\text{Cr(VI)}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, в – $C_0(\text{Cr(VI)}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) та фосфат-аніонів (г) у водних розчинах

Сорбційне вилучення хромат- та фосфат-аніонів з водних розчинів 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 М(II) на М(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-аніонів – $HCrO_4^-$, 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 спершу позитивний заряд, спричиняє його зниження аж до негативного, що викликає в подальшому зі зростанням рН водного розчину інгібування подальшої сорбції аніонів [9].

Отримані результати очищення водних середовищ від фосфат-аніонів корелюють з величинами $pH_{ТНЗ}$ досліджуваних кальцинованих та карбонатних ШПГ (Zn_2Al -ШПГ значення $pH_{ТНЗ}$ становить 6,8, Mg_2Fe -ШПГ – 8,9, Zn_2Al -КШПГ – 9,2, Mg_2Fe -КШПГ – 10,7, Mg_3Fe -КШПГ – 10,8, Mg_4Fe -КСДГ – 11,0 (див. рис. 4.4)). Це свідчить про те, що чим вищі значення $pH_{ТНЗ}$ сорбентів (pH_0 та $pH_p < pH_{ТНЗ}$), тим більш широкий діапазон рН, де поверхня ШПГ є протонувана, та, відповідно, збільшується сорбційна здатність зазначених поліфункціональних матеріалів по відношенню до аніонів за наведеними механізмами, що узгоджується з авторами [54, 57, 58].

Також частина хромат- та фосфат-аніонів на досліджуваних ШПГ вилучається у результаті іонного обміну у результаті регідратації кальцинованих форм ШПГ та відновлення їх первинної структури. При застосуванні карбонатних форм 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, як показано в роботах [57].

Механізми вилучення хромат- та фосфат-аніонів. На рис. 4.17 представлені отримані ізотерми сорбції фосфат-аніонів при $pH_0 = 6,0$ та хромат-аніонів при $pH_0 = 5,0$ з модельних розчинів на кальцинованих Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ (зі співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ 2:1, 3:1 та 4:1), а також для порівняння на вихідних карбонатних Mg,Fe-ШПГ. Для математичної обробки експериментальних даних використовували моделі Фрейндліха та Ленгмюра. Розраховані параметри зазначених рівнянь, зокрема граничні значення адсорбції, наведено в табл. 4.5. Як видно, коефіцієнти кореляції рівнянь мають досить високі значення – $R > 0,9$, тобто обидва рівняння задовільно описують експериментальні дані практично у всій області ізотерм (при всіх ступенях заповнення адсорбційного шару).



1 – Mg₂Fe-КШПГ, 2 – Mg₃Fe-КШПГ,

3 – Mg₄Fe-КШПГ, 4 – Zn₂Al-КШПГ,

5 – Mg₄Fe-ШПГ, 6 – Mg₂Fe-ШПГ, 7 – Mg₃Fe-ШПГ

Рисунок 4.17 – 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 $V = 50$ см³, $m = 0,050$ г

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 \approx Mg_2Fe -КШПГ \gg Mg_4Fe -КШПГ $>$ Zn_2Al -КШПГ $>$ Mg_4Fe -ШПГ $>$ Mg_2Fe -ШПГ $>$ Mg_3Fe -ШПГ. Для хромат-аніонів зі збільшенням їх концентрації досягаються більші значення величин сорбції на зразку Zn_2Al -КШПГ, 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.

Таблиця 4.5 – Коефіцієнти рівнянь сорбції хромат- та фосфат-аніонів на кальцинованих та карбонатних формах Zn, Al - та Mg, Fe -ШПГ

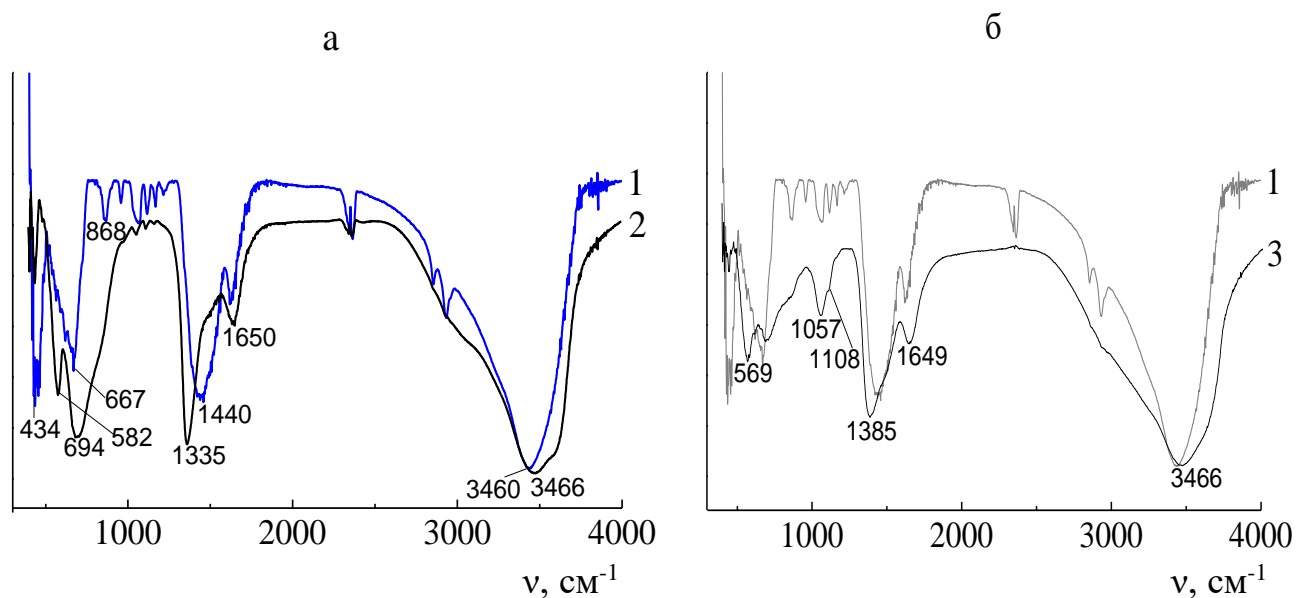
Сорбент	Аніон	За рівнянням Фрейндліха			За рівнянням Ленгмюра		
		K_F	$1/n$	R^{2*}	K_L	a_{∞} , мг/г	R^2
Mg_2Fe -КШПГ	фосфат	72,1	0,845	0,9970	1,51	90,9	0,9980
	хромат	8,40	0,361	0,9828	0,007	102,0	0,9985
Mg_3Fe -КШПГ	фосфат	52,77	0,16	0,9521	0,78	91,7	0,9992
Mg_4Fe -КШПГ	фосфат	30,45	0,23	0,9749	0,72	64,5	0,9969
Zn_2Al -КШПГ	фосфат	9,16	0,347	0,9780	0,24	42,1	0,9950
	хромат	8,66	0,456	0,9999	0,020	120,5	0,9969
Mg_2Fe -ШПГ	фосфат	7,89	0,295	0,998	0,15	26,8	0,991
Mg_3Fe -ШПГ	фосфат	3,70	0,37	0,9654	0,09	20,2	0,9913
Mg_4Fe -ШПГ	фосфат	8,46	0,32	0,9969	0,17	32,2	0,9912

Примітка: $*R$ – коефіцієнт кореляції.

Варто зазначити, що згідно розподілу форм існування хромат-аніонів у водних розчинах (див. рис. 4.16а, б, в), зі збільшенням вихідної концентрації $Cr(VI)$ у водному розчині зростає кількість $Cr_2O_7^{2-}$ -аніонів. Це призводить до

уповільнення сорбції на досліджуваних зразках, оскільки вилучення зазначеного токсиканту у вигляді $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ є, очевидно, стерично менш вигідним, ніж у вигляді HCrO_4^- та CrO_4^{2-} , тобто проникнення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у міжшаровий простір ШПГ є ускладненим.

На прикладі очищення водних середовищ від фосфат-аніонів кальцинованим Mg,Fe -ШПГ, а також для порівняння його вихідною карбонатною формою, нами досліджено більш детальний механізм вилучення вказаних аніонів, виходячи з отриманих результатів ІЧ-спектроскопії (рис. 4.18). Як видно з рис. 4.18а, на ІЧ-спектрах Mg_3Fe -КШПГ та Mg_3Fe -ШПГ при $3460\text{--}3466\text{ см}^{-1}$ наявні інтенсивні широкі смуги, які відносяться до валентних коливань ОН-груп молекул води, сполучених водневими зв'язками з молекулами води сусідніх шарів.



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

Рисунок 4.18 – ІЧ-спектри зразків кальцинованого та карбонатного Mg,Fe -ШПГ до (1, 2) та після сорбційного вилучення фосфат-аніонів (2)

При 1650 см^{-1} для зазначених сорбційних матеріалів характерною є поява смуги деформаційних коливань $\delta(\text{НОН})$. Інтенсивні смуги поглинання у зразках Mg_3Fe -КШПГ та Mg_3Fe -ШПГ, що спостерігаються при 1440 та 1365 см^{-1} , відповідно, відносяться до валентних асиметричних коливань CO_3^{2-} -іону, а смуги

поглинання при 667 см^{-1} та 694 см^{-1} характерні для деформаційних коливань карбонатної групи, яка має, ймовірно, іонну природу, а не утворення ковалентних зв'язків з іонами металів, про що свідчить відсутність смуг поглинання, які відповідають симетричним валентним коливанням карбонатної групи (область $\sim 1080\text{ см}^{-1}$), а також відносно невелика ширина смуги $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$. Крім того, наявність смуг поглинання CO_3^{2-} -іонів у зразку Mg_3Fe -КШПГ свідчить про їх незначний вміст у міжшаровому просторі вказаного матеріалу, очевидно, за рахунок неповного їх видалення при термообробці карбонатної форми сорбенту, а також внаслідок контакту кальцинованих зразків з атмосферою повітря у лабораторних умовах, як вже зазначалося у розділі 2. Смуга поглинання середньої інтенсивності при 582 см^{-1} , очевидно, належить до валентних коливань Mg-O , оскільки коливання Fe-O повинні бути нижчими за частотою.

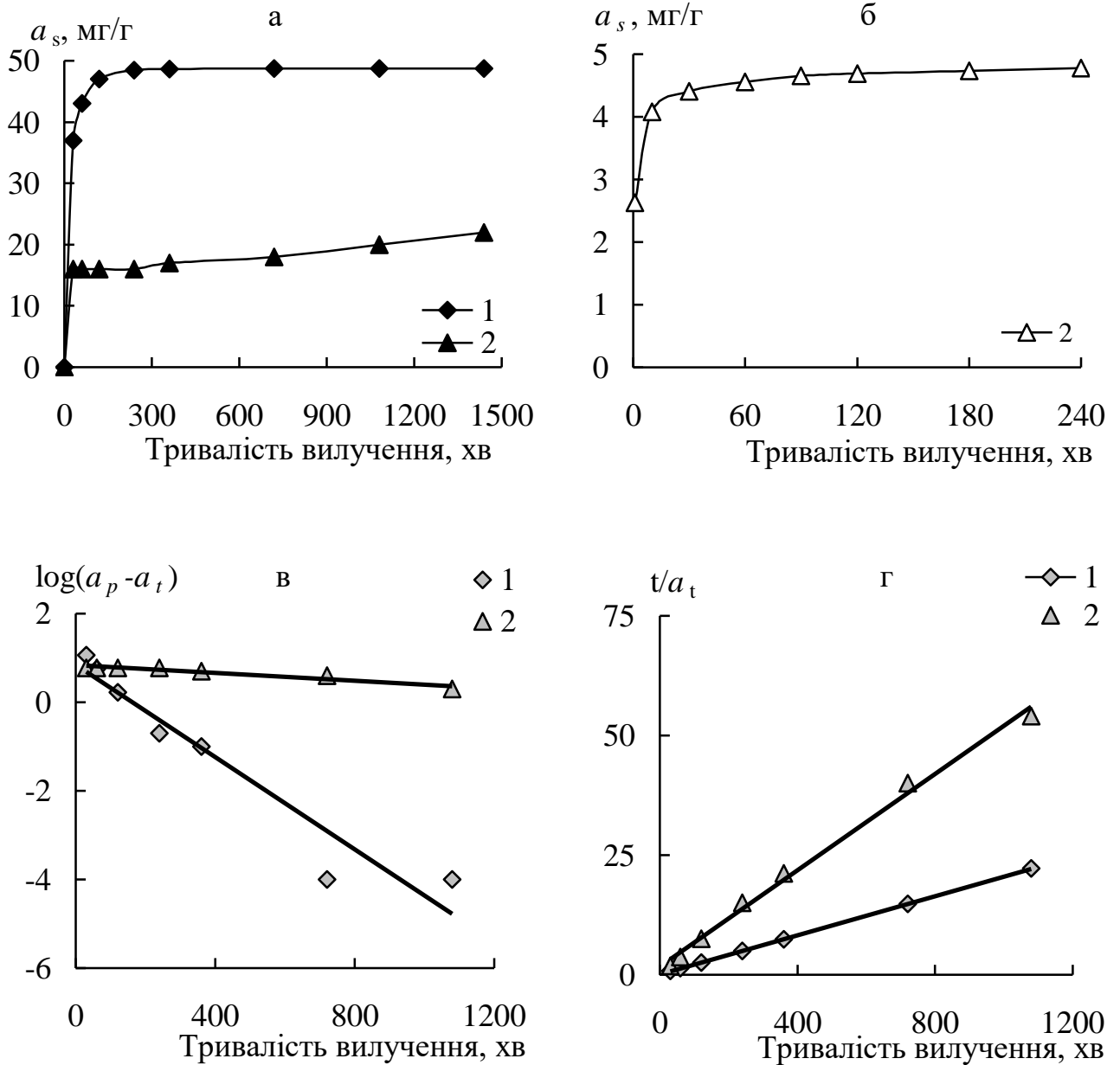
ІЧ-спектр зразка Mg_3Fe -КШПГ після сорбції фосфат-аніонів в області коливань молекул води аналогічний зі спектрами зразків Mg_3Fe -КШПГ та Mg_3Fe -ШПГ (рис. 4.18б). Крім того, у даному спектрі з'являються коливання не повністю видалених CO_3^{2-} -іонів. Також в діапазоні $(1000\div 1200)\text{ см}^{-1}$ 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 см^{-1}) викликане зниженням симетрії PO_4^{3-} -іону, що найімовірніше, є наслідком його протонування або утворення частково ковалентних зв'язків M-O-P з іонами Fe(III) та Mg(II) у міжшаровому просторі або на поверхні зразка, як показано в роботах [59, 60].

Отримані результати ІЧ-спектроскопії свідчать, що вилучення фосфат-аніонів з водних розчинів на Mg_3Fe -КШПГ обумовлено як їх електростатичною взаємодією із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів матеріалу, так і утворенням ними зовнішньосферних комплексів з гідроксильними групами на його поверхні та іонного обміну в міжшаровому просторі сорбенту за рахунок процесів регідратації кальцинованої форми ШПГ.

Вплив тривалості сорбційного вилучення. На рис. 4.19а, б представлено результати впливу тривалості сорбції хромат- (при $pH_0 = 5,0$) та фосфат-аніонів (при $pH_0 = 6,0$) на кальцинованих різнометальних ШПГ. Як видно, з часом сорбційна здатність поліфункціональних матеріалів до вказаних аніонів поступово зростає. Сорбційна рівновага на кальцинованих ШПГ для хромат-аніонів досягається через 2 год, а для фосфат-іонів – 4 год.

Результати обробки отриманих залежностей відповідно до моделей кінетики сорбції псевдопершого та псевдодругого порядку [236, 237] на прикладі фосфат-аніонів наведено на рис. 4.19в, г, табл. 4.6, 4.7. Як видно, відносно низькі коефіцієнти кореляції (0,922 для Mg_2Fe -КШПГ, 0,914 – Zn_2Al -КШПГ) вказують на те, що модель кінетики сорбції псевдопершого порядку недостатньо задовольняє опис вилучення фосфат-аніонів з водних розчинів на досліджуваних сорбентах.

Значення коефіцієнтів кореляції моделі псевдодругого порядку вищі (1,0 для Mg_2Fe -КШПГ, 0,994 – Zn_2Al -КШПГ), ніж при використанні моделі псевдопершого порядку, тому вона більш точно описує кінетику сорбції на досліджуваних поліфункціональних матеріалах, і ймовірно, лімітуючою стадією процесу сорбції зазначених аніонів є хемосорбція (утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів фосфат-аніонів з гідроксильними групами на поверхні кальцинованих ШПГ). Аналогічний механізм запропоновано у роботі [61]. Як видно, теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції кальцинованих різнометальних ШПГ близькі до експериментально отриманих. Варто зазначити, що при застосуванні зразка Mg_2Fe -КШПГ досягаються як значно вищі значення величин сорбції, так і кінетичні параметри на відміну від Zn_2Al -КШПГ. Так, константа швидкості реакції k_2 моделі сорбції псевдодругого порядку для Mg_2Fe -КШПГ складає $3,27 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$, а для Zn_2Al -КШПГ – $0,901 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$, що підтверджує високу селективність кальцинованого Mg,Fe -ШПГ по відношенню до фосфат-аніонів.



1 – Mg₂Fe-КШПГ, 2 – Zn₂Al-КШПГ

Рисунок 4.19 – Залежність величин сорбції хромат- (а) та фосфат-аніонів (б) з водних розчинів кальцинованими ШПГ від тривалості контакту твердої та рідкої фаз (а, б) та моделі кінетики сорбції фосфат-аніонів псевдопершого (в) і псевдодругого порядків (г) при $C_0(\text{Cr(VI)}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Таблиця 4.6 – Кінетичні характеристики сорбції фосфат-аніонів на кальцинованих ШПГ для моделі псевдопершого порядку

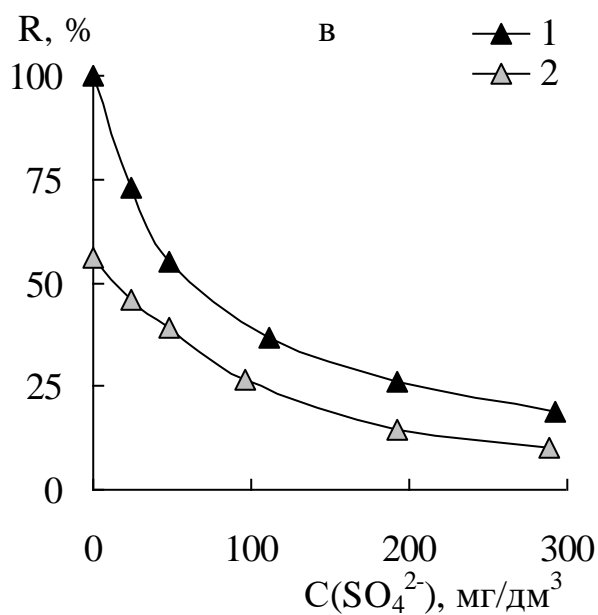
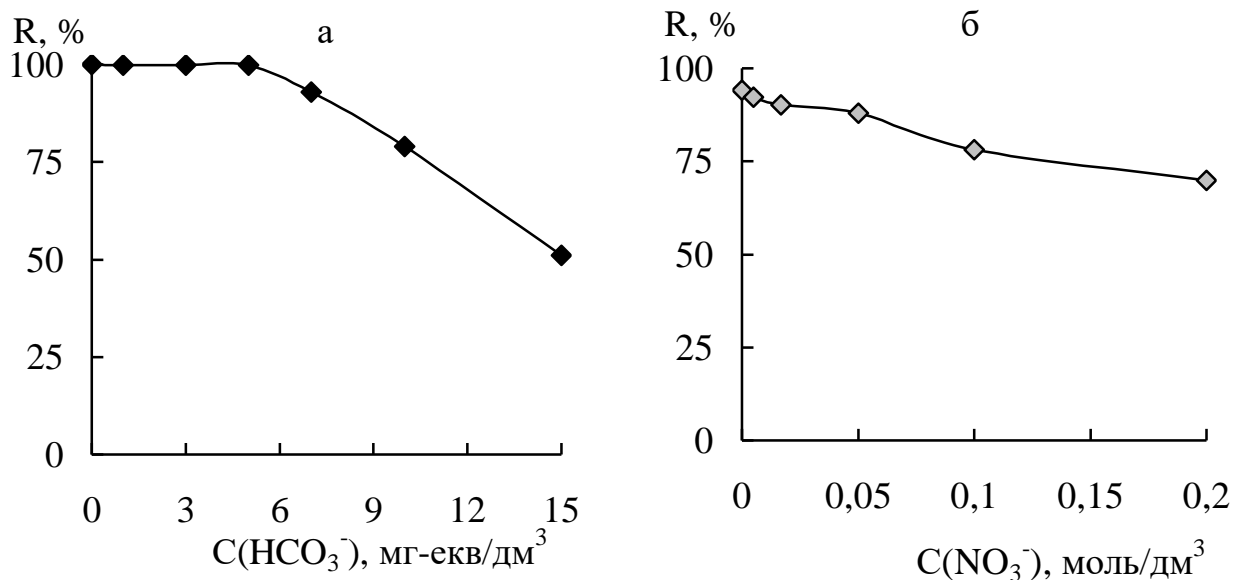
Сорбент	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	$a_p^{\text{експ.}}$, мг/г	$a_p^{\text{теор.}}$, мг/г	R^2
Mg ₂ Fe-КШПГ	5,20	48,7	3,35	0,922
Zn ₂ Al-КШПГ	0,40	22,0	6,84	0,914

Таблиця 4.7 – Кінетичні характеристики сорбції фосфат-аніонів на зразках кальцинованих ШПГ для моделі псевдодругого порядку

Сорбент	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	$k_2 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹ · г · мг ⁻¹	$a_p^{\text{експ.}}$, мг/г	$a_p^{\text{теор.}}$, мг/г	R^2
Mg ₂ Fe-КШПГ	3,27	48,7	49,0	1,0
Zn ₂ Al-КШПГ	0,901	22,0	19,9	0,994

Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбентів. Для природних та стічних вод притаманна наявність HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ іонів та часто NO₃⁻ та інших аніонів, які можуть чинити конкуруючий вплив на ефективність вилучення хромат- та фосфат-аніонів [8, 57, 62, 63]. Тому нами досліджено вплив концентрації вказаних типових компонентів на сорбційне вилучення хромат- та фосфат-аніонів з водних розчинів на кальцинованих формах ШПГ (рис. 4.20, 4.21).

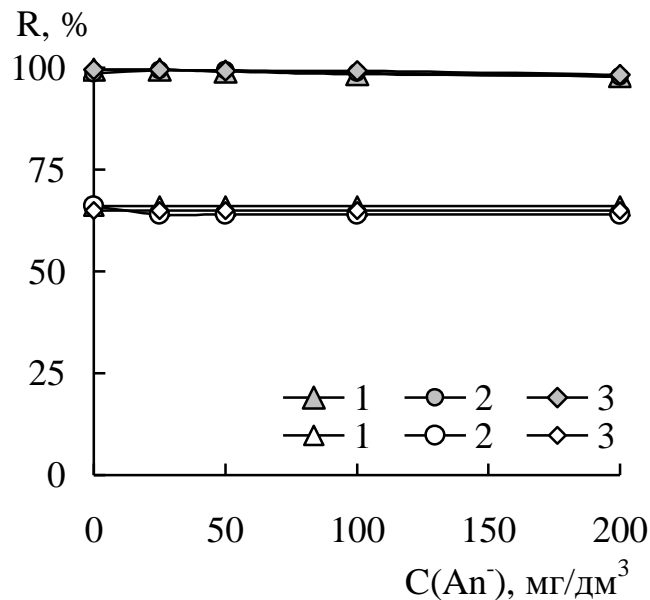
Як видно з рис. 4.20 а, б, HCO₃⁻-аніони практично не знижують ступінь очищення водних розчинів від хромат-аніонів зразком Zn₂Al-КШПГ до концентрації 7 мг-екв/дм³, NO₃⁻-аніони – до 0,2 моль/дм³ (12400 мг/дм³).



1 – $C_0(\text{Cr(VI)}) = 5 \text{ мг/дм}^3$,

2 – $C_0(\text{Cr(VI)}) = 50 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок 4.20 – Вплив концентрації аніонних макрокомпонентів природних вод (HCO_3^- (а), NO_3^- (б), SO_4^{2-} (в)) на ефективність вилучення хромат-аніонів з водних розчинів кальцинованим Zn,Al-ШПГ при $\text{pH}_0 = 5,0$, $m = 0,050 \text{ г}$, $V = 50 \text{ см}^3$



1 – HCO_3^- , 2 – Cl^- , 3 – SO_4^{2-}

Рисунок 4.21 – Вплив концентрації аніонних макрокомпонентів природних вод на ефективність вилучення фосфат-аніонів з водних розчинів кальцинованими Mg,Fe- (темні символи) та Zn,Al-ШПГ (світлі символи) при $\text{pH}_0 = 6,0$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Вплив двозарядного SO_4^{2-} -аніону на вилучення хромат-аніонів є більш суттєвим (рис. 4.20 в) та залежить від вихідної концентрації останнього, оскільки їх розміри ($\text{CrO}_4^{2-} - 0,240 \text{ нм}$, $\text{SO}_4^{2-} - 0,230 \text{ нм}$ [8, 62]) між собою дуже близькі, на відміну від NO_3^- -аніону ($0,200 \text{ нм}$ [8, 62]). Так, при дозі Zn_2Al -КШПГ 1 г/дм^3 та 30 мг/дм^3 SO_4^{2-} -аніонів спостерігається зниження ступеню очищення хромат-аніонів ($C_0(\text{Cr(VI)}) = 5 \text{ мг/дм}^3$) на 20 %. При подальшому підвищенні концентрації SO_4^{2-} -аніонів до 200 мг/дм^3 спостерігається різке зменшення ефективності зазначеного сорбенту. Однак при співвідношенні концентрації сульфат- та хромат-аніонів 1:1 конкуруючий вплив вказаних двозарядних аніонів зменшується – ступінь очищення від хромат-аніонів досягає 40 %.

На відміну від хромат-аніонів, при вилученні фосфат-аніонів з водних розчинів зразками Zn_2Al - КШПГ та Mg_2Fe -КШПГ вплив сульфат-, гідрокарбонат- та хлорид-аніонів є менш значним (рис. 4.21): ступінь очищення водних середовищ від фосфат-аніонів ($C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$) вказаними кальцинованими

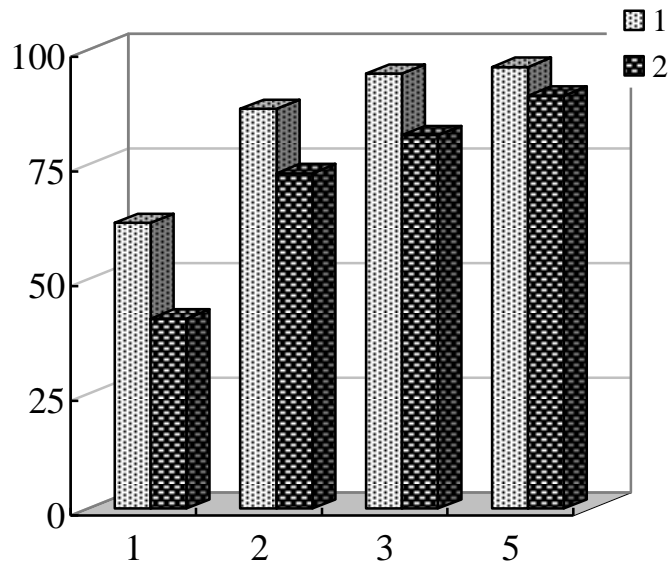
сорбентами практично не зменшується в області концентрацій SO_4^{2-} , HCO_3^- та Cl^- -аніонів $25 \div 200 \text{ мг/дм}^3$.

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, як показано на прикладі хромат-аніонів (табл. 4.8, рис. 4.22).

Таблиця 4.8 – Вплив дози кальцинованих різнометальних ШППГ на ступінь очищення водних розчинів від хромат-аніонів при $C_0(\text{Cr(VI)})=5,2 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_0=5,0$, $V=50 \text{ см}^3$

Сорбент	Доза сорбенту, г/дм ³	Концентрація SO_4^{2-} , мг/дм ³	R, %
Zn_2Al -КШППГ	1	50	63
	5	50	96
Mg_2Fe -КШППГ	1	50	38
	5	50	94
Zn_2Al -КШППГ	1	100	42
	5	100	90
Mg_2Fe -КШППГ	1	100	24
	5	100	78

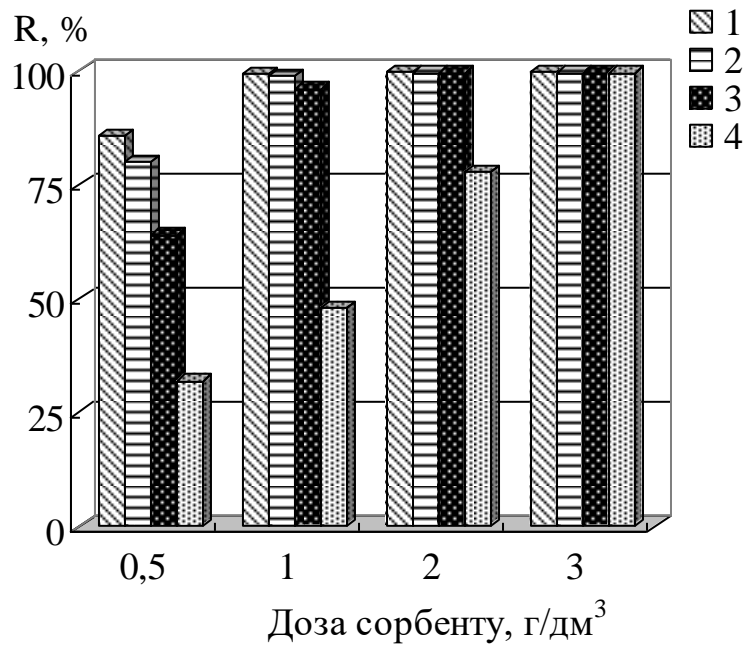
Як видно з отриманих результатів, при дозі Mg_2Fe -КШППГ 5 г/дм^3 ступінь очищення водних розчинів від хромат-аніонів з вмістом 100 і 50 г/дм^3 SO_4^{2-} -аніонів складає 77% та 90% , відповідно. Практично повне вилучення (96%) хромат-аніонів спостерігається при концентрації SO_4^{2-} -аніонів 50 мг/дм^3 у водному розчині та застосуванні Zn_2Al -КШППГ у кількості 3 г/дм^3 (рис. 4.22). Підвищення дози Zn_2Al -КШППГ до 5 г/дм^3 дозволяє досягати вилучення 90% хромат-аніонів з водних розчинів, що містять 100 мг/дм^3 SO_4^{2-} -іонів.



$C(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм³: 1 – 50; 2 – 100

Рисунок 4.22 – Вплив дози сорбенту Zn_2Al -КШПГ та вмісту сульфат-аніонів на ступінь очищення водних розчинів від хромат-аніонів при $C_0(\text{Cr(VI)}) = 5,2$ мг/дм³, pH=5,0,

На рис. 4.23 показано ефективність очищення водних розчинів від фосфат-аніонів з модельних водних розчинів при $\text{pH}_0 = 6,0$ та $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50$ мг/дм³ різнометальними кальцинованими формами досліджуваних сорбентів. Видно, що із підвищенням дози сорбентів ефективність сорбції кальцинованими Mg,Fe-ШПГ зростає вже при дозі 0,5 г/дм³ та зі зменшенням частки Mg(II) у структурі їх бруситоподібних шарів, а при дозі 2 г/дм³ незалежно від співвідношення $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ характерним є майже повне вилучення зазначених аніонів (99,6÷99,8) %. Залишкова концентрація фосфат-аніонів у вказаних водних середовищах відповідає чинним нормативним показникам для очищених питних вод. При малих дозах зразок Zn_2Al -КШПГ виявився менш ефективним, на відміну від вище вказаних сорбентів. Однак при дозі 3 г/дм³ на зазначеному матеріалі досягається високий ступінь очищення водних середовищ від фосфат-аніонів – 99,6 %.



1 – Mg_2Fe -КШПГ, 2 – Mg_3Fe -КШПГ,
3 – Mg_4Fe -КШПГ, 4 – Zn_2Al -КШПГ

Рисунок 4.23 – Вплив дози різнометальних кальцинованих ШПГ на ступінь очищення водних розчинів від фосфат-аніонів при $C_0(PO_4^{3-}) = 50$ мг/дм³, $pH_0 = 6,0$

Для визначення ефективності застосування кальцинованих ШПГ при очищенні реальних водних середовищ нами проведено вилучення фосфат-аніонів з забруднених природних поверхневих вод – р. Остер (Чернігівська обл.) та р. Либідь (м. Київ), склад яких наведено в Додатку А, в зразки яких додатково вводили вказані аніони для досягнення їх концентрації 50 мг/дм³, при об'ємі проби води – (0,5–1,5) дм³ та діапазоні доз сорбенту Mg_3Fe -КШПГ – 0,25 ÷ 1 г/дм³. Отримані результати, наведені в табл. 4.9, свідчать, що застосування Mg_3Fe -КШПГ при мінімальній дозі (0,25 г/дм³) дозволяє очищати поверхневі води від фосфат-аніонів на 73,1–78 %. Найбільш високо ефективно вилучаються фосфат-аніони (99,0–99,3 %) з зазначених природних водних середовищ при дозі поліфункціонального сорбційного матеріалу 1 г/дм³.

Таблиця 4.9 – Вплив дози сорбенту Mg₃Fe-КШПГ на ступінь очищення природних поверхневих вод від фосфат-аніонів

Доза сорбенту, г/дм ³	R, %	
	р. Остер	р. Либідь
0,25	78,0	73,1
0,5	99,0	98,5
1	99,3	99,0

Висновки до розділу 4

Рентгенографічно підтверджено, що одержані шляхом термічної обробки при 400 °С вихідних карбонатних форм, кальциновані Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ здатні до повного відновлення бруситоподібної структури в результаті «ефекту структурної пам'яті», що дозволяє ефективно їх використання для вилучення аніонних форм екотоксикантів.

На основі проведених систематичних досліджень сорбційного вилучення катіонних та аніонних форм U(VI) та іонів Cu(II), Co(II) та Cd(II), присутніх у водних розчинах переважно у вигляді катіонних та гідроксокатіонних форм, а також сполук Cr(VI), H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ та PO₄³⁻, що знаходяться виключно в аніонних формах, кальцинованими Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ виявлено, що ефективність очищення вод різного складу, в т.ч. природних та РРВ, від радіонуклідів та інших неорганічних токсикантів суттєво залежить від рН водних середовищ, заряду поверхні поліфункціональних матеріалів, форм існування вказаних неорганічних екотоксикантів та їх концентрації, а також наявності конкуруючих аніонів (ОН⁻, SO₄²⁻ та ін.), які можуть призводити до блокування зовнішньої поверхні та міжшарового простору досліджуваних поліфункціональних матеріалів.

Показано, що сорбційне вилучення U(VI) кальцинованими Mg,Fe-ШПГ відбувається у результаті різних механізмів – утворення поверхневих комплексів U(VI) у міжшаровому просторі та зв'язування з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також ізоморфного заміщення UO₂²⁺-іона на

Mg(II) в складі сорбентів та іонного обміну аніонних форм U(VI) («ефекту структурної пам'яті»). Встановлено, що зниження сорбційної здатності кальцинованих Mg,Fe-ШПГ щодо U(VI) при збільшенні співвідношення [Mg(II)]/[Fe(III)] у їх структурі обумовлено рН_{ТНЗ} поверхні вказаних сорбентів, яка набуває більш негативного значення. Це спричиняє зменшення сорбції аніонних комплексів U(VI). Визначено високу міцність фіксації U(VI) після його сорбційного вилучення у структурі кальцинованих Mg,Fe-ШПГ шляхом десорбції різними реагентами з відпрацьованих шламів, термічно оброблених при 600 та 800 °С.

Встановлено взаємозв'язок високої сорбційної здатності кальцинованих Mg,Fe-ШПГ щодо Cu(II), Co(II) та Cd(II) зі зміщенням вихідного значення рН в область, сприятливу для утворення в результаті реакцій гідролізу малорозчинних осадів M(OH)₂ на поверхні вказаних сорбентів у вигляді окремої фази. Визначено, що при вилученні Cu(II) з водних середовищ характерним є осадження її малорозчинних сполук – Cu(OH)₂ та Cu₂CO₃(OH)₂, що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії, а також зміною забарвлення твердої фази зазначених поліфункціональних матеріалів у світлозелений колір, притаманний гідроксокарбонату міді (II).

Створено наукові засади сорбційного очищення вод від аніонних форм хромат- та фосфат- кальцинованими Zn,Al-, Mg,Al- та Mg,Fe-ШПГ та показано, що сорбція відбувається за рахунок іонного обміну («ефекту структурної пам'яті»), електростатичної взаємодії зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів зазначених сорбентів. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що вилучення фосфат-аніонів відбувається також у результаті утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів з гідроксильними групами на поверхні вказаних сорбентів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Handbook of Layered Materials / Edited by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 650 p.
2. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications / F.Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // *Catal. Today.* – 1991. – Vol. 11. – P. 173–301.
3. Бутенко Э.О. Структура природных и синтетических анионных глин и их сорбционная способность / Э.О.Бутенко, В.С.Кравченко, С.А. Громилов [и др.] // *Вісник Приазовського державного технічного університету.* – 2009. – № 19. – С. 301–306.
4. Gastuche M.C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides / M.C. Gastuche, G. Brown, M.M. Mortland // *Clays Clay Miner.* – 1967. – Vol. 7, N 2. – P. 177–192.
5. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe based hydrotalcite compounds / O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 3058–3069.
6. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides / F. Kooli, A. Ennaquadi, A. De Roy, J.P. Besse // *Clays Clay Miner.* – 1997. – Vol. 45, N 1. – P. 92–98.
7. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products / H. Wang, J. Chen, Y. Cai [et al.] // *Applied clay science.* – 2007. – Vol. 35, N 1–2. – P. 59–66.
8. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites / L. Châtelet, J.Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem // *Colloids Surf., A.* – 1996 – Vol. 111. – P. 167–175.
9. Lazaridis N.K. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite / N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, N 12. – P. 2875–2882.
10. Synthesis, anion-exchange properties, and hydrolytic stability of Mg-Fe(III) layered double hydroxides / L.S. Randarevich, I.Z. Zhuravlev, V.V. Strelko [et al.] // *J. Water Chem. Technol.* – 2009. – Vol. 31, N 2. – P. 110–114.

11. Bernardo M.P. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications/ M.P. Bernardo, F.K.V. Moreira, C. Ribeiro // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – Vol. 137. – P. 143–150.

12. Effects of layered double hydroxides incorporation on carbonation resistance of cementitious materials / J. Ma, P. Duan, D. Ren, W. Zhou // *J. Mater. Res. Technol.* – 2019. – Vol. 8, N 1. – P. 292–298.

13. Uptake of heavy metal ions in layered double hydroxides and applications in cementitious materials: Experimental evidence and first-principle study / B. Bo Li, S. Zhang, Q. Li [et al.] // *Constr Build Mater.* – 2019. – Vol. 222. – P. 96–107.

14. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites / J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8, N 11. – P. 2507–2514.

15. ISO 10545-1:2014. Ceramic tiles – Part 1: Sampling and basis for acceptance. // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/standard/60974.html>

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. 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.

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

Л.Н. Демуцкая [и др.] // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 479 – 490.

21. 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 [и др.] // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 4. – С. 365–375.

22. Шунков В. Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза(III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів / В. Шунков, Л. Пузырна, Г. Пшинко // Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія” – 26 – 30 червня 2017 р. – Львів, 2017. – С. 320–321.

23. Извлечение $Cr(VI)$ из водных растворов кальцинированными Zn/Al - и Mg/Fe -гидроталькитами / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик [и др.] // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 6. – С. 479–490.

24. 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.

25. 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 по аналитической химии – 16–20 сентября 2013 г.: тезисы докл. – Донецк, 2013. – С. 165.

26. 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.

27. 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.

28. 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.

29. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.

30. Лаврухина А.Н. Аналитическая химия хрома / А.Н. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1979. – 218 с.

31. Федоров А.А. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров, Ф.В. Черняховская, А.С. Вернидуб [и др.]. – М.: Издательство «Наука», 1974. – 220 с.

32. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с.

33. Miyata S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition / S. Miyata // *Clays Clay Miner.* – 1980. – Vol. 28, N 1. – P. 50–56.

34. Gastuche M.C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides / M.C. Gastuche, G. Brown // *Clay miner.* – 1967. – Vol. 7, N 2. – P. 177–192.

35. Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds / I. Pausch, H.H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann // *Clays Clay Miner.* – 1986. – Vol. 34, N 5. – P. 507–510.

36. Misra C. Composition and properties of synthetic hydrotalcites / C. Misra, J. Perrotta // *Clays Clay Miner.* – 1992. – Vol. 40, N 2. – P. 145–150.

37. Pshinko G.N. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N. Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // *Radiochemistry.* – 2011. – Vol. 53, N 3. – P. 303–307.

38. Тимошенко Т.Г. Фізико-хімічні методи захисту водних середовищ від екологічно небезпечних іонів U(VI), ^{90}Sr , F^- : дис. ... канд. хім. наук: 21.06.01 / Тимошенко Тетяна Григорівна. – К.: 2010. – 190 с.

39. Vucelic M. Cation Ordering in Synthetic Layered Double Hydroxides / M. Vucelic, W. Jones, G.D. Moggridge // *Clays Clay Miner.* – 1997. – Vol. 45, N 6. – P. 803–813.

40. Khan M.N. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents / M.N. Khan, A. Sarwar // *Surf. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 14, N 3. – P. 461–469.

41. Kaneyoshi M. Layered double hydroxide intercalate of metalchelate complex – a novel precursor for the formation of a mixed metal oxide / M. Kaneyoshi, W. Jones // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001– Vol. 365. – P. 459–468.

42. Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies / M.A. González, I. Pavlovic, R. Rojas-Delgado, C. Barriga // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 254. – P. 605–611.

43. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

44. González M.A. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors / M.A. González, I. Pavlovic, C. Barriga // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 269. – P. 221–228.

45. Komarneni S. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy / S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8. – P. 1329–1331.

46. Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

47. Удаление Cu(II), Ni(II) и Co(II) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным ЭДТА / В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды.* – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 488–495.

48. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971.

49. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40. – P. 1361 – 1403.

50. Freundlich H. Concerning adsorption in solutions / H. Freundlich // Z. Phys. Chem. – 1906. – Vol. 57. – P. 385 – 470.

51. Hongguang Zhou. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water / Hongguang Zhou, Zhenmao Jiang, Shiqiang Wei // Appl. Clay Sci. – 2018. – Vol. 153. – P. 29–37.

52. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight / Xianyang Yue, Weizhen Liu, Zuliang Chen, Zhang Lin // J. Environ. Sci. – 2016. – Vol. 53. – P. 16–26.

53. Определение хрома (VI) и хрома (III) в почвах, питьевых, природных и сточных водах после предварительного концентрирования сорбентом / В.Ю. Аникин, Н.Н. Басаргин, Н.И. Косолапова [и др.] // Завод. лаб. – 2008. – Т. 74, № 6. – С. 15–19.

54. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms / K. Yang, L. Yan, Y. Yang [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2014. – Vol. 124. – P. 36–42.

55. Oxtoby D.W. Principles of Modern Chemistry / D.W. Oxtoby, H.P. Gillis, A. Campion. – Belmont: Thomson, 2008. – 1104 p.

56. Program Medusa (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms / I. Puigdomenech, A. Zagrodni, M. Wang, M. Muhummed // Royal Institute of Technology, Inorganic and Materials Chemistry, Sweden, 1999.(en linea). <http://www.kemi.kth.se/medusa> Acceso: octubre 11 de (2007).

57. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios/ R.Li, J.J.Wang, B. Zhou [et al.] // Sci Total Environ. – 2016.– Vol.559. – P. 121–129.

58. 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 [и др.] // Методы и объекты химического анализа. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 84 – 90.

59. Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified MgFe-LDH(CO₃) / R. Chitrakar, S. Tezuka, J. Hosokawa, Y. Makita [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 349. – P. 314–320.

60. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance./ L. Yan, K. Yang, R. Shan [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2015. – Vol. 448. – P. 508–516.

61. Ashekuzzaman S.M. Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide / S.M. Ashekuzzaman, Jia-Qian Jiang // Process Saf. Environ. Prot. – 2017. – Vol. 107. – P. 454–462.

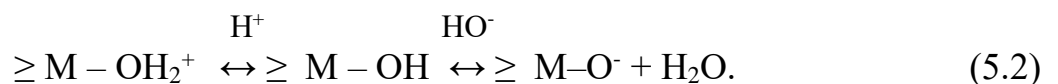
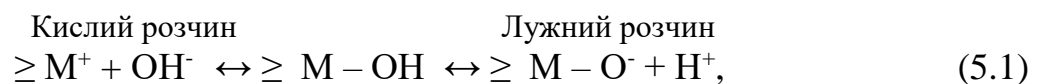
62. Goh K.-H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review / K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong // Water Res. – 2008. – Vol. 42. – P. 1343–1368.

63. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions / J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida // Appl. Clay Sci. – 2006. – Vol. 32. – P. 252–260.

РОЗДІЛ 5

МАГНІТНИЙ КАЛІЙЦИНКОВИЙ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТ (II) ДЛЯ
СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД КАТІОННИХ ТА АНІОННИХ ФОРМ
РАДІОНУКЛІДІВ І ІНШИХ НЕОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ

З точки зору сорбційної здатності та екологічної безпеки гексаціаноферати металів вже тривалий час, як проаналізовано у розділі 1, використовуються в якості ефективних сорбційних матеріалів для очищення водних середовищ від неорганічних екоотоксикантів, особливо радіонуклідів [1, 2]. Значно спростити технологічний процес застосування таких сорбційних матеріалів (у зв'язку із їх схильністю до пептизації) можна завдяки наданню їм магнітних властивостей за рахунок консолідації в матриці сорбенту магнітної (Fe_3O_4) та гексаціанофератної складових, що є їх значною перевагою серед ряду інших неорганічних сорбентів. Це полегшує відокремлення відпрацьованого сорбенту від рідкої фази та інтенсифікує процеси очищення водних середовищ від неорганічних екоотоксикантів. Варто зазначити, що матеріалам на основі оксидів притаманні як катіоно-, так і аніонообмінні сорбційні властивості, обумовлені дисоціацією чи протонізацією гідроксильних груп поверхні сорбційного матеріалу в залежності від рН [3]:



Тому можна завбачливо спрогнозувати, що магнітні сорбенти, у яких поєднано сукупність гідроксо-, феринольних та гексаціанофератних груп, матимуть поліфункціональні сорбційні властивості, зокрема вирізнятимуться високою селективністю до радіонуклідів.

У даному розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) та, для порівняння – магнетиту, а також змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II), 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 положення гіпотези аналогій, запропонованої Кузнєцовим В.І., для сорбційного очищення вод від катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів з водних середовищ різного хімічного складу [4-12].

Досліджуваному магнітному калійцинковому гексаціаноферату (II) притаманні як сорбційно-селективні, так і магнітні властивості, що спрощує його використання у процесах сорбційного очищення водних середовищ, зокрема РРВ, оскільки дозволяє легко відокремити за допомогою постійного магніту або магнітного сепаратора відпрацьовану тверду фазу сорбенту та, відповідно, зменшити тривалість технологічного циклу водоочищення та мінімізувати витрати на роботу персоналу шляхом упровадження автоматизації. Крім того, селективність сорбенту до екотоксичних компонентів дозволяє знизити його витрати, а, відповідно, і об'єми радіоактивних шламів (відпрацьований магнітний поліфункціональний сорбент), які після відповідної обробки (наприклад, спікання) можна використовувати як перспективний продукт утилізації у вигляді вторинної сировини для промисловості, зокрема, виробництва керамічних будівельних матеріалів (пігменти та інтенсифікатори спікання для отримання полив, цегли і ін.) або феритів. Можливість термічної обробки для радіонуклідвмісних магнітних шламів гарантує міцну іммобілізацію радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів після дезактивації РРВ у каналній кристалічній структурі досліджуваного поліфункціонального матеріалу, що дозволяє застосовувати довготривале зберігання (захоронення) випалених матеріалів до періоду зменшення рівня їх активності екологічно безпечного для довкілля.

5.1. Рентгенографічні характеристики магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II)

Рентгенівську дифрактограму синтезованого магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$) у діапазоні кута 2θ ($10 \div 60$)°

представлено на рис. 5.1. Як видно з рис. 5.2 та 5.3, параметри кристалічних ґраток досліджуваного магнітного поліфункціонального матеріалу співставимі з відповідними параметрами отриманих для порівняння сорбційних властивостей – зразків змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) ($KZnHCFe$) та магнетиту (Fe_3O_4), що свідчить про формування структури $Fe_3O_4/KZnHCFe$ тільки з вказаних двох фаз.

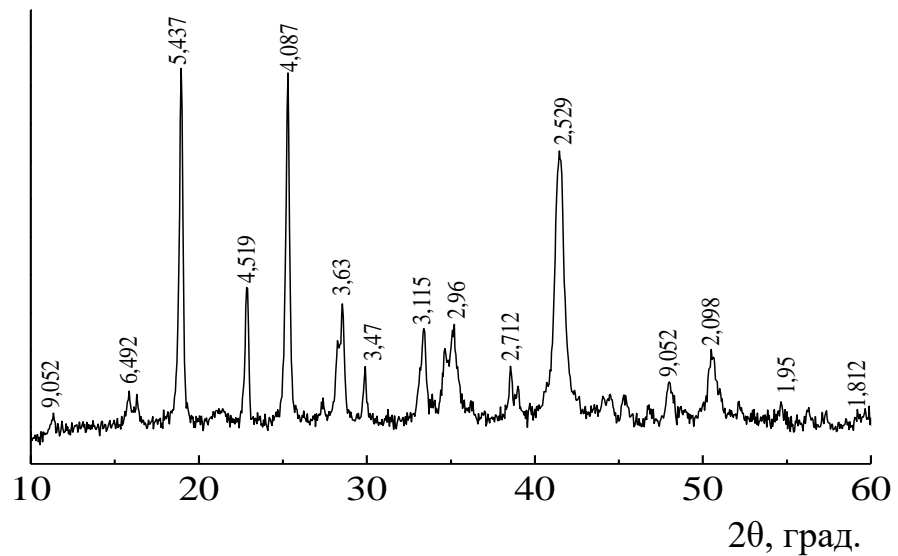


Рисунок 5.1 – Рентгенівська дифрактограма зразка $Fe_3O_4/KZnHCFe$

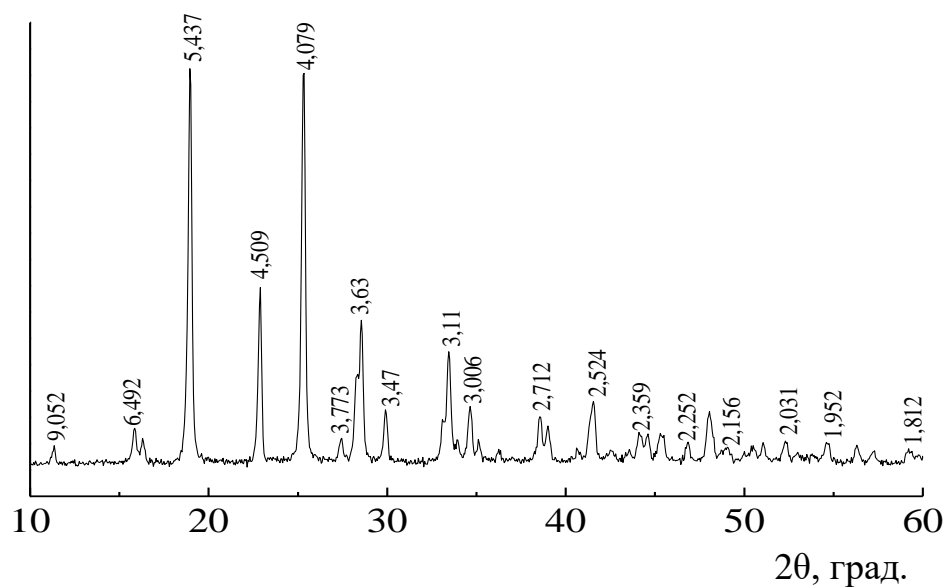


Рисунок 5.2 – Рентгенівська дифрактограма зразка $KZnHCFe$

Отримані для KZnНСFe параметри кристалічної ґратки зразка (ромбоєдрична) у гексагональній установці ($a = 12,572 \pm 0,003 \text{ \AA}$ та $c = 32,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$) (рис. 5.2) корелюють з даними, отриманими авторами [13] ($a = 12,535 \pm 0,005 \text{ \AA}$ та $c = 32,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Для рентгенівської дифрактограми отриманого магнетиту характерним є розширення дифракційних ліній та дифракційні рефлекси, що відповідають кубічному магнетиту з дрібним розміром кристалів (рис. 5.3).

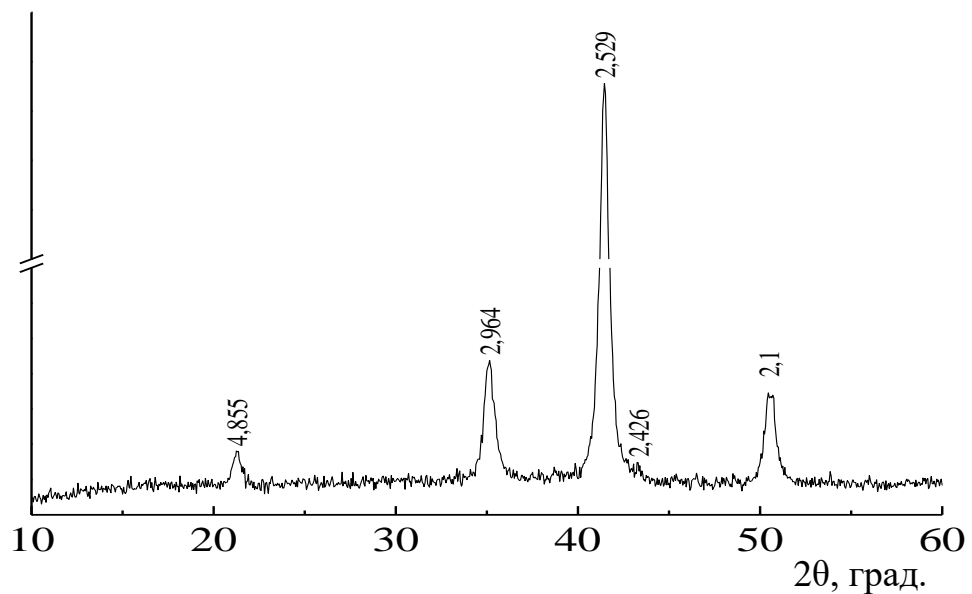


Рисунок 5.3 – Рентгенівська дифрактограма зразка Fe_3O_4

5.2. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від катіонних та аніонних форм радіонуклідів

5.2.1. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від U(VI)

Вплив рН та механізм вилучення. Характер очищення модельних водних розчинів від U(VI) при його початковому вмісті $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$ та, для порівняння – Fe_3O_4 , залежно від рН показано на рис. 5.4. Коефіцієнти розподілу для U(VI) зростають зі збільшенням рН₀ для обох сорбентів та досягають значень $6,7 \cdot 10^3$ см³/г для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$ та $12,3 \cdot 10^3$ см³/г для Fe_3O_4 . Проте при рН₀ = 8,0 (рН_р = 7,5) для Fe_3O_4 спостерігається незначне

зменшення $K_d(U(VI))$ до $9,3 \cdot 10^3$ см³/г. Згідно гіпотези аналогій Кузнецова В.І. гідроксильні (M–OH) та феринольні (Fe–O) групи, а також аніони $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (при використанні $Fe_3O_4/KZnHCFe$) здатні до міцної взаємодії з U(VI), що призводить до його вилучення досліджуваними сорбентами переважно за рахунок формування внутрішньосферних моно-, бідентатних ($[(\equiv SO)_2-UO_2]$, $[\equiv SO-UO_2OH]$) та поліадерних $[\equiv SO-(UO_2)_3(OH)_5]$ поверхневих комплексів, де $\equiv S$ – поверхня сорбенту [14, 15], а також гексаціанофератних комплексних сполук U(VI) [1]. Зауважимо, що більш ефективне вилучення U(VI) з водних розчинів характерно для Fe_3O_4 у порівнянні з $Fe_3O_4/KZnHCFe$, що ймовірно, спричинено зменшенням кількості доступних активних сорбційних центрів у результаті часткового блокування калійцинковим гексаціанофератом (II) поверхні магнетиту при синтезі зразків $Fe_3O_4/KZnHCFe$.

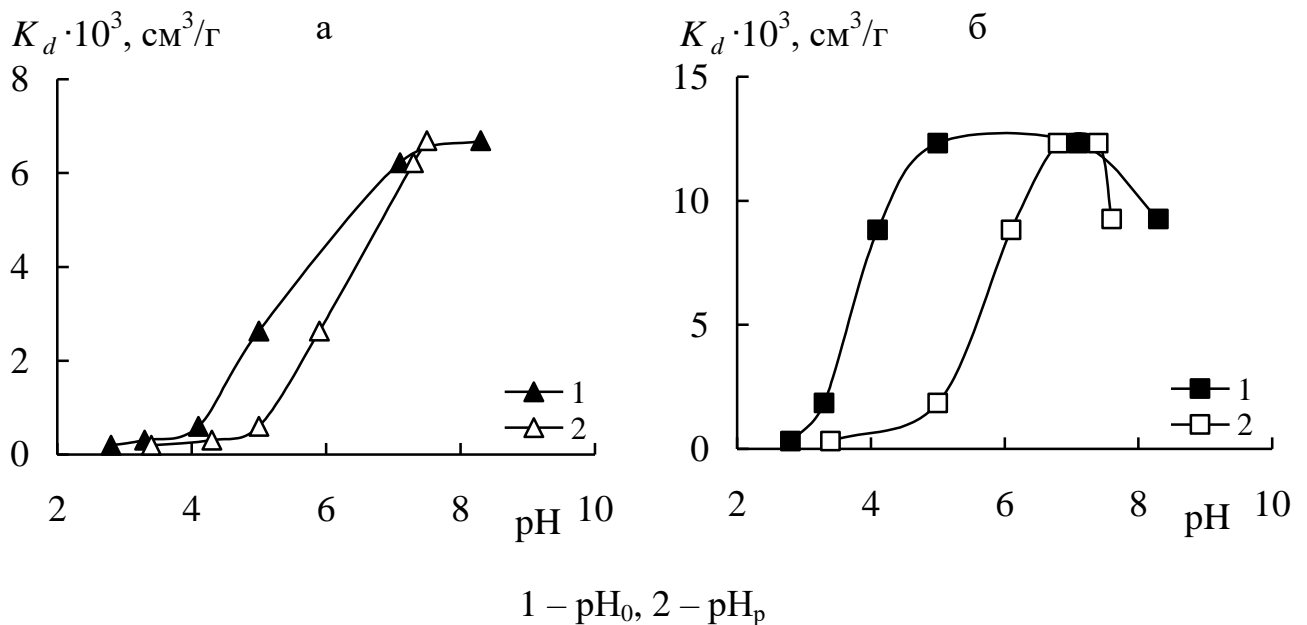


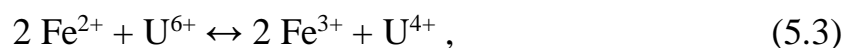
Рисунок 5.4. – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках $Fe_3O_4/KZnHCFe$ (а) та Fe_3O_4 (б) при $C_0(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $t = 2$ год

Відомо [16-18], що при застосуванні традиційних сорбентів в області $pH \geq 7,0$, де U(VI) перебуває здебільшого у вигляді аніонних ди- та трикарбонатуранільних комплексів [19], відбувається значне зниження ступеня очищення вод від даного радіонукліду, а ефективність $Fe_3O_4/KZnHCFe$ та Fe_3O_4

при вилученні U(VI) із водних розчинів у вказаних вище умовах, на противагу, залишається достатньо високою, що викликано ймовірним утворенням за рахунок взаємодії CO_3^{2-} -аніону з поверхнею сорбентів (підтверджено спектроскопічними дослідженнями авторів [20]) моно-, бі- та тридентатних уранілкарбонатних поверхневих комплексів типу $[\equiv\text{SO}-\text{UO}_2\text{CO}_3^-]$, $[(\equiv\text{SO})_2\text{UO}_2\text{CO}_3]^{2-}$, $[\equiv\text{SOUO}_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, $[\equiv\text{SOH}_2-(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^0$, $[\equiv\text{SOH}_2-\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ [14, 21].

Зауважимо, що конкурентний вплив H^+ -іонів, а також часткове розчинення зразків [14] обумовлюють низькі значення коефіцієнтів розподілу для U(VI) у кислих та слабкокислих областях рН₀.

Наявність Fe(II) у структурі сорбентів, що містять Fe_3O_4 , очевидно, обумовлює певні особливості механізму вилучення U(VI). Так, можливим є утворення змішаних феритів за рахунок ізоморфного заміщення UO_2^{2+} на Fe(II), механізм утворення яких запропоновано авторами [22] при очищенні вод від Ni(II). Також не виключено, що вилучення U(VI) відбувається відновлювально-осаджувальним шляхом, як показано в роботах [23-25]. При цьому U(VI) відновлюється до U(IV):



який у водному розчині внаслідок гідролізу утворює малорозчинний гідроксид $\text{U}(\text{OH})_4$. Відомо [26], що на окислювально-відновний потенціал системи [U(VI)/U(IV)] суттєво впливає значення рН водного розчину. Найбільш сприятливі умови кількісного відновлення U(VI) характерні для розчинів з високою кислотністю (рН = 0 – 1), які в даній роботі не розглядалися.

Вплив тривалості вилучення. Результати дослідження впливу тривалості вилучення U(VI) із модельних розчинів (рН₀ = 5,0, $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 наведено на рис. 5.5. Встановлено, що вже в перші 30 хв вилучається 91 % U(VI) на Fe_3O_4 та 70 % на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 2 год для всіх досліджених зразків сорбентів. Проведено обробку отриманих результатів кінетики сорбції U(VI) відповідно до рівнянь псевдопершого та псевдодругого порядків [27, 28] (рис. 5.5 б, 5.5 в).

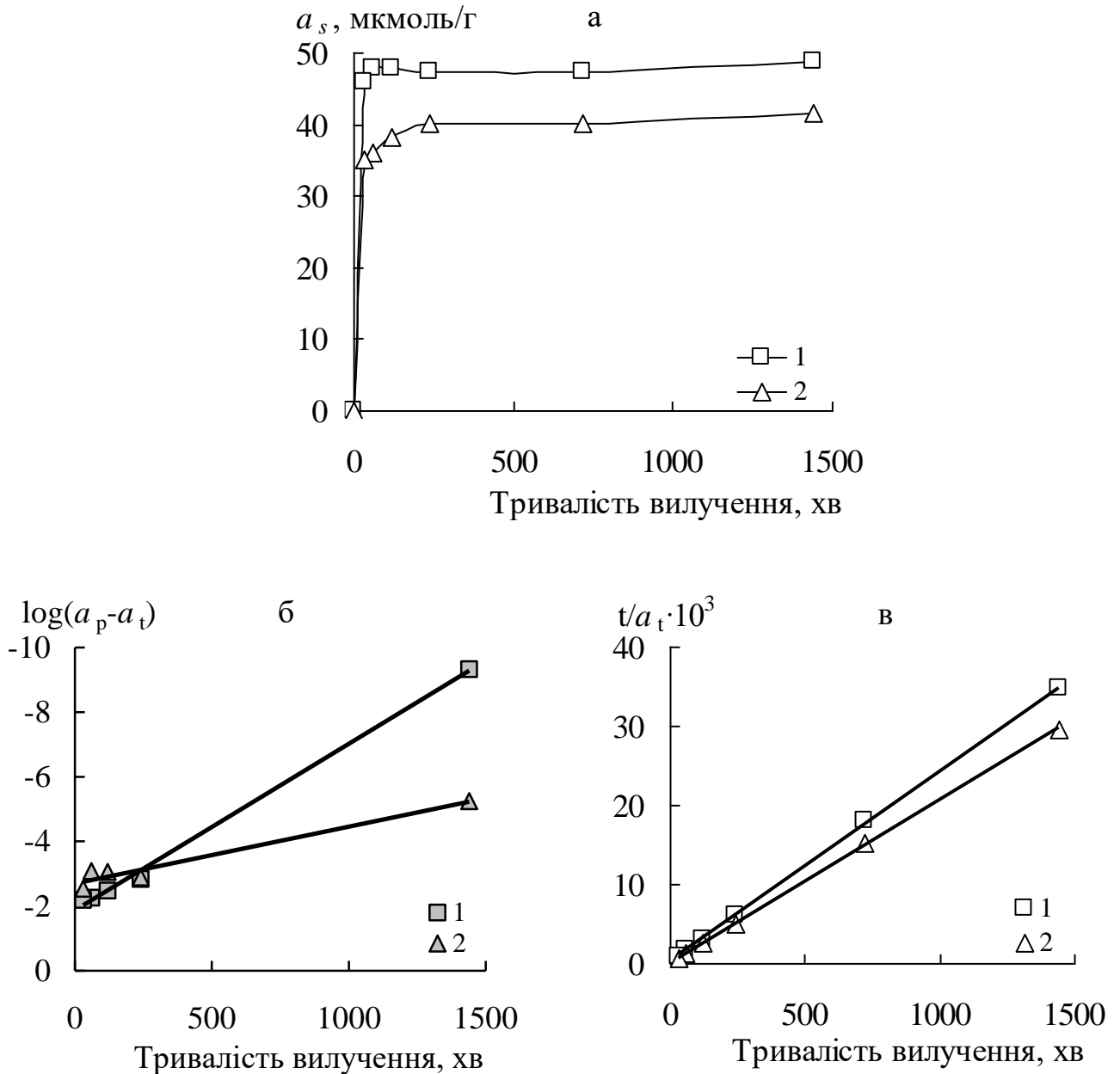


Рисунок 5.5 – Залежність величин сорбції U(VI) із модельних водних розчинів на Fe₃O₄ (1) та Fe₃O₄/KZnHCFE (2) від тривалості контакту твердої та рідкої фаз (а) та моделі кінетики сорбції псевдопершого (б) та псевдодругого порядку (в) при $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH}_0 = 5,0$, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

На підставі отриманих значень коефіцієнтів кореляції моделей псевдопершого (0,9571 для Fe₃O₄ та 0,9973 для Fe₃O₄/KZnHCFE) та псевдодругого (0,9998 для Fe₃O₄ та Fe₃O₄/KZnHCFE) порядків видно, що остання модель найбільш точно задовільняє умови кінетики сорбції U(VI) на вказаних сорбентах

(табл. 5.1, 5.2), тобто лімітуючою стадією даного процесу сорбції вказаного радіонукліду ймовірно є хімічна взаємодія між сорбатом та феринольними групами поверхні сорбентів. Теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції на основі моделі псевдодругого порядку найближче співвідносяться з експериментально отриманими даними. Величина константи швидкості реакції k_2 моделі псевдодругого порядку в 2 рази більша для Fe_3O_4 у порівнянні з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Таблиця 5.1 – Кінетичні характеристики сорбції U(VI) на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 для моделі псевдопершого порядку при $\text{pH}_0 = 5,0$, $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

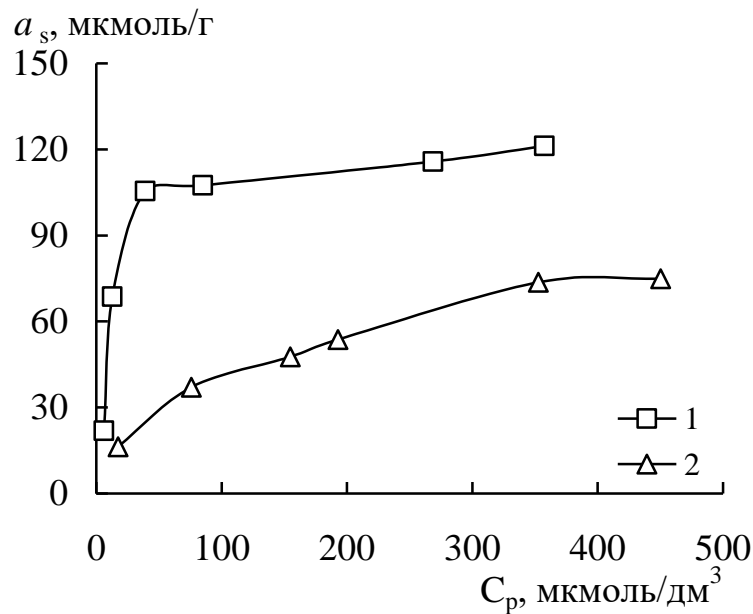
Сорбент	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	0,005	0,042	0,014	0,9973
Fe_3O_4	0,002	0,049	0,0042	0,9571

Таблиця 5.2 – Кінетичні характеристики сорбції U(VI) на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 для моделі псевдодругого порядку при $\text{pH}_0 = 5,0$, $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

Сорбент	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	k_2 , хв ⁻¹ ·г·ммоль ⁻¹	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	2,19	0,042	0,041	0,9998
Fe_3O_4	4,55	0,049	0,048	0,9998

Ізотерми сорбції U(VI). Для зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 експериментально отримано ізотерми сорбції U(VI) при $\text{pH}_0 = 5,0$ (рис. 5.6) та проведено їх математичну обробку відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 5.3). В області низьких концентрацій сорбційна здатність по

відношенню до вказаного радіонукліду різко збільшується Fe_3O_4 на відміну від $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. При подальшому збільшенні концентрації U(VI) для обох сорбентів характерним є поступове насичення їх поверхні.



1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$

Рисунок 5.6 – Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів при $\text{pH}_0 = 5,0$, $\text{pH}_0 = 5,0$, $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³, $t = 2$ год

Таблиця 5.3 – Коефіцієнти рівнянь сорбції U(VI) на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F	$1/n$	R^*	k_L	a_∞ , мкмоль/г	R
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	4,40	0,475	0,99	0,006	102,0	0,98
Fe_3O_4	46,55	0,168	0,94	0,063	125,0	0,99

Примітка. R^* – коефіцієнт кореляції.

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 Fe_3O_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 (див. розділ 3).

Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбенту. Дослідження впливу катіонів Na^+ та Ca^{2+} , а також природних органічних речовин на прикладі фульвокислот на сорбційну здатність U(VI) зразками Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ показало, що в присутності даних компонентів природних вод в інтервалі їх концентрацій $25 \div 200 \text{ мг/дм}^3$ ефективність досліджуваних сорбентів при очищенні модельних водних розчинів ($\text{pH}_0 = 5,0$, $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) від U(VI) практично не зменшується. Це, очевидно, обумовлено формуванням міцних внутрішньосферних комплексів U(VI) (зокрема, фульватних, які переважають у діапазоні $\text{pH} = 2,5 \div 6,5$ [269]) на поверхні даних сорбційних матеріалів, а також у випадку $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ – з гексаціаноферат (II)-аніонами. Зауважимо, що такий високий вміст фульвокислот $\geq 200 \text{ мг/дм}^3$ досить рідко зустрічається у природних водних середовищах.

Встановлено ступінь очищення низькоактивних РРВ – стічної шахтної води уранопереробного підприємства ($\text{pH}_0 \approx 8,0$) складу, наведеного у Додатку А, при дозуваннях сорбентів 2 та 6 г/дм^3 (рис. 5.7) від U(VI). Як видно, використання дози сорбентів 2 г/дм^3 для вилучення вказаного радіонукліду з досліджуваного водного середовища дозволяє досягати 75 % на Fe_3O_4 та 69 % на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. При їх дозі 6 г/дм^3 ступінь очищення низькоактивних РРВ від U(VI) зростає та складає 91 % для Fe_3O_4 та 87 % для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, що значно вище, ніж застосування при аналогічних умовах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg,Al-Cit}$ (53,3 %) (див. розділ 3).

5.2.2. Вплив параметрів сорбції на дезактивацію водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr

Вплив pH та механізм вилучення. Для порівняння сорбційної ефективності у межах положень гіпотези аналогій неорганічних матеріалів, що містять подібні функціональні групи, проведено дослідження впливу pH водного розчину на коефіцієнти розподілу ^{137}Cs та ^{90}Sr для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та KZnHCFe , а також Fe_3O_4 (тривалість сорбції – 2 год, крім KZnHCFe – 1 год) (рис. 5.8). Видно, що

сорбенти, які містять гексаціаноферат (II)-аніони, виявляють більш високу ефективність щодо вилучення ^{137}Cs з модельних розчинів ($A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³) у широкому діапазоні $\text{pH}_0 = 3,5 \div 9,0$, ніж магнетит. Зауважимо, що при даних значеннях pH водних розчинів вказані радіонукліди перебувають у катіонній формі – Cs^+ та Sr^{2+} .

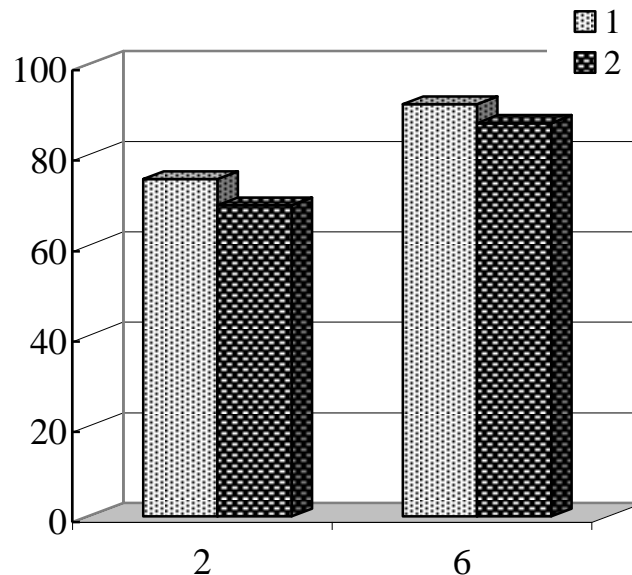


Рисунок 5.7 – Вплив дози Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (2) на ступінь очищення реальних водних середовищ від U(VI) при $t = 2$ год

Найбільш ефективним та селективним щодо ^{137}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 $K_d(^{137}\text{Cs}) 5 \cdot 10^4$ см³/г. Стрімкий ріст значень $K_d(^{137}\text{Cs})$ на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ зі збільшенням pH_0 водного розчину обумовлений зменшенням проявів протонування функціональних груп ($-\text{FeOH}^+$) та конкуренції між H^+ та Cs^+ за негативно заряджені ділянки на композитній поверхні даного матеріалу, а також при іонообмінній взаємодії Cs^+ та K^+ у його структурі, подібно до механізму вилучення, наведеного авторами [1, 29]. Коефіцієнти розподілу для ^{137}Cs на даному поліфункціональному сорбенті досягають величин $(0,5 \div 2,5) \cdot 10^5$ см³/г у наведеному інтервалі pH_0 . Отримані значення K_d для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ є вищими, ніж для нанокompозитного матеріалу

на основі магнітного гексаціаноферату (II) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{K}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$) зі структурою «core-shell» («ядро-оболонка») ($5,7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$) [29], а також співставимі з поширеними світовими промисловими аналогами – гідратованими оксидами, модифікованими ціанофератами («Термоксид», Росія, $K_d(^{137}\text{Cs}) 1 \div 2 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$), силікотитанатами («IONSIV», США, $K_d(^{137}\text{Cs}) 0,2 \div 0,5 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$) [30] та ін. Крім того, застосування даного сорбенту є можливим і для вилучення ^{90}Sr з водних середовищ ($K_d(^{90}\text{Sr}) 0,8 \div 2,9 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$).

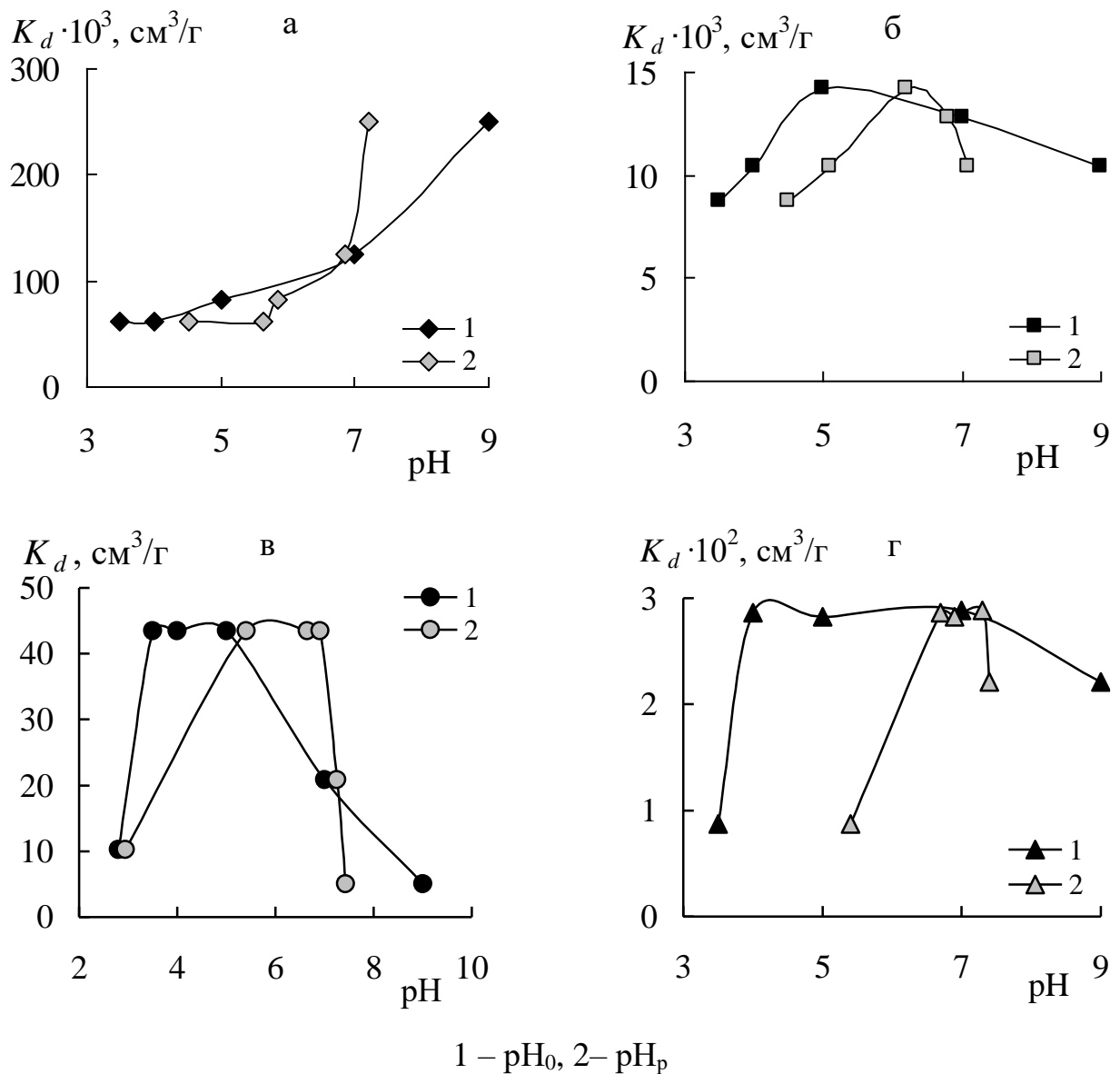


Рисунок 5.8 – Вплив рН на сорбцію ^{137}Cs (а, б, в) та ^{90}Sr (г) на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (а, г), KZnHCFE (б) та Fe_3O_4 (в) при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк}/\text{дм}^3$, $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк}/\text{дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$

Високоселективним є вилучення ^{137}Cs зразком KZnHCFe ($K_d (8,7 \div 14) \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$), однак в області рН, характерній для природних вод, $K_d(^{137}\text{Cs})$ мають значення на порядок нижчі ($1,3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$), ніж на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Зауважимо, що при використанні KZnHCFe (як і інших гексаціанофератів металів) характерним є утворення дрібнодисперсного осаду, який складно видаляти з водного розчину. Це потребує проведення додаткових технологічних стадій (застосування спеціальних фільтрів, додавання реагентів-осаджувачів), що є економічно та екологічно недоцільним при дезактивації значних кількостей РРВ та збільшує як об'єм осадів, так і тривалість технологічного циклу, на противагу від застосування $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, тверда фаза якого легко відокремлюється магнітною сепарацією, яка дозволяє автоматизувати процеси очищення водних середовищ, забруднених радіонуклідами.

Результати сорбційного вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних розчинів на Fe_3O_4 показали, що даний сорбент практично зовсім неефективний для ^{90}Sr у досліджуваній області рН, а для ^{137}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 $43 \text{ см}^3/\text{г}$. Це спричинено, очевидно, слабкою специфічністю щодо іонів Cs^+ та Sr^{2+} феринових груп зразка Fe_3O_4 , на відміну від $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонів, що входять до складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та KZnHCFe . Будова кристалічної ґратки та наявність цеолітоподібних каналів [1] у гексаціанофератах металів зумовлюють іонообмінний характер поглинання та молекулярну сорбцію досліджуваних радіонуклідів.

Ізотерми сорбції Cs^+ та Sr^{2+} . На рис. 5.9 наведено експериментально отримані ізотерми сорбції Cs^+ та Sr^{2+} із модельних розчинів ($\text{pH}_0 = 7,0$, $C_0(\text{Cs}^+, \text{Sr}^{2+}) = 50 \div 600 \text{ мкмоль}/\text{дм}^3$) на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Вигляд кривих ізотерм сорбції досліджуваних іонів металів на даному поліфункціональному сорбенті істотно відрізняється. Сорбент виявляє високу селективність щодо Cs^+ – відбувається практично повне його вилучення з водних розчинів у вказаному діапазоні концентрацій, на відміну від Sr^{2+} , для якого спостерігається поступове насичення поверхні сорбенту. Зауважимо, що для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ характерною є більш міцна взаємодія Cs^+ з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами, ніж у разі застосування

поліфункціональних матеріалів на основі Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих даним аніоном – Zn,Al-CuFeCN, Zn,Al-FeCN, що зумовлено особливостями будови їх октаедричних бруситоподібних шарів (доступністю активних сорбційних центрів).

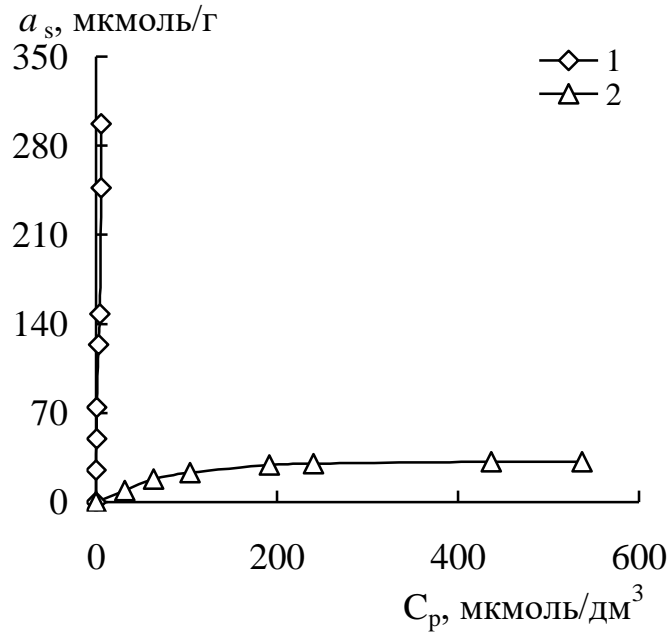


Рисунок 5.9 – Ізотерми сорбції Cs⁺ (1) та Sr²⁺ (2) з водних розчинів на зразку Fe₃O₄/KZnHCFE при pH₀ = 7,0, V = 50 см³, m = 0,100 г, t = 2 год

Проведено математичну обробку ізотерми сорбції Sr²⁺ на Fe₃O₄/KZnHCFE згідно моделей Фрейндліха та Ленгмюра, розраховані коефіцієнти кореляції яких мають досить високі значення – R > 0,93 – 0,99 (табл. 5.4). Розраховане за рівнянням Ленгмюра граничне значення адсорбції Sr²⁺ на Fe₃O₄/KZnHCFE складає 36,2 мкмоль/г.

Вплив тривалості вилучення. Результати впливу тривалості вилучення ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr із модельного розчину (pH₀ = 7,0, A₀(¹³⁷Cs) = 5·10³ Бк/дм³, A₀(⁹⁰Sr) = 5·10³ Бк/дм³) на сорбційну здатність Fe₃O₄/KZnHCFE показано на рис. 5.10. Даний магнітний поліфункціональний сорбент демонструє максимальне вилучення вказаних радіонуклідів практично вже впродовж перших 5 хв з подальшим швидким досягненням сорбційної рівноваги, на відміну від Zn,Al-CuFeCN, Zn,Al-

FeCN (див. розділ 3). Зауважимо, що при цьому спостерігаються більші величини сорбції для ^{137}Cs порівняно зі ^{90}Sr . Таке швидке вилучення радіонуклідів у початковий період часу контакту твердої та рідкої фаз, ймовірно, обумовлено тим, що їх сорбція відбувається на доступних активних центрах (функціоналізованих угрупованнях), які локалізовані на зовнішній поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Таблиця 5.4 – Коефіцієнти рівнянь сорбції сорбції Sr^{2+} на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_∞ , мкмоль/г	R^*
1,50	0,5669	0,93	0,016	36,2	0,99

Примітка. R^* – коефіцієнт кореляції.

Як було показано вище, ефективна сорбція радіонуклідів на Zn,Al-CuFeCN , Zn,Al-FeCN потребує значно більшої тривалості контакту твердої та рідкої фаз, оскільки вилучення екотоксикантів відбувається переважно при їх взаємодії з доступними активними центрами, що розміщуються у міжшаровому просторі (за рахунок внутрішньої дифузії).

На прикладі сорбційного вилучення ^{137}Cs на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ проведена обробка отриманих даних згідно моделей кінетики сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків, запропонованих авторами [27, 28] (табл. 5.5, 5.6). Розрахований коефіцієнт кореляції моделі псевдопершого порядку має низьке значення ($R^2 = 0,81$) у порівнянні з таким для моделі псевдодругого порядку ($R^2 = 1$), для якої теоретично розраховані величини рівноважної адсорбції подібні до експериментально отриманих значень. Це свідчить про те, що найбільш точно процеси кінетики сорбції ^{137}Cs на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ характеризує модель псевдодругого порядку.

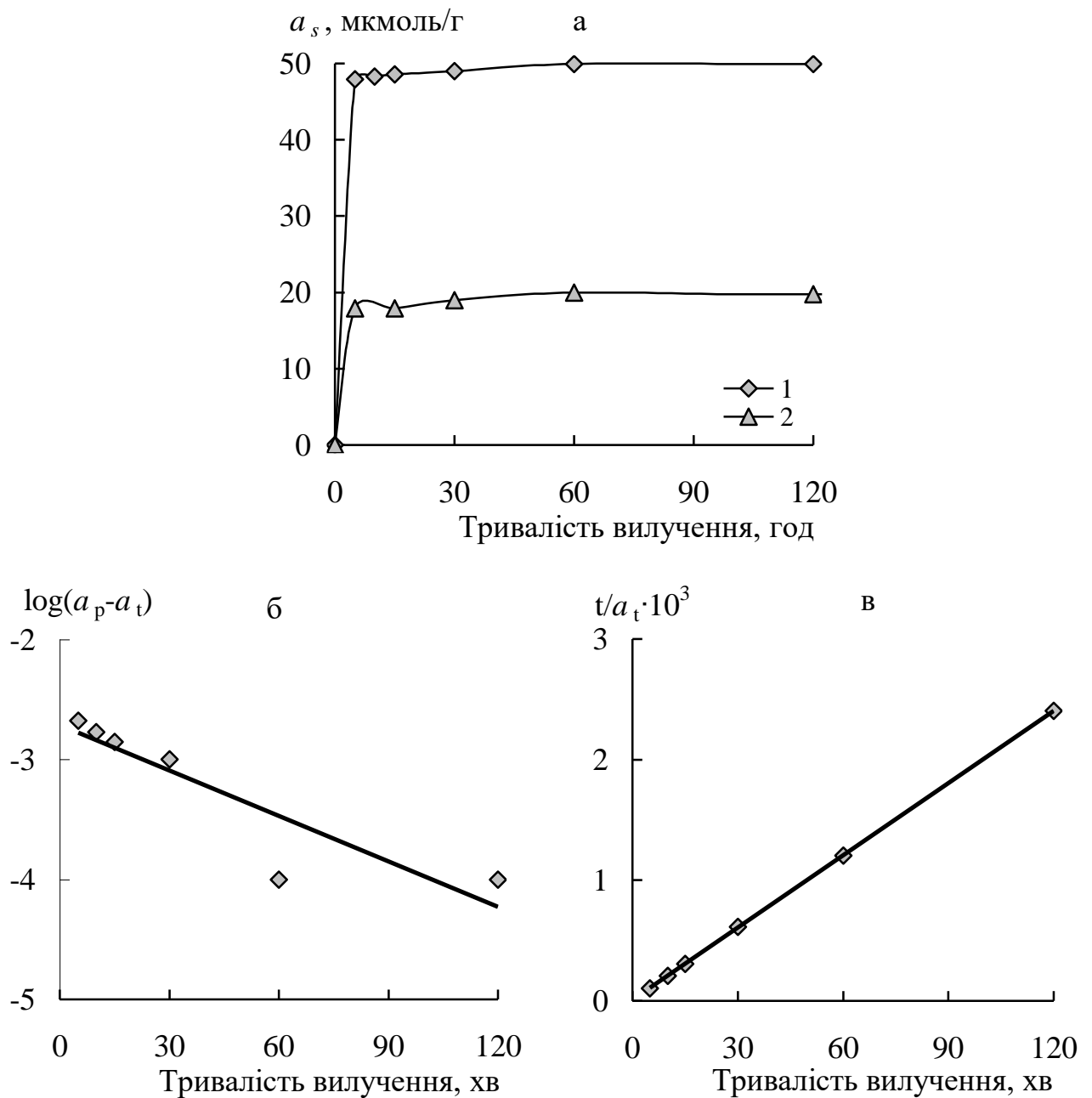


Рисунок 5.10 – Залежність величин сорбції ^{137}Cs (1) та ^{90}Sr (2) з водних розчинів на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ від тривалості контакту твердої та рідкої фаз (а) та моделі кінетики сорбції ^{137}Cs псевдопершого (б) і псевдодругого порядків (в) при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}, ^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбенту. Результати впливу неорганічних компонентів природних вод – іонів K^+ , Na^+ та Ca^{2+} , на ступінь очищення модельних розчинів від Cs^+ та Sr^{2+} з їх концентраціями $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($\text{pH}_0 = 7,0$) зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ наведено на рис. 5.11. Встановлено, що при

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

Таблиця 5.5 – Кінетичні характеристики вилучення Cs^+ з водного розчину на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ для моделі сорбції псевдопершого порядку при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$

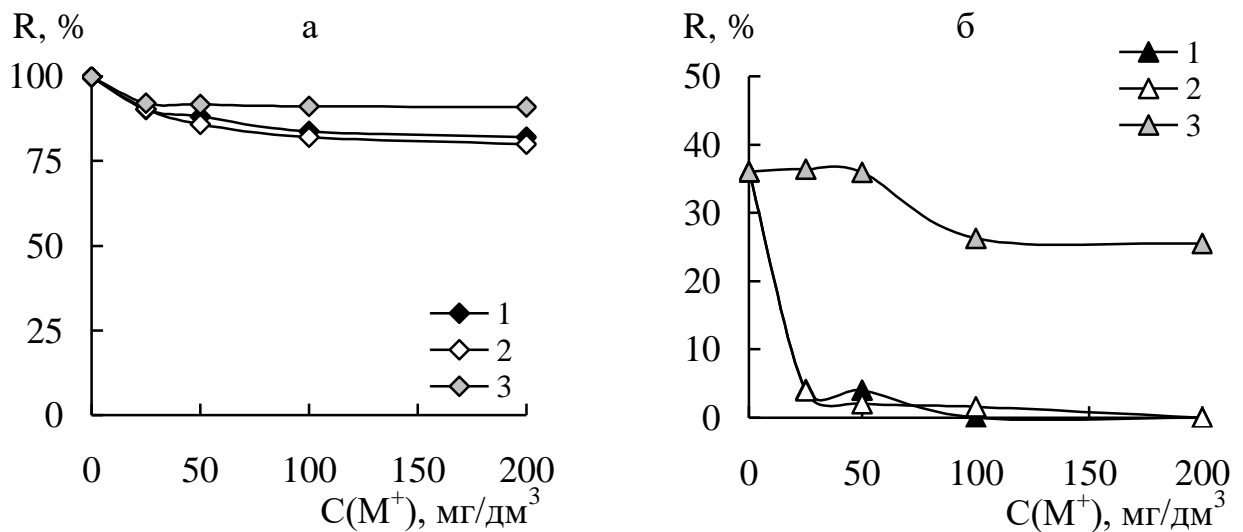
Параметри моделі псевдопершого порядку			
k_1 , хв^{-1}	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
0,0126	0,0499	0,0021	0,81

Таблиця 5.6 – Кінетичні характеристики вилучення Cs^+ з водного розчину на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ для моделі сорбції псевдодругого порядку при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$

Параметри моделі псевдодругого порядку			
k_2 , $\text{хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$a_p^{\text{експ.}}$, ммоль/г	$a_p^{\text{теор.}}$, ммоль/г	R^2
51,75	0,0499	0,0501	1

Експериментально встановлено вплив дози магнітного поліфункціонального сорбенту (1 та 6 г/дм^3 , тривалість вилучення 2 год) на його ефективність при очищенні модельних розчинів ($\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$) від ^{137}Cs та ^{90}Sr (табл. 5.6). Як видно, зразок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ вже при 1 г/дм^3 виявляє вищу сорбційну здатність до ^{137}Cs , ніж до

^{90}Sr , ступінь вилучення яких складає, відповідно, 95,0 % та 26,3 %. Збільшення дози $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ до 6 г/дм^3 дозволяє досягати максимально можливого ступеню очищення від ^{137}Cs – 99,8 % (досягається ГДК для питної води, яка складає $\leq 2 \text{ Бк/дм}^3$ згідно [31]), а також суттєво підвищує ефективність даного сорбенту щодо вилучення ^{90}Sr (ступінь вилучення становить 47,4 %) за рахунок зростання концентрації доступних активних сорбційних центрів.



1 – Na^+ , 2 – K^+ , 3 – Ca^{2+}

Рисунок 5.11 – Вплив неорганічних компонентів природних вод (M^+) на ступінь очищення водних розчинів від Cs^+ (а) та Sr^{2+} (б) зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ при $C_0(\text{Cs}^+, \text{Sr}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 7,0$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$, $t = 2 \text{ год}$

5.3. Вплив параметрів сорбції на очищення водних середовищ від неорганічних екотоксикантів

Вплив pH та механізм вилучення. Залежності величин сорбції $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Cd}(\text{II})$ на зразку $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та, для порівняння – Fe_3O_4 , від pH модельних розчинів ($C_0(\text{M}(\text{II})) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $I = 0,01$) наведено на рис. 5.12. Як показано в розділі 3, у інтервалі $\text{pH} = (2,0 \div 6,5)$ досліджувані неорганічні екотоксиканти перебувають у вигляді катіонів та мономерних катіонних гідроксоформ, що корелює з даними [32, 33]. При вищих значеннях pH

характерним є утворення нерозчинних гідроксидів. Зауважимо, що для уникнення осадження даних сполук експериментальні дослідження проводили при $pH_0 \leq 6,5$.

Таблиця 5.7 – Вплив дози $Fe_3O_4/KZnHCFe$ на ступінь очищення модельних розчинів від ^{137}Cs та ^{90}Sr при $pH_0 = 7,0$, $A_0(^{137}Cs, ^{90}Sr) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 2$ год

Радіонуклід	Доза сорбенту, г/дм ³	R, %
^{137}Cs	1	95,0
	6	99,8
^{90}Sr	1	26,3
	6	47,4

Для $Cu(II)$ спостерігається більш селективне вилучення, порівняно з $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Cd(II)$, зразками $Fe_3O_4/KZnHCFe$ та Fe_3O_4 . Максимальна сорбційна здатність вказаних сорбентів щодо досліджуваних неорганічних екотоксикантів спостерігається при $pH_0 \geq 4,0$ ($pH_p = 5,6$ для $Fe_3O_4/KZnHCFe$, $pH_p = 6,1$ – Fe_3O_4), за винятком $Cu(II)$, де високі значення величин сорбції досягаються на зразку $Fe_3O_4/KZnHCFe$ вже при $pH_0 = 2,8$. При $pH_0 < 4,0$, не виключено, відбувається часткове розчинення магнітної складової сорбційних матеріалів [14, 34], що призводить до різкого зменшення ефективності, зокрема у разі застосування Fe_3O_4 . Крім того, зростання сорбційної здатності досліджуваних зразків щодо вказаних іонів металів (II) із збільшенням значення pH_0 обумовлено зменшенням конкурентного впливу H^+ -іонів при електростатичній взаємодії негативно зарядженої поверхні сорбентів та катіонних форм неорганічних екотоксикантів.

Для з'ясування ролі гексаціаноферат (II)-аніонів у механізмі вилучення катіонних форм неорганічних екотоксикантів проведено дослідження сорбційної здатності зразка $KZnHCFe$ до $Cu(II)$ (рис. 5.13). З представлених даних видно, що

в інтервалі $pH_0 = (2,8 \div 6,5)$ ($pH_p = 3,1 \div 6,2$) спостерігається високоефективне поглинання $Cu(II)$ із модельного водного розчину.

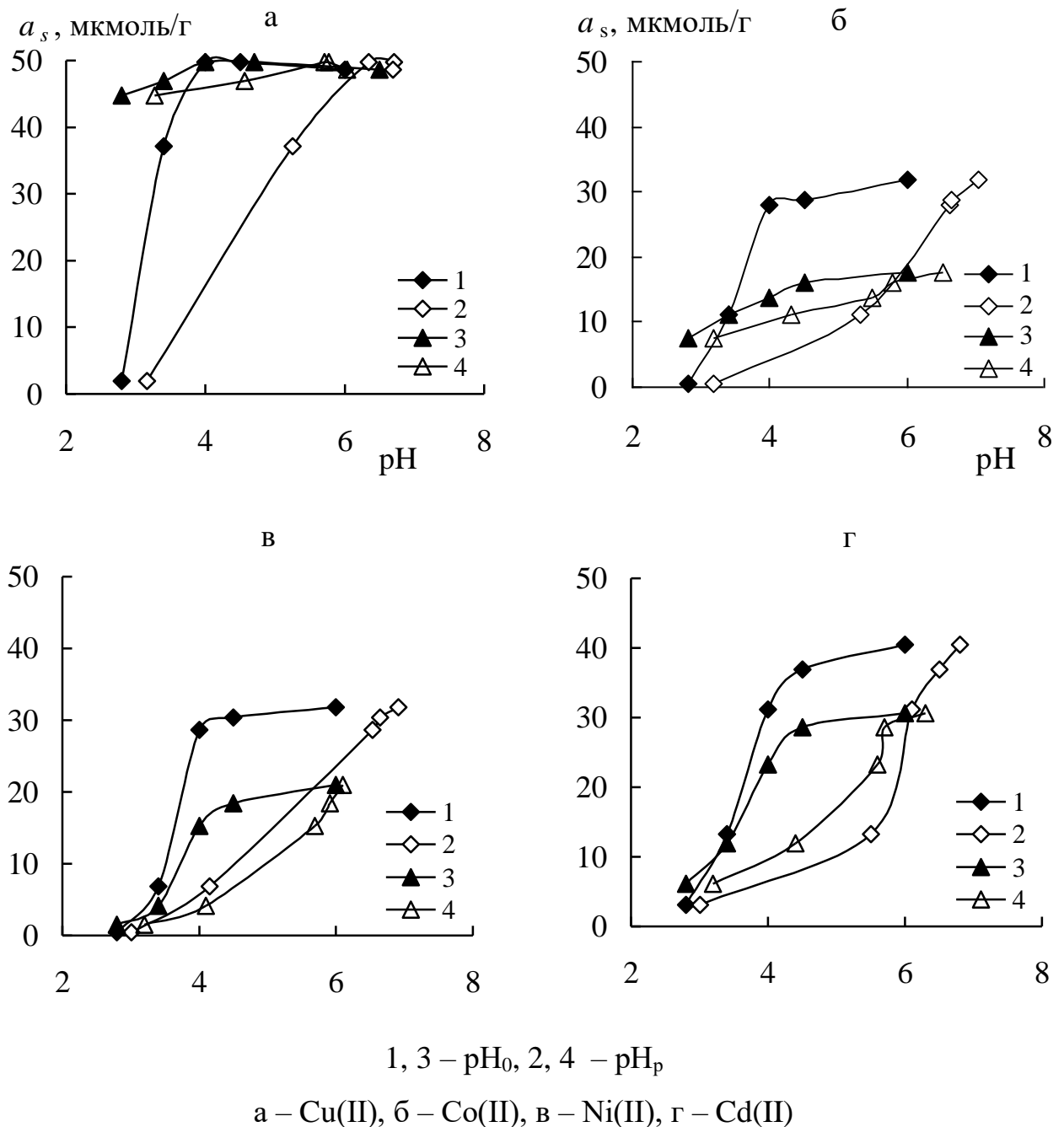
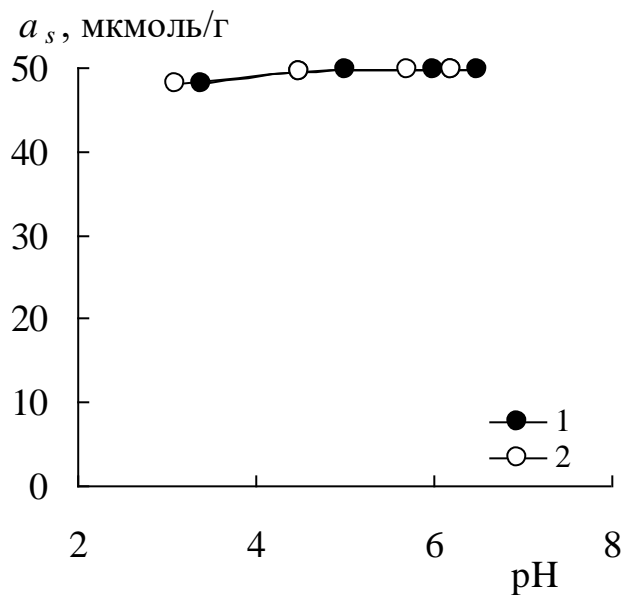


Рисунок 5.12 – Вплив pH водного розчину на сорбцію неорганічних екотоксикантів на зразках Fe_3O_4 (1, 2) та $Fe_3O_4/KZnHCFE$ (3, 4) при $C_0(M(II)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 2$ год

Однак, як показано вище у разі вилучення радіонуклідів із водних середовищ, практичне використання $KZnHCFE$ у процесах сорбційного

водоочищення є утрудненим у зв'язку з утворенням дрібнокристалічного осаду змішаного гексаціаноферату металу, що погано відокремлюється від водного розчину, на відміну від $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, для відокремлення якого можна застосовувати магнітну сепарацію.

Очевидно, що вилучення Cu(II) , Co(II) , Ni(II) та Cd(II) зразками $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та KZnHCFe відбувається за рахунок взаємодії даних іонів металів із $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами у структурі сорбентів. Крім того, у разі застосування $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, як і Fe_3O_4 , можливим є зв'язування катіонних форм неорганічних екотоксикантів із депротонованими поверхневими гідроксильними групами [14], а також формування ізоморфно-заміщених сполук металів типу феритів, подібних до наведених у роботах [22, 34]. Хоча, на думку авторів [22], при сорбційному вилученні іонів металів здебільшого відбувається взаємодія їх гідролізованих форм із частками Fe_3O_4 без утворення феритів металів, оскільки, наприклад, для Ni(II) (очевидно, як і для іонів інших металів (II)) процес феритоутворення потребує тривалого часу (до 40 год).



1 – pH_0 , 2 – pH_p

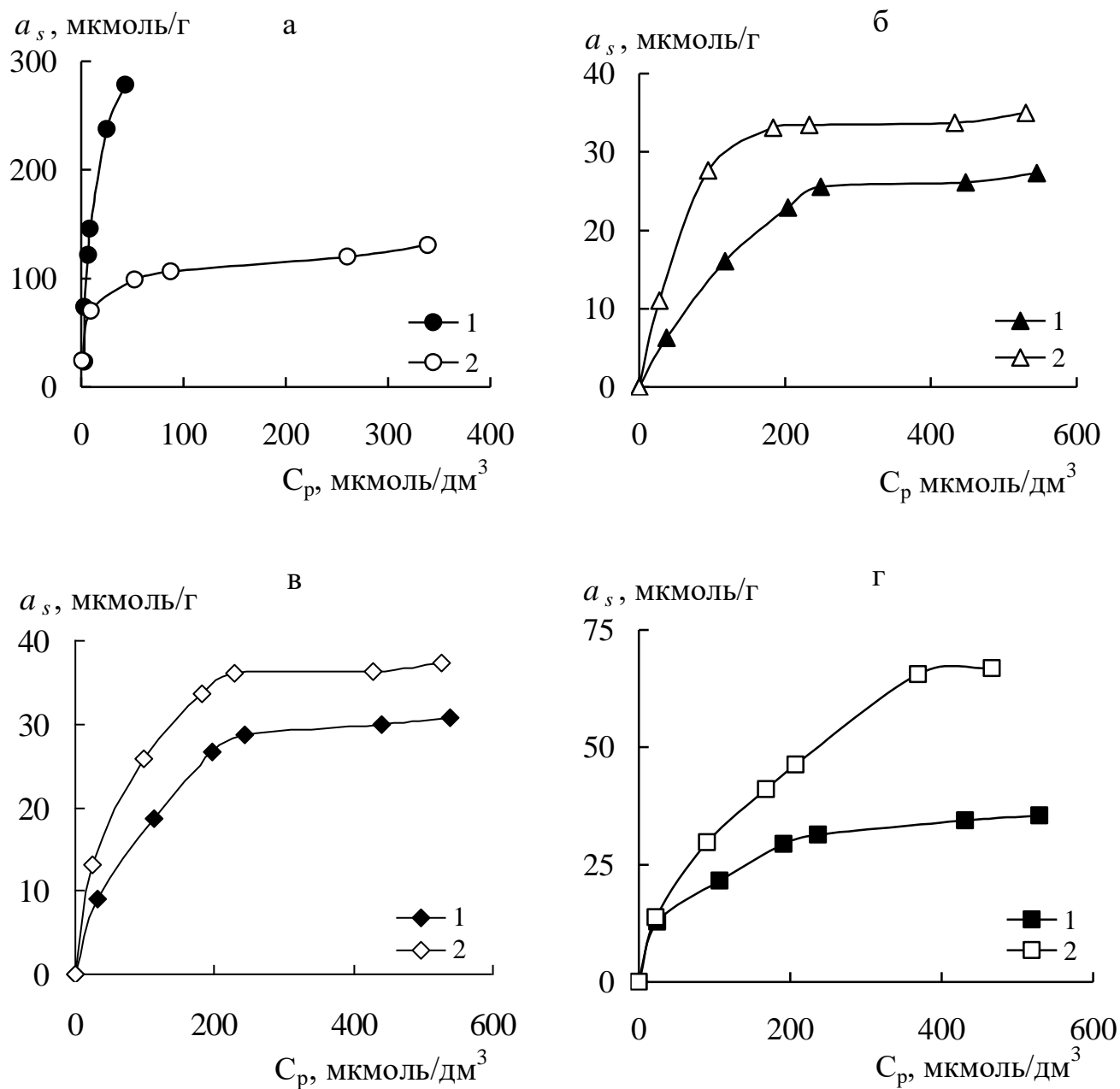
Рисунок 5.13 – Вплив pH водного розчину на сорбцію Cu(II) на зразку KZnHCFe при $C_0(\text{Cu(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 2$ год

Зауважимо, що, незважаючи на наявність функціональних груп різної фізико-хімічної природи у структурі $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, їх синергетичного ефекту при вилученні Co(II) , Ni(II) та Cd(II) не спостерігається, що, ймовірно, спричинено частковим екрануванням змішаним гексаціанофератом (II) певної кількості доступних активних сорбційних центрів даного сорбенту. Тому для Fe_3O_4 характерні значно більші величини сорбції досліджуваних неорганічних екотоксикантів, ніж для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Ізотерми сорбції Cu(II) , Co(II) , Ni(II) та Cd(II) . На рис. 5.14 зображено отримані ізотерми сорбції Cu(II) , Co(II) , Ni(II) та Cd(II) у широкому інтервалі їх вихідних концентрацій ($50 \div 600$) мкмоль/дм³ з модельних розчинів ($\text{pH}_0 = 4,0$) на зразку $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та, для порівняння – Fe_3O_4 . З представлених даних видно, що $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, як і у випадку Cs^+ , виявляє надзвичайно високу селективність щодо Cu(II) порівняно з іншими іонами досліджуваних металів. Хоча для обох сорбентів характерним є практично повне вилучення Cu(II) при вихідній концентрації ≤ 150 мкмоль/дм³ у модельному розчині, надалі зі збільшенням концентрації іонів міді поступового насичення поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, на відміну від Fe_3O_4 , не спостерігається. Це, як зазначалося вище, свідчить про більшу сорбційну здатність поліфункціонального сорбенту, який містять у своїй структурі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніони, по відношенню до Cu(II) .

Проведено математичну обробку параметрів процесу сорбції досліджених важких металів відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха та отримано високі значення коефіцієнтів кореляції вказаних моделей ($R^2 > 0,9$) (табл. 5.7). Розраховані граничні величини сорбції відповідно до рівняння Ленгмюра становлять, мкмоль/г: для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ – Co(II) – 29,7, Ni(II) – 35,3 та Cd(II) – 39,8; для Fe_3O_4 – Cu(II) – 132, Co(II) – 37,9, Ni(II) – 40,7 та Cd(II) – 98,1. З наведених даних видно, що сорбційна здатність $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 щодо досліджуваних іонів металів (II) зростає в ряду: $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$. Так, Cd(II) сорбується на Fe_3O_4 в $\sim 2,5$ рази краще, ніж Co(II) та Ni(II) , що корелює з даними авторів [14]. 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 [35].



а – Cu(II), б – Co(II), в – Ni(II), г – Cd(II)

Рисунок 5.14 – Ізотерми сорбції неорганічних екотоксикантів з водних розчинів на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (1) та Fe_3O_4 (2) при $\text{pH}_0 = 4,0$, $m = 0,100$ г, $V = 50$ cm^3 , $t = 2$ год

Таблиця 5.8 – Коефіцієнти рівнянь сорбції Cu(II), Co(II), Ni(II) Cd(II) на Fe₃O₄/KZnHCFе та Fe₃O₄ за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

M(II)	Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
		K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_{∞} , мкмоль/г	R^*
Cu(II)	Fe ₃ O ₄	49,1	0,167	0,982	0,08	132	0,996
Co(II)	Fe ₃ O ₄	1,97	0,54	0,936	0,02	37,9	0,994
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFе	3,59	0,09	0,989	0,02	29,7	0,996
Ni(II)	Fe ₃ O ₄	3,17	0,45	0,998	0,02	40,7	0,997
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFе	4,14	0,11	0,971	0,01	35,3	0,992
Cd(II)	Fe ₃ O ₄	17,70	0,09	0,952	0,01	98,1	0,995
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFе	9,48	0,07	0,988	0,02	39,8	0,996

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

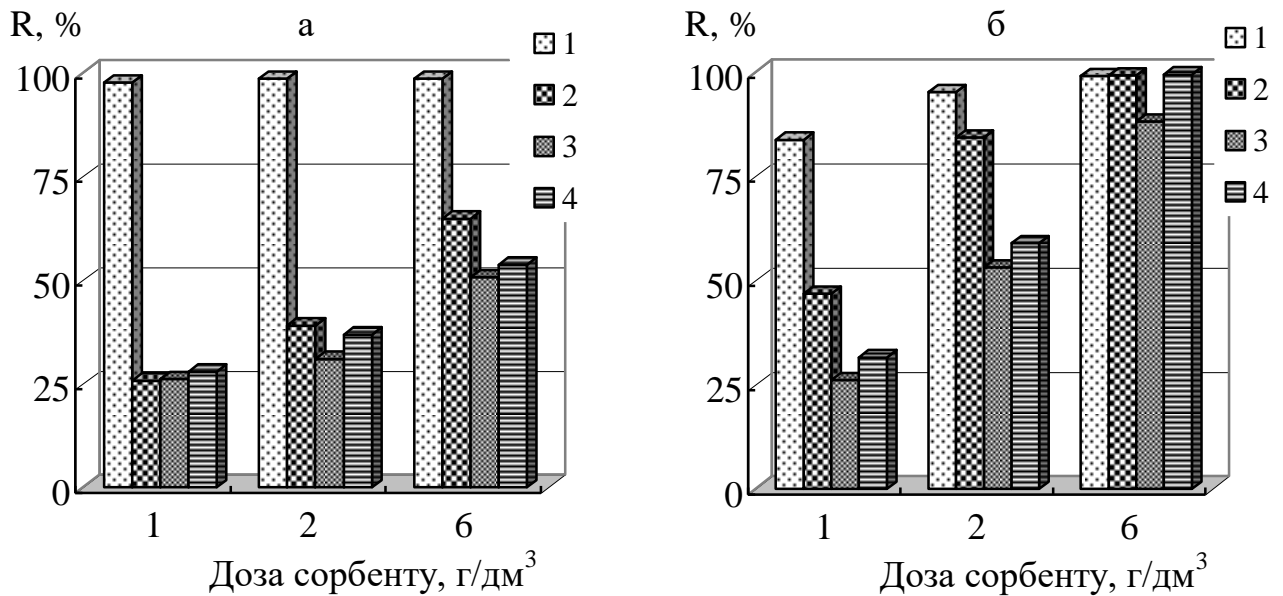
Вплив іонної сили водного розчину. Результати дослідження впливу іонної сили водного розчину на ступінь його очищення від Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) сорбентами Fe₃O₄/KZnHCFе та Fe₃O₄ наведено в табл. 5.9. З отриманих даних видно, що при $I_{NaCl} = 0,01$ сорбція досліджуваних неорганічних екотоксикантів більш помітно зменшується на Fe₃O₄/KZnHCFе (за винятком Cu(II)), ніж у разі Fe₃O₄, що обумовлено різною природою домінуючих активних сорбційних центрів – феринольних груп та гексаціаноферат (II)-аніонів. Очищення високомінералізованих водних середовищ від досліджуваних неорганічних екотоксикантів сорбентом Fe₃O₄/KZnHCFе є недостатньо ефективним, на відміну від використання Zn,Al-ШПГ, інтеркальованих органічними та неорганічними лігандами, вплив I_{NaCl} на продуктивність яких є менш значним (див. розділ 3).

Вплив дози сорбенту. Для порівняльної оцінки ефективності застосування Fe₃O₄/KZnHCFе та Fe₃O₄ для вилучення неорганічних екотоксикантів з водних середовищ проведено дослідження впливу їх дози на ступінь очищення від Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) (рис. 5.15). Як видно, на зразку Fe₃O₄/KZnHCFе вже при 1 г/дм³ досягається практично повне вилучення Cu(II) (97,6 %), на відміну від

Fe_3O_4 (83,8 %). Для обох сорбентів при підвищенні їх дозування від 1 до 6 г/дм³ за рахунок збільшення кількості доступних сорбційних центрів ступінь очищення водних розчинів від зазначених іонів металів зростає. При дозі 6 г/дм³ він складає, %: для Fe_3O_4 – від Cu(II) – 99,0, Co(II) – 99,2, Cd(II) – 99,5, Ni(II) – 88,2, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ – Cu(II) – 99,0, Co(II) – 53,7, Cd(II) – 64,8, Ni(II) – 50,7.

Таблиця 5.9 – Вплив іонної сили на ступінь очищення водного розчину від неорганічних екотоксикантів сорбентами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 при $C_0(\text{M(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH}_0 = 4,0$, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t = 2$ год

M(II)	Сорбент	I_{NaCl}	R, %
Cu(II)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	0	97,0
		0,01	85,0
	Fe_3O_4	0	97,1
		0,01	96,5
Co(II)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	0	32,1
		0,01	11,0
	Fe_3O_4	0	52,3
		0,01	44,6
Ni(II)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	0	31,2
		0,01	17,1
	Fe_3O_4	0	56,5
		0,01	53,2
Cd(II)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	0	46,5
		0,01	22,5
	Fe_3O_4	0	62,3
		0,01	55,1



1 – Cu(II), 2 – Co(II), 3 – Ni(II), 4 – Cd(II)

Рисунок 5.15 – Вплив дози Fe₃O₄/KZnHCFE (а) та Fe₃O₄ (б) на ступінь очищення водного розчину від неорганічних екотоксикантів при рН₀ = 4,0, C₀(M(II)) = 1·10⁻⁴ моль/дм³, t = 2 год

Таким чином, при використанні магнітного поліфункціонального сорбенту, що містить гексаціаноферат (II)-аніони, ступінь очищення водних середовищ від радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів зростає в ряду: ¹³⁷Cs > Cu(II) > U(VI) > Co(II) > Cd(II) > Ni(II) > ⁹⁰Sr.

Висновки до розділу 5

На підставі даних рентгенографічних досліджень встановлено, що синтезований методом осадження магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) має сформовану однорідну структуру, що відповідає утворенню фаз складових компонентів поліфункціонального матеріалу – змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) та магнетиту, різна природа активних сорбційних центрів яких, спираючись на гіпотезу аналогій взаємодії Кузнецова В.І, визначає сорбційні властивості даного композиційного сорбенту щодо селективного поглинання з водних середовищ катіонних та аніонних форм радіонуклідів та інших неорганічних екотоксикантів.

Встановлено, що визначальна роль у процесах сорбційного вилучення катіонних та аніонних форм U(VI), розчинних форм ^{137}Cs (Cs^+) та ^{90}Sr (Sr^{2+}), а також катіонних форм Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) з модельних та природних водних середовищ, а також низькоактивних РРВ магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) належить таким факторам: формам існування та концентрації як ектотоксикантів, так і макрокомпонентів вод органічної та неорганічної природи (іонна сила водних розчинів), рН водних середовищ, тривалості вилучення, дозуванню та природі сорбентам. Наявність магнітних властивостей у поліфункціонального сорбенту – калійцинкового гексаціаноферату (II), дозволяє застосовувати при відокремленні його твердої фази від очищеного водного середовища магнітну сепарацію, що значно спрощує процес водоочищення у зв'язку із підвищенням рівня автоматизації технологічних переділів.

Показано, що сорбційне вилучення U(VI) з водних середовищ у широкому діапазоні рН = (2,8 ÷ 8,3), в т.ч. з низькоактивних РРВ (рН ≈ 8,0), магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) обумовлено переважно механізмами утворення поверхневих комплексів – внутрішньосферних моно- та бідентатних ($[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$, $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$), а також поліядерних $[\equiv\text{SO}-(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]$, а також комплексів з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами. Встановлено, що сорбційна здатність $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ щодо аніонних форм U(VI) (при рН ≥ 7,0), є достатньо високою ($K_d(\text{U(VI)}) \geq 6,7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$) за рахунок утворення моно-, бі- та тридентатних уранілкарбонатних комплексів U(VI) на поверхні сорбенту, що дозволяє досягати при його дозі 6 г/дм³ 87 % вилучення даного радіонукліду з низькоактивних РРВ. Виявлено, що катіони Na^+ та Ca^{2+} та фульвокислоти при їх концентрації (25 ÷ 200) мг/дм³ практично не впливають на ефективність вилучення даного радіонукліду у результаті утворення міцних внутрішньосферних комплексів U(VI), зокрема, фульватних та гексаціанофератних, на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Виявлено, що магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), отриманий економічно маловитратним методом співосадження, є високо ефективним та селективним щодо ^{137}Cs (Cs^+): при малій тривалості вилучення коефіцієнти

розподілу $((0,5 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г})$ в інтервалі $\text{pH}_0 = 3,5 \div 9,0$ знаходяться на рівні та вище поширених світових промислових аналогів, багатостадійний синтез яких потребує специфічних умов та додаткових витрат. Вилучення ^{137}Cs (Cs^+) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) обумовлено переважно іонообмінним механізмом ($\text{Cs}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$) та електростатичною взаємодією катіону даного радіонукліду з негативно зарядженими ділянками на композитній поверхні магнітного поліфункціонального матеріалу.

Встановлено, що сорбційна спорідненість магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) до ^{90}Sr (Sr^{2+}) значно нижча ($K_d(^{90}\text{Sr}) 0,8 \div 2,9 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ($\text{pH}_0 = 3,5 \div 9,0$), ніж до ^{137}Cs (Cs^+), та істотно залежить від концентрації макрокомпонентів природних вод, особливо Na^+ , K^+ та Ca^{2+} , що опосередковано підтверджує домінуючий вплив іонообмінного механізму при його вилученні з водних середовищ.

Показано, що вилучення Cu(II) , Co(II) , Ni(II) та Cd(II) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) обумовлено механізмом комплексоутворення даних іонів металів із $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніонами у структурі поліфункціонального сорбенту, а також взаємодією катіонних форм неорганічних екотоксикантів із депротонованими поверхневими гідроксильними та феринольними групами. Часткове блокування активних сорбційних центрів, викликане особливостями структури даного сорбенту, призводить до зниження сорбційної здатності $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ щодо Co(II) , Ni(II) та Cd(II) порівняно з Fe_3O_4 .

Встановлено, що ступінь очищення водних середовищ від радіонуклідів та неорганічних екотоксикантів магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) змінюється в ряду: $^{137}\text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{U(VI)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > ^{90}\text{Sr}$.

Систематичне дослідження сорбційних поліфункціональних властивостей $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 показало, що при очищенні водних середовищ їх сорбційна здатність найбільш суттєво залежить від хімічної природи неорганічного екотоксиканту та форми його існування у водному середовищі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.] – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
2. Abdel Rahman R.O. Liquid radioactive wastes treatment: a review/ R.O. Abdel Rahman, H.A. Ibrahim, Y.-T. Hung // *Water*. – 2011. – N 3. – P. 551–565.
3. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусков. – Москва: Атомиздат, 1974. – 360 с.
4. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом(II) / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков [и др.] // *Радиохимия*. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 424 – 429.
5. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред / Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Украинский химический журнал*. – 2016. – Т.82, № 9. – С. 34 – 42.
6. Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата(II) для сорбционного концентрирования радиоцезия / Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2017. – Т. 39, № 2. – С. 137 – 147.
7. Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред / Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Радиохимия*. – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 245 – 249.
8. Извлечение Co(II), Ni(II) и Cd(II) из водных растворов магнитными сорбентами / В.С. Шунков, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2018. – Т. 40, № 5. С. 523 – 532.
9. 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.
10. Пузырна Л.М. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексацианоферату(II) по відношенню до радіоактивного цезію / Л.М. Пузырна,

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.

11.Шунков В.С. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат(II) для концентрування радіонукліду 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.

12.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.

13.Gravereau P.P. Les Hexacyanoferrates Zeolithiques: Structure de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ / P.P. Gravereau, E. Garnier, A. Hardy / P.P. Gravereau // Acta Cryst. – 1979. – Vol. B35. – P. 2843–2848.

14.Cornell R.M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann. – Wiley VCH: Weinheim, 2003. – 703 p.

15.Влияние природы кислородсодержащих минералов на их сорбционную способность по отношению к урану (VI) / В.В. Гончарук, Г.Н.Пшинко, С.А. Кобец [и др.] // Радиохимия. –2010. – Т. 52, № 3, P. 241–246.

16.Ковальчук И.А. Очистка природных и сточных вод от соединений урана (VI) и тория (IV): дис. ... канд. хим. наук: 21.06.01 / Ковальчук Ирина Андреевна. – К.:, 2001. – 134 с.

17.Пшинко Г.М. Сорбційні матеріали для очищення водних середовищ від урану (VI) / Г.М. Пшинко, Л.М.Пузирна, Б.П. Яцик // Ядерна енергетика та довкілля. – 2016. – № 1. – С. 65 – 71.

18.Camacho L.M. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration / L.M. Camacho, S. Deng, R.R. Parra // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 175. – P. 393–398.

19. Kobets S.A. Uranium (VI) in natural waters: Study of occurrence forms / S.A. Kobets, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – Vol. 34, N 6. – P. 277–283.

20. Sherman D.M. Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH) / D.M. Sherman, C.L. Peacock, C.G. Hubbard // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – Vol. 72, N 2. – P. 298–310.

21. Wazne M. Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide / M. Wazne, G.P. Korfiatis, X. Meng // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 16. – P. 3619–3624.

22. Гончарук В.В. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями / В.В. Гончарук, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля. – К: Шепетівська міжрайонна друкарня, 2003. – 263 с.

23. Sorption of uranium on magnetite nanoparticles / D. Das, M.K. Sureshkumar, S. Koley [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 285, N 3. – P. 447–454.

24. Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles / E.J.O'Loughlin, S.D.Kelly, R.E.Cook [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 4. – P. 721–727.

25. Sono-assisted preparation of Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides and their application for removing uranium (VI) / L. Xie, Y. Zhong, R. Xiang [et al.] // *Chem. Engineering J.* – 2017. – V. 328. – P. 574–584.

26. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 433 с.

27. Ho Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y.S. Ho, G. McKay // *Water Res.* – 2000. – Vol. 34, N 3. – P. 735–742.

28. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems / Y.S. Ho // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 136. – P. 681–689.

29. Sheha R.R. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions // R.R. Sheha / *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – N 388. – P. 21–30.

30. Мальцева Т.В. Анализ возможностей применения эффективных сорбционных материалов для переработки жидких отходов АЭС / Т.В. Мальцева // Вода і водоочисні технології. – 2015. – № 2. – С. 50–61.

31. ДСанПіН 2.2.4-171–2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіційний вісник України. – 2010. – № 51. – С. 99.

32. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.

33. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

34. Іваненко О.І. Очищення стічних вод від іонів важких металів та радіоізопопів феритним методом : Дис... канд. тех. наук: 21.06.01 / Іваненко Олена Іванівна. – К., 2003. – 166 с.

35. Лубенцова К.И. Получение и исследование физико-химических свойств композитных сорбентов на основе полистирольных матиц с нанодисперсными оксидами железа: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06 / Лубенцова Ксения Игоревна – М., 2016. – 166 с.

РОЗДІЛ 6

ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ, ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ТА ФОСФАТ-ІОНІВ З ПРИРОДНИХ ВОД

Важливим аспектом екологічної безпеки в рамках нормального функціонування гідроекосистем та запобігання подальшого їх забруднення є моніторинг природних вод щодо наявності в них радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів при низьких концентраціях. Аналітичне визначення на такому рівні їх вмісту, особливо на фоні макрокомпонентів вод, викликає певні труднощі. Для покращення систем моніторингу необхідним є пошук нових та удосконалення існуючих та доступних для широкого використання в лабораторіях контролю якості води методів кількісного визначення екотоксикантів шляхом попереднього концентрування проб води, що дозволяє суттєво зменшити нижню межу визначення.

Раціональний вибір сорбенту для концентрування та доступної методики аналітичного контролю екотоксиканту ґрунтуються на високій чутливості методу аналізу, ефективності та селективності сорбційного матеріалу. Тому актуальним завданням екологічної безпеки є розробка високоселективних сорбційних матеріалів, придатних для концентрування мікрокількостей радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів при екологічному моніторингу природних вод.

Зауважимо, що значний доробок досліджень [1-11] присвячено ефективному застосуванню поліфункціональних сорбентів на основі ШПГ та їх композитних матеріалів зі складовою магнетиту або оксиду титану при аналітичному розділенні, а саме екстракційних, мікроекстракційних методах з подальшим фотолюмінісцентним, вольтамперометричним, хроматографічним визначенням екотоксикантів. Перевагою застосування ШПГ у аналітичних методах дослідження, крім високої ефективності вилучення екотоксикантів, є чутливість їх структури до значення рН, зокрема можливість розчинення

матеріалу у сильно кислому середовищі (кислотна деструкція), що дозволяє спростити процес моніторингу водних середовищ (за рахунок усунення стадії десорбції екотоксиканту) та проводити їх пряме визначення у пробі [11].

У даному розділі наведено результати дослідження нових підходів до аналітичного визначення радіонукліду – ^{137}Cs [12-14], та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів – Cu(II) [15], хромат- [16, 17] та фосфат-аніонів [18] після їх сорбційного відокремлення поліфункціональними матеріалами безпосередньо у природних водах.

6.1. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат – сорбент для концентрування ^{137}Cs з природних вод

Відомо [19-23], що при радіохімічному аналізі існують різні способи концентрування проб вод: випарювання, хімічне вибірккове співосадження, екстракційні та сорбційні методи, діаліз. Хімічний та радіонуклідний склад природних вод, а також форма знаходження радіонуклідів у водному середовищі обумовлюють метод концентрування. Варто зазначити, що природні водні середовища навіть при їх значній активності містять ^{137}Cs у значно нижчих концентраціях у порівнянні з вмістом основних макрокомпонентів (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Сорбційне концентрування має ряд переваг перед вищенаведеними методами: висока ефективність, простота застосування (відсутність багатостадійності), економічна доцільність (доступність реагентів).

Для попереднього концентрування ^{137}Cs з природних вод перспективним, враховуючи високу ефективність, є використання поліфункціональних сорбентів, що містять гексаціаноферат-іони [12, 24, 25], зокрема $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Отримані результати [24], викладені вище, свідчать про високоселективне вилучення ^{137}Cs (значення K_d становлять $(0,09 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$) на запропонованому сорбенті в широкому діапазоні V/m . На підставі вказаного, нами встановлено раціональні умови концентрування ^{137}Cs на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ з подальшим прямим радіометричним визначенням радіонукліду: об'єм проби – $\geq 1 \text{ дм}^3$, $\text{pH}_0 =$

(6,5 ÷ 9,0), наважка сорбенту – 1,0 г/дм³ (при об'ємі проби – 0,5–1,5 дм³) та тривалість сорбції – 1 год.

Як було показано вище, іон K⁺, який є типовим представником макрокомпонентів природних вод, слабо сорбується зразком Fe₃O₄/KZnHCFe, що відповідає ряду селективності гексаціанофератів по відношенню до лужних металів: Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ [26]: при концентрації K⁺ (10÷100) мг/дм³ значення K_d для цезію становлять (4600÷2800) см³/г. Тому наявність у природних водах супутнього радіоізоотопу природного походження ⁴⁰K, що є однією зі складових загального рівня Σβ-активності (активність 35,4 мг K⁺ становить 1 Бк), не впливає на радіометричне визначення ¹³⁷Cs у радіоактивнозабруднених водах у його присутності. Крім того, даний фактор можна враховувати при визначенні вмісту калію атомно-абсорбційним методом.

Як видно з табл. 6.1, де наведено порівняльні результати визначення ¹³⁷Cs з різним рівнем активності модельної питної [27] та водопровідної вод, а також поверхневих та підземних джерел складу, представленого у Додатку А, запропонована методика характеризується високою відтворюваністю вимірювань паралельних проб досліджуваних водних середовищ та методом добавок, що свідчить про високу достовірність отриманих даних.

Це дозволяє рекомендувати поліфункціональний сорбційний матеріал – Fe₃O₄/KZnHCFe для концентрування ¹³⁷Cs 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 6.1 – Результати радіометричного визначення ^{137}Cs у модельній та природних водах ($n^* = 5$; $P^* = 0,95$)

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

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

6.2. Поліфункціональні матеріали, що містять гексаціаноферат (II)-іони – сорбенти для концентрування Cu(II) з природних вод

На підставі отриманих результатів, наведених вище, що вказують на високу селективність поліфункціональних сорбентів, що містять гексаціаноферат (II)-іони, – Zn,Al-FeCN та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, по відношенню до Cu(II) , нами досліджено їх застосування для попереднього концентрування її мікрокількостей ($(1 \div 10) \text{ мкг/дм}^3$) з водних середовищ та встановлено раціональні умови концентрування: маса сорбентів – 0,500 г, об'єм проб води – 1,0 дм^3 , повне розчинення зразків сорбентів, що містять Cu(II) , 0,1 моль/ дм^3 H_2SO_4 об'ємом 20 см^3 . Синтез досліджуваних поліфункціональних сорбентів, що містять гексаціаноферат-іони, з досить доступних реагентів (солей калію, цинку, алюмінію та заліза) дозволяє проводити кислотну (сірчаною кислотою)

деструкцію відпрацьованих сорбентів з подальшим аналітичним визначенням Cu(II) методом атомно-абсорбційної спектрометрії у природній воді на рівні ≤ 1 мкг/дм³.

Як видно з табл. 6.2, дані атомно-абсорбційного визначення Cu(II) з різним рівнем концентрацій на фоні модельної питної [27], поверхневої та підземної вод, склад яких наведено вище в Додатку А, шляхом концентрування на сорбційних матеріалах Zn,Al-FeCN та Fe₃O₄/KZnHCFe співставимі з результатами без концентрування методом МС-ІЗП [28]. Тому зазначені поліфункціональні матеріали можна рекомендувати для попереднього сорбційного концентрування Cu(II) з природних поверхневих та підземних вод при її подальшому атомно-абсорбційного визначенні.

Таблиця 6.2. – Результати атомно-абсорбційного визначення Cu(II) у модельній та природних водах з використанням методу добавок ($n^* = 5$; $P^* = 0,95$)

Зразок води	Введено, мкг/дм ³	Знайдено, мкг/дм ³		Об'єм води, дм ³
		Zn,Al-FeCN	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	
Модельна [27]	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.

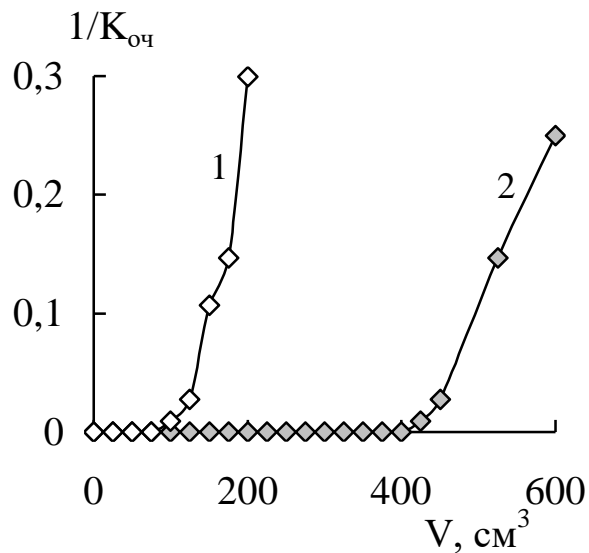
6.3. Кальциновані Zn,Al- та Mg,Fe-ШПГ – сорбенти для концентрування хромат- та фосфат-аніонів з природних вод

На сьогодні методи аналітичного контролю, зокрема МС-ІЗП та атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічною атомізацією, дозволяють

визначати концентрацію тільки загального хрому (на рівні ≤ 1 мкг/дм³). Для визначення сполук фосфору в водних об'єктах докільля застосовують спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та електрохімічні методи [29]. Класичними фотометричними методами можна проводити пряме визначення хромат-аніонів у водних середовищах тільки з невисокою чутливістю (нижня межа складає – 15 мкг/дм³ [30]). Класичні фотометричні методи для прямого визначення фосфат-іонів ґрунтуються на утворенні молібдофосфорної та ванадомолібдофосфорної гетерополікислот [31-33]. При цьому лінійність градуовального графіка для визначення фосфат-іонів спостерігається в діапазоні (0,01 ÷ 0,4) мг/дм³, а методика з використанням молібдофосфорної гетерополікислоти, відновленої аскорбіновою кислотою у присутності тартрату калію антимонілу, дозволяє визначати (0,1 ÷ 1,0) мг/дм³ ортофосфат-аніонів [33], хемілюмінесцентним методом інтервал визначення складає $\approx (6 \div 30)$ мкг PO₄³⁻/дм³ [34].

Значне зниження меж аналітичного визначення хромат- та фосфат-аніонів фотометричними методами в природних водах можливе шляхом їх попереднього концентрування на матеріалах з високою сорбційною здатністю [35]. Як показано вище, поліфункціональні матеріали на основі ШПГ мають підвищену спорідненість до вилучення хромат- та фосфат-аніонів з водних середовищ [36, 37], тому концентрування зазначених аніонів на даних сорбентах є перспективним.

Результати сорбційного концентрування у динамічних умовах хромат-аніонів з природної води, склад якої наведено у Додатку А та в яку додатково вводили 10 мг/дм³ Cr(VI), на зразках Zn₂Al-КШПГ приведено на рис. 6.1. Як видно, для вихідних кривих сорбції хромат-аніонів у динамічних умовах характерний S-подібний вигляд. У початковий період пропускання вказаних об'ємів води кількість доступних активних сорбційних центрів на ШПГ є максимальною, тому спостерігається значне вилучення вказаного токсичного аніону.



1 – рН₀ = 6,1; 2 – рН₀ = 3,0

Рисунок 6.1 – Вихідні криві сорбції хромат-аніонів у динамічних умовах з Zn₂Al-КШПГ при C₀^{Cr(VI)} = 10 мг/дм³, m = 1,000 г

Варто зазначити, що у зв'язку з конкуруючим впливом OH⁻ та CO₃²⁻-аніонів сорбційне вилучення хромат-аніонів з досліджуваної води при рН₀ = 6,1 є менш ефективним, ніж при рН₀ = 3,0, про що свідчать значення коефіцієнтів очищення води: при початковій концентрації Cr(VI) 10 мг/дм³ та швидкості фільтрування 1 см³/хв очищується до рівня нижче ГДК (1/K_{оч} = 0,005) від Cr(VI) 400 см³ води, а при рН₀ = 6,1 – тільки 100 см³. Тому підвищити продуктивність сорбенту Zn₂Al-КШПГ при вилученні хромат-аніонів можна шляхом підкислення природної води безпосередньо перед концентруванням.

Проведено визначення хромат-аніонів спектрофотометричним методом [30] у модельній питній воді [27], водопровідній, підземних джерелах та поверхневій воді (р. Десна), склад яких наведено в Додатку А та які містили низькі рівні концентрацій Cr(VI) (1 ÷ 10 мкг/дм³), з використанням попереднього концентрування на сорбенті Zn₂Al-КШПГ. Як видно з табл. 6.3, отримані результати визначення Cr(VI) з застосуванням попереднього концентрування на Zn₂Al-КШПГ співставимі з даними елементного аналізу на ICP-MS без додаткового введення Cr(VI) на прикладі вод підземної та з р. Десна.

Використання запропонованого сорбенту для попереднього концентрування дає можливість визначати вказаний неорганічний екотоксикант у природній воді на рівні 1 мкг/дм³, оскільки без концентрування визначити такий вміст не видається можливим.

Таблиця 6.3 – Результати фотометричного визначення Cr(VI) у модельній та природній водах з використанням методу добавок ($n^* = 5$; $P^* = 0,95$)

Зразок води	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування, дм ³	S _r *
	мкг/дм ³			
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_r – відносне середньоквадратичне відхилення.

**Результати отримані методом ІЗП-МС.

Отримані результати використання зразка Mg₃Fe-КШПГ для попереднього концентрування фосфат-аніонів із природних поверхневих вод (р. Хомора, Хмельницька обл.) та підземних джерел м. Києва, склад яких наведено в Додатку А, з наступним прямим фотометричним визначенням зазначених аніонів

[31] наведено у табл. 6.4. 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.

Таблиця 6.4 – Результати фотометричного визначення фосфат-іонів у природних водах ($n = 5$; $P = 0,95$)*

Зразок води	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування, дм ³	S _r *
	мг/дм ³			
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 ймовірність. S_r – відносне середньоквадратичне відхилення.

Встановлено раціональні умови концентрування хромат та фосфат-аніонів: маса сорбенту – 0,500 г, об'єм проби води – 0,5 дм³, повне розчинення зразка сорбенту 0,1 моль/дм³ H₂SO₄ загальним об'ємом 20 см³. Синтез досліджуваних поліфункціональних сорбційних матеріалів – Zn₂Al-КШПГ та Mg₃Fe-КШПГ, потребує достатньо дешевих компонентів – солей цинку та алюмінію, магнію та заліза (III), що дозволяє проводити навіть повне розчинення відпрацьованого сорбенту сірчаною кислотою. Зазначені складові вказаних сорбентів не перешкоджають, як і багато інших елементів, присутніх у природних водах, визначенню хромат- та фосфат-аніонів за методиками [30, 31].

Десорбція екотоксикантів з подальшою регенерацією (відновленням первинних властивостей сорбційного матеріалу) або утилізацією сорбенту є витратною складовою технології концентрування. При цьому важливу роль відіграє доцільний вибір десорбуючих реагентів на вилуговуючу здатність яких впливають їх концентрація, тривалість процесу, рН розчину та інші фактори.

Отримані результати дослідження впливу різних концентрацій розчинів на десорбцію хромат-аніонів у статичних умовах з модельного хроматвмісного зразка Zn_2Al -КШПГ наведено в табл. 6.5. Як видно, при концентрації $0,05 \text{ моль/дм}^3$ всіх досліджуваних реагентів спостерігається задовільне вилуговування хромат-аніонів з поверхні зразка. Найбільш ефективними десорбентами хромат-аніонів (ступінь десорбції $\sim 80 \%$) виявились водний розчин $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaOH та суміш $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчинів Na_2CO_3 і NaOH при співвідношенні 1:1.

Таблиця 6.5 – Вплив концентрації десорбуючих реагентів на залишковий вміст хромат-аніонів на Zn_2Al -КШПГ при $a_0 = 1,25 \text{ мг Cr(VI)/г}$; $V = 50 \text{ см}^3$; $m = 0,100 \text{ г}$

Десорбент	Концентрація, моль/дм ³	a/a_0 , %
NaOH	0,01	26,96
	0,05	24,35
	0,1	19,74
Na ₂ CO ₃	0,01	29,83
	0,05	27,57
	0,1	24,61
NaOH:Na ₂ CO ₃	0,05:0,05	19,64
	0,02:0,08	24,35
	0,01:0,09	26,96

Як видно з табл. 6.6, фосфат-аніони слабо десорбуються із фосфатвмісного зразка Mg_3Fe -КШПГ у статичних умовах розчинами NaCl та Na_2SO_4 різної

концентрації (ступінь десорбції $\leq 10\%$). Максимальний ступінь десорбції зазначених аніонів (88 %) з Mg_3Fe -КШПГ досягається при застосуванні 3-кратної десорбції $0,1$ моль/дм³ розчином NaOH, як і у випадку десорбції хромат-аніонів, об'ємом 20 см³.

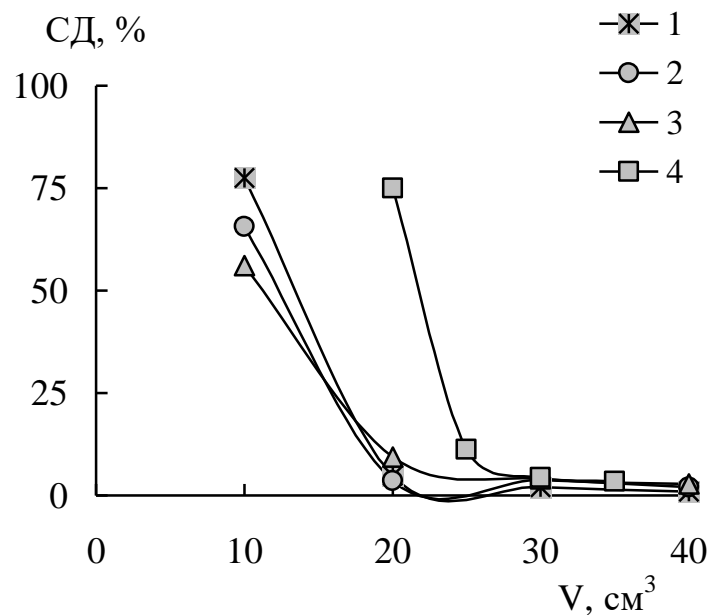
Таблиця 6.6 – Вплив концентрації десорбентів та кратності десорбції на ступінь десорбції фосфат-аніонів із Mg_3Fe -КШПГ у статичному режимі при $a_0 = 58,6$ мг/г, $V = 20$ см³; $m = 0,050$ г, $t = 1$ год

Десорбент	Концентрація, моль/дм ³	Кратність десорбції	СД, %
NaOH	0,01	1	19
		3	35
	0,05	1	42
		3	73
	0,1	1	51
		3	88
Na ₂ CO ₃	0,01	1	11
		3	20
	0,05	1	21
		3	35
	0,1	1	37
		3	64

Встановлено, що використання водних розчинів NaOH, а також H₂SO₄ з концентраціями, моль/дм³: $\geq 0,2$ та $\geq 0,05$, відповідно, в якості десорбуючих реагентів у статичних умовах викликає з часом часткове та навіть повне розчинення зразків Zn₂Al-КШПГ та Mg₃Fe-КШПГ, і, відповідно, призводить до отримання аналіту в розчиненому стані, що може бути використано для подальшого більш чутливого спектрофотометричного визначення хромат- та фосфат-аніонів. Варто зазначити, що застосування Na₂CO₃ має подвійний ефект –

дозволяє вилуговувати хромат-аніони та одночасно регенерувати структуру кальцинованих сорбентів до їх вихідної карбонатної форми.

Нами отримано результати впливу об'єму десорбентів (концентрація 0,1 моль/дм³) на ступінь десорбції хромат-аніонів зі зразка Zn₂Al-КШПГ в динамічному режимі (рис. 6.2). При пропусканні через хроматографічну колонку вже перших 10 см³ десорбентів вилуговується найбільша кількість хромат-аніонів, що спричинено, очевидно, швидким іонним обміном хромат-аніонів, які знаходяться у міжшаровому просторі сорбенту і на його зовнішній поверхні, з OH⁻, CO₃²⁻- та SO₄²⁻-аніонами вилуговуючих розчинів. Найбільш високі ступені десорбції хромат-аніонів зі зразка Zn₂Al-КШПГ досягаються при застосуванні 0,1 моль/дм³ NaOH, що десорбує 83,77 % досліджуваного екотоксиканту після пропускання 40 см³ зазначеного розчину, та суміші 0,1 моль/дм³ розчинів Na₂CO₃ і NaOH зі співвідношенням 1:1 (93,84 %).



1 – NaOH, 2 – Na₂CO₃, 3 – H₂SO₄,
4 – NaOH:Na₂CO₃ (1:1)

Рисунок 6.2 – Вплив об'єму десорбуючих розчинів на ступінь десорбції хромат-аніонів зі зразку Zn₂Al-КШПГ при m = 0,500 г

За ефективністю десорбції хромат-аніонів з кальцинованого поліфункціонального матеріалу у динамічних умовах десорбенти можна розташувати в ряд: $(\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1) > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$.

Як видно з рис. 6.3, високий ступінь десорбції хромат-аніонів досягається вже через 0,5 год контакту 0,1 моль/дм³ водного розчину Na_2CO_3 і NaOH (1:1) зі зразку Zn_2Al -КШПГ. При збільшенні тривалості вилуговування до 24 год ступінь десорбції зазначених аніонів практично не зростає.

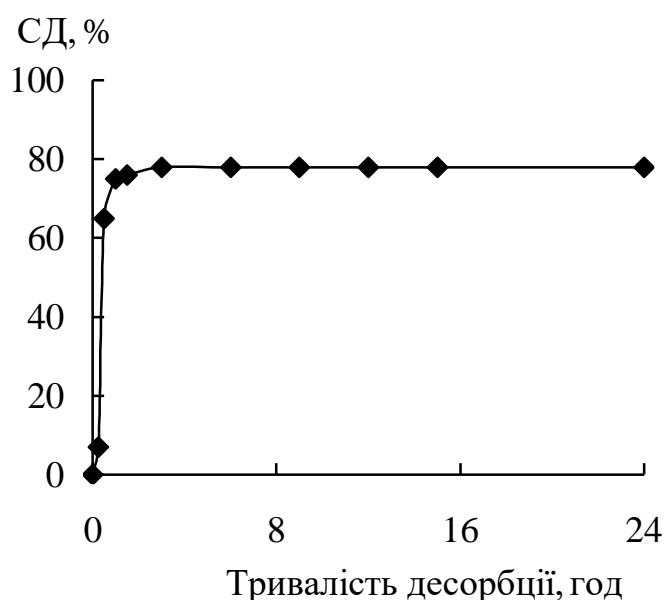


Рисунок 6.3 – Вплив тривалості десорбції хромат-аніонів розчином 0,1 моль/дм³ $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:1) зі зразку Zn_2Al -КШПГ при $m = 0,100$ г, $V = 50$ см³

Таким чином, враховуючи можливість десорбції зазначених аніонів (або кислотним 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 до розділу 6

Проведено порівняльне дослідження попереднього сорбційного концентрування радіонуклідів, токсичних металів (міді і хромат-іонів) та фосфат-іонів з природних вод на поліфункціональних матеріалах на рівні концентрацій значно нижчих ГДК.

Встановлено раціональні умови (дозу сорбента, об'єм проби води, вид десорбента, його кількість) попереднього сорбційного концентрування мікрокількостей радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів з природних вод в залежності від типу застосовуваного поліфункціонального матеріалу.

Запропоновано прості та ефективні методики радіометричного, атомно-абсорбційного та спектрофотометричного визначення мікрокількостей радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів з попереднім їх сорбційним концентруванням на поліфункціональних матеріалах з різних за фізико-хімічним складом водних середовищ, що апробовані при аналітичному аналізі реальних природних вод.

Показано, що застосовані методики визначення радіонуклідів та катіонних і аніонних форм неорганічних екотоксикантів з природних вод з попереднім їх сорбційним концентруванням на поліфункціональних матеріалах характеризуються високою відтворюваністю вимірювань паралельних проб вод, методом добавок та МС-ІЗП (арбітражним методом). Це вказує на високу достовірність отриманих даних та, враховуючи високу селективність досліджуваних сорбентів, дозволяє рекомендувати магнітний калійцинковий гексаціаноферат для практичного застосування при моніторингу природних вод на ^{137}Cs , поліфункціональні матеріали, які містять гексаціаноферат (II)-іони, – на Cu(II) , кальциновані Zn, Al - та Mg, Fe -ШПГ – на хромат- та фосфат-аніони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides using Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction / J. Gong, L. Wang, D. Song [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – Vol. 25. – P. 493–496.
2. Saraji M. Dissolvable layered double hydroxide coated magnetic nanoparticles for extraction followed by high performance liquid chromatography for the determination of phenolic acids in fruit juices / M. Saraji, M. Ghani // *J. Chromatogr.* – 2014. – N A1366. – P. 24–30.
3. Abolghasemi M.M. Synthesis of carbon nanotube/layered double hydroxide nanocomposite as a novel fiber coating for the headspace solid-phase microextraction of phenols from water samples / M.M. Abolghasemi, V. Yousefi, M. Piryaee // *J. Sep. Sci.* – 2015. – N 38. – P. 1344–1350.
4. Layered double hydroxides: a novel nano-sorbent for solid-phase extraction / H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Rezvani, G.H. Sadeghi, E. Zorufi // *Anal. Chim. Acta* 2011. – N 685. – P. 212–219.
5. Zinc/Aluminum layered double hydroxide-titanium dioxide composite nanosheet film as novel solid phase microextraction fiber for the gas chromatographic determination of valproic acid / A.A. Matin, P. Biparva, H. Amanzadeh, K. Farhadi // *Talanta.* – 2013. – N 103. – P. 207–213.
6. Sajid M. Layered double hydroxides: emerging sorbent materials for analytical extractions / M. Sajid, C. Basheer // *Trends Anal. Chem.* – 2016. – N 75. – P. 174–182.
7. Abdolmohammad-Zadeh H. An innovative nano-sorbent for selective solid-phase extraction and spectrophotometric determination of p-amino benzoic acid in cosmetic products / H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Falaghi, E. Rahimpour // *Int. J. Cosmet. Sci.* – 2014. – N 36. – P. 140–147.
8. Abdolmohammad-Zadeh H. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nanosorbent for selective solid-phase extraction and spectrofluorometric determination of salicylic acid in pharmaceutical and biological samples / H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Kohansal, G.H. Sadeghi // *Talanta.* – 2011. – Vol. 84. – P. 368–373.

9. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for the solid phase extraction of selenium, and its determination by continuous flow HG-AAS / H. Abdolmohammad-Zadeh, A. Jouyban, R. Amini, G. Sadeghi // *Microchim. Acta.* – 2013. – N 180. – P. 619–626.

10. Abdolmohammad-Zadeh H. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe₃O₄/Mg-Al layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection / H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Talleb // *Talanta.* 2014. – N 128. – P. 147–155.

11. Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review / S. Tang, Y. Yao, T. Chen [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2020. – Vol. 1103. – P. 32–48.

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

13. Пузырна Л.М. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) по відношенню до радіоактивного цезію / Л.М.Пузырна, 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.

14. Шунков В.С. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для концентрування радіонукліду цезію при його визначенні у водних середовищах/ В.С. Шунков, Л.М. Пузырна, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» – 18 – 22 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 103.

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

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

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

18. 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 [и др.] // Методы и объекты химического анализа. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 84 – 90.

19. Haas P.A. A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions / P.A. Haas // Sep. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 28. – P. 2479–2506.

20. Панасюгин А.С. Использование селективных сорбентов для концентрирования радиоактивного цезия / А.С. Панасюгин, Н.Б. Голикова, О.В. Струкова // Радиохимия. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 265–267.

21. Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов / В.В. Милютин, В.М. Гелис, В.Г. Клиндухов, А.В. Обручиков // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 444–445.

22. Мясоедова Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Г.В. Мясоедова // Рос. хим. журн. – 2005. – Vol. 49, № 2. – С. 72–75.

23. Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies/ D.R. Raut, P.K. Mohapatra, M.K. Choudhary, S.K. Nayak // J. Membrane Sci. – 2013. – Vol. 429. – P. 197–205.

24. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом (II) / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков [и др.] // Радиохимия. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 424 – 429.

25. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами – сорбент для извлечения цезия из водных сред /

Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец [и др.] // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 221–226.

26. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.] – Москва: Наука, 1971. – 320 с.

27. Хемилюминесцентное определение серебра в минерализованной воде / А.Т. Пилипенко, А.В. Терлецкая, Т.А. Богословская [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 5. – С. 807–810.

28. ISO 17294-2:2003. Water quality – Application of inductively coupled plasms mass-spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.

29. Концентрирование фосфат- и силикат-ионов на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов гетерополикислот с три-*n*-октиламином / А.В. Медвецкий, Т.И. Тихомирова, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин // Вестник Московского Университета. Химия. – 2004. – Т. 45. – С. 250–254.

30. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 711 с.

31. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с.

32. ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 22 с.

33. Басова Е.М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований / Е.М. Басова, В.М. Иванова // Вестник Московского Университета. Химия. – 2012. – Т. 53(3). – С. 165–180.

34. Zui O.V. Trace Analysis of Phosphorus in Water by Sorption Preconcentration and Luminol Chemiluminescence / O.V. Zui, J.W. Birks // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 1699–1703.

35. Kaneko S. Effective concentration of dichromate anions using layered double hydroxides from acidic solutions / S. Kaneko, M. Ogawa // Appl. Clay Sci. – 2013. – Vol. 75–76. – P. 109–113.

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

37. Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами / Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Л.Н. Демуцкая [и др.] // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 479 – 490.

ЗАГАЛЬНІ 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}Cs , ^{90}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}Cs (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-, фериольні 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}Cs , ^{90}Sr та Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) . Встановлено, що вказаний поліфункціональний сорбент є високоефективним та селективним щодо ^{137}Cs (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}Cs , ^{90}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 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} та SO_4^{2-} -аніони при їх концентраціях (до 200 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 HCO_3^- та NO_3^- -аніонів практично не зменшується, вплив SO_4^{2-} -аніонів залежить від співвідношення концентрації сульфат- та хромат-аніонів у водному середовищі. Наявність SO_4^{2-} -, HCO_3^- та 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 K^+ , Na^+ та Ca^{2+} на сорбційне вилучення Cs^+ та Sr^{2+} з водних середовищ магнітним калійцинковим гексаціанофератом встановлено, що конкурентний вплив зазначених компонентів є більш відчутним при вилученні Sr^{2+} , ніж Cs^+ .

8. На прикладі ^{137}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.

ДОДАТОК А

СКЛАД РЕАЛЬНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Таблиця А.1 – Склад (за макрокомпонентами) низькоактивних РРВ для сорбційного вилучення U(VI)

Показник	Значення
pH	≈8,0
Загальний солевміст, мг/дм ³	1500
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	>450
CO ₃ ²⁻ , мг/дм ³	≈30
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	>250
Ca ²⁺ , мг/дм ³	≈170
Na ⁺ , мг/дм ³	≈240
U _{природ.} , мг/дм ³	≈0,85

Таблиця А.2 – Склад (за макрокомпонентами) природної поверхневої води для сорбційного вилучення ¹³⁷Cs

Показник	Значення
pH	≈7,94
Загальний солевміст, мг/дм ³	376
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	≈19
Cl ⁻ , мг/дм ³	≈10
Ca ²⁺ , мг/дм ³	≈88
Na ⁺ , мг/дм ³	≈21,5
K ⁺	≈8,7
Mg ²⁺	≈14

Таблиця А.3 – Склад (за макрокомпонентами) природної води для сорбційного вилучення Cu(II), Co(II) та Cd(II)

Показник	Зразки вод	
	поверхнева	підземна
pH	7,15	7,10
Мінералізація, мг/дм ³	2227	531
Жорсткість, мг-екв/дм ³	23,6	8,5
Лужність, мг-екв/дм ³	10,0	8,5
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	430	0,5
Cl ⁻ , мг/дм ³	153	27,7
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	182,4	26,4
Na ⁺ , мг/дм ³	49	27,6

Таблиця А.4 – Склад (за макрокомпонентами) природної підземної води для сорбційного вилучення хромат-аніонів у динамічних умовах

Показник	Значення
pH	≈6,1
Загальний солевміст, мг/дм ³	553,4
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	50,4
Cl ⁻ , мг/дм ³	29,1
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	463,6
F ⁻ , мг/дм ³	0,33
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	10,0
Ca ²⁺ , мг/дм ³	94,2
Na ⁺ , мг/дм ³	57,0
K ⁺	1,33
Mg ²⁺	40,8

Таблиця А.5 – Склад (за макрокомпонентами) природних поверхневих вод для сорбційного очищення від фосфат-іонів

Показник	Зразки вод	
	р. Остер, Чернігівська обл.	р. Либідь, м. Київ
рН	8,5	7,9
Загальний солевміст, мг/дм ³	653	880,
Жорсткість, мг-екв/дм ³	9,5	8,9
Лужність, мг-екв/дм ³	10,5	6,4
Сl ⁻ , мг/дм ³	64	163
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	3,9	0,74
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	9,6	91,2
Na ⁺ , мг/дм ³	29	
K ⁺ , мг/дм ³	6,3	
Ca ²⁺ , мг/дм ³	180	170
Mg ²⁺ , мг/дм ³	6,0	4,8

Таблиця А.6 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування ^{137}Cs

Показник	Зразки вод			
	водопровідна	поверхнева		підземна
		№ 1	№ 2	
рН	7,10	7,15	7,20	7,10
Сухий залишок, мг/дм ³	546	2227	3879	531
Жорсткість, мг-екв/дм ³	8,45	23,6	36,0	8,5
Лужність, мг-екв/дм ³	8,1	10,0	8,5	8,5
NO_3^- , мг/дм ³	0,5	430	50	0,5
Cl^- , мг/дм ³	27,7	153	969	27,7
F^- , мг/дм ³	–	0,47	0,35	0,79
SO_4^{2-} , мг/дм ³	28,8	182,4	158,4	26,4
Na^+ , мг/дм ³	34,5	49	122	27,6
Ca^{2+} , мг/дм ³	60	–	–	156

Таблиця А.7 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування Cu(II)

Показник	Зразки вод	
	поверхнева	підземна
рН	7,15	7,10
Сухий залишок, мг/дм ³	2227	531
Жорсткість, мг-екв/дм ³	23,6	8,5
Лужність, мг-екв/дм ³	10,0	8,5
NO_3^- , мг/дм ³	430	0,5
Cl^- , мг/дм ³	153	27,7
SO_4^{2-} , мг/дм ³	182,4	26,4
Na^+ , мг/дм ³	49	27,6

Таблиця А.8 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування фосфат-іонів

Показник	Зразки вод			
	Поверхнева (р. Хомора, Хмельницька обл.)	Підземна (м. Київ)		
		№ 1	№ 2	№ 3
рН	8,3	8,03	7,51	7,94
Сухий залишок, мг/дм ³	590	375	398	376
Жорсткість, мг-екв/дм ³	8,0	5,6	5,3	5,2
Лужність, мг-екв/дм ³	6,4	6,6	6,9	5,9
Сl ⁻ , мг/дм ³	29	2,1	2,8	10,0
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	0,15	0,01	0,02	0,16
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	72	<4	<4	19
Na ⁺ , мг/дм ³	24	29	16,3	21,5
K ⁺ , мг/дм ³	8,4	9	10,1	8,7
Ca ²⁺ , мг/дм ³	130	81	90,2	88
Mg ²⁺ , мг/дм ³	18	18	9,7	14

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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 наноккомпозитами / **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 довілля. – 2016. – № 1. – 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 довілля. – 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.

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.

27. Кобець С.А. Слоистый двойной гидроксид, интеркалированный ГМДТА – комплексообразующий 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. Пузирна** // 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.: тези 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. Пузирна** // 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. **Пузирна 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 радіонукліду 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.