

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

На правах рукопису

**Яцик Богдан Петрович**

УДК 504.062.2:[66.081+546.791]

**ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ  
СЕРЕДОВИЩ СОРБЦІЙНИМИ ТА БАРОМЕМБРАННИМИ  
МЕТОДАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

**Дисертація**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Пшинко Галина Миколаївна,  
доктор хімічних наук,  
старш. наук. співроб.

Київ – 2017

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ВІД ЕКОТОКСИКАНТІВ ТА ЇХ ПОВЕДІНКА В ПРИРОДНИХ УМОВАХ.....	14
1.1 Стан екотоксикантів у водних середовищах.....	14
1.1.1 Стан урану (VI) у водних середовищах.....	14
1.1.2 Стан хрому (VI) та інших важких металів у водних середовищах.....	17
1.2 Методи очищення водних середовищ від екотоксикантів.....	24
1.2.1 Сорбційний метод очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів.....	24
1.2.2 Мембранні методи очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів.....	36
1.2.3 Інші методи очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів металів.....	38
Висновки до розділу 1.....	42
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1 Об'єкти дослідження.....	43
2.1.1 Реагенти, використані в роботі.....	44
2.1.2 Підготовка матеріалів для дослідження процесів сорбції.....	47
2.2 Методи дослідження.....	48
2.2.1 Методика визначення концентрації урану (VI).....	48
2.2.2 Методи визначення концентрацій хрому (VI).....	49
2.2.3 Методи визначення концентрацій міді (II), кобальту (II), нікелю (II), кадмію (II), свинцю (II) та марганцю (II).....	50
2.2.4 Методи визначення концентрацій магнію (II), цинку (II), алюмінію (III), заліза (II) та (III).....	51
2.2.5 Методи дослідження процесів сорбції урану (VI), хрому (VI),	

кобальту (II), міді (II), нікелю (II), кадмію (II), марганцю (II), свинцю (II) та цинку (II) у статичному режимі.....	52
2.2.6 Методика дослідження процесів десорбції хрому (VI) у статичному режимі.....	53
2.2.7 Методика дослідження процесів сорбції-десорбції хрому (VI) у динамічному режимі .....	54
2.2.8 Рентгено-фазовий метод дослідження зразків ШПГ.....	55
2.2.9 Кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків.....	58
2.2.10 Розрахунок розподілу форм знаходження хрому (VI) та інших важких металів у водних розчинах.....	59
2.2.11 Методи ультра- та нанофільтрації для вилучення урану (VI) і хрому (VI).....	59
2.2.12 Оцінка точності та достовірності результатів експериментів .....	62
<b>РОЗДІЛ 3 ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ ТА БАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДАМИ.....</b>	<b>64</b>
3.1 Сорбційне вилучення урану (VI) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ.....	64
3.1.1 Вплив рН водного розчину.....	65
3.1.2 Вплив тривалості сорбції.....	67
3.1.3 Ізотерми сорбції.....	68
3.1.4 Вплив макрокомпонентів вод.....	69
3.1.5 Вплив дози сорбенту.....	70
3.2 Вилучення урану (VI) баромембранними методами.....	71
3.2.1 Вплив рН на ефективність вилучення урану (VI) методом МПУФ... ..	72
3.2.2 Вплив аніонних ПАР – NaДДС та NaДДБС, на очищення водних розчинів, що містять уран (VI), ультрафільтрацією.....	73
3.2.3 Вплив NaДДС та NaДДБС на НФ-процес очищення водних розчинів, що містять уран (VI).....	76
3.2.4 Вплив Тритону X-100 на процес УФ-очищення води від урану (VI).....	80

3.2.5 Закономірності затримування урану (VI) із систем «уран (VI)–НаДДС–Тритон X-100» та «уран (VI)–НаДДБС–Тритон X-100» мембраною УПМ-20.....	81
3.2.6 Нанofільтраційне вилучення урану (VI) із систем «уран (VI)–НаДДС–Тритон X-100» та «уран (VI)–НаДДБС–Тритон X-100».....	83
3.2.7 Вплив аніонного ПР <sub>2530</sub> на процес УФ-очищення води від урану (VI).....	83
3.2.8 Вплив аніонного ПР <sub>2530</sub> на процес НФ-очищення води від урану (VI).....	85
3.2.9 Вплив катіонного ПР <sub>650TR</sub> на процес УФ-очищення води від урану (VI).....	89
Висновки до розділу 3.....	91
<b>РОЗДІЛ 4 ВИЛУЧЕННЯ ХРОМУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ ТА БАРОМЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ.....</b>	<b>92</b>
4.1 Сорбційне вилучення хрому (VI) кальцинованими формами Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ.....	92
4.1.1 Вплив рН водного розчину на сорбцію хрому (VI) .....	93
4.1.2 Ізотерми сорбції хрому (VI) .....	95
4.1.3 Вплив макрокомпонентів води та дози сорбентів на вилучення хрому (VI).....	97
4.1.4 Вплив природи та концентрації реагентів на десорбцію хрому (VI).....	100
4.1.5 Концентрування хрому (VI) з природної води для його спектрофотометричного визначення.....	103
4.2 Вилучення хрому (VI) баромембранними методами.....	105
4.2.1 Вплив ПР <sub>650TR</sub> на УФ-вилучення хрому (VI).....	106
4.2.2 Вплив ПЕІ на УФ-вилучення хрому (VI).....	108
Висновки до розділу 4.....	114
<b>РОЗДІЛ 5 ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>116</b>

5.1 Сорбційне вилучення іонів важких металів (II) карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ.....	116
5.1.1 Вплив рН водного розчину на сорбцію іонів важких металів (II) карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ.....	117
5.1.2 Вплив тривалості сорбції на вилучення іонів важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ.....	122
5.1.3 Кінетика сорбції іонів важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ.....	124
5.1.4 Вплив іонної сили водного розчину на вилучення важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ.....	126
5.1.5 Вплив дози Zn/Al-ШПГ на вилучення іонів важких металів (II).....	128
5.1.6 Вплив рН багатоконпонентного водного розчину на вилучення іонів важких металів (II).....	130
Висновки до розділу 5.....	132
ВИСНОВКИ.....	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	136

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДК	гранично допустима концентрація
ДР	добуток розчинності
ККМ	критична концентрація міцелоутворення
КУНФ	комплексоутворення-нанофільтрація
КУУФ	комплексоутворення-ультрафільтрація
$M_r$	молекулярна маса
МПНФ	міцелярно-підсилена нанофільтрація
МПУФ	міцелярно-підсилена ультрафільтрація
НФ	нанофільтрація
ПАА	поліакриламід
ПАА <sub>1,5</sub>	поліакриламід з $M_r$ 1,5 кДа
ПАА <sub>10</sub>	поліакриламід з $M_r$ 10 кДа
ПАР	поверхнево-активні речовини
АПАР	аніонні поверхнево-активні речовини
ПЕІ	поліетиленімін
ПЕІ <sub>10</sub>	поліетиленімін з $M_r$ 10 кДа
ПЕІ <sub>60</sub>	поліетиленімін з $M_r$ 60 кДа
ПР	праестол
ПР <sub>2530</sub>	праестол з $M_r \sim 14\ 000$ кДа
ПР <sub>650TR</sub>	праестол з $M_r \sim 6\ 000$ кДа
СД	ступінь десорбції
СО	ступінь очищення
СВ	ступінь вилучення
УФ	ультрафільтрація
ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид
Mg/Al-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид магнію та алюмінію
Mg/Fe-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза
Zn/Al-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію

$Zn/Al-CO_3$	карбонатна форма Zn/Al-ШПГ
$Zn/Al-FeCN$	гексаціанофератна форма шаруватого подвійного гідроксиду
НаДДБС	натрійдодецилбензолсульфонат
НаДДС	натрійдодецилсульфат
Тритон X-100	третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю
$a$	вміст хрому (VI) у зразку після десорбції
$a_o$	вихідний вміст хрому (VI) у зразку
$a/a_o$	залишковий вміст хрому (VI) на сорбенті після десорбції
$a_s$	величина адсорбції
$C_o$	вихідна концентрація токсиканту
$C_p$	концентрація токсиканту після сорбції
$K_d$	коефіцієнт розподілу
$K_{оч}$	коефіцієнт очищення
$J_v$	трансмембранний потік
$R$	коефіцієнт затримування
$\varphi$	ступінь відбору пермеату
$\alpha$	масова частка форм металів
$I$	іонна сила розчину
$pH_0$	pH вихідного розчину
$pH_{рівн}$	pH розчину після сорбції
$m_{сорб}$	маса наважки сорбенту
$V_{p-ну}$	об'єм розчину
$t_n$	тривалість контакту зразку з розчином

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Інтенсивна індустріалізація сучасного суспільства спровокувала значне підвищення рівня забруднення водних ресурсів планети різноманітними неорганічними токсикантами, серед яких найбільш екологічно-небезпечними та проблемними для вилучення є радіонукліди та важкі метали. Вказані забруднюючі компоненти через їхню значну розчинність у водному середовищі мають підвищену міграційну здатність та внаслідок радіаційної і хімічної токсичності чинять шкідливий вплив на живі організми, що викликає серйозну екологічну небезпеку для навколишнього середовища.

До сьогодні не існує універсального способу очищення вод, що дозволяє проводити одночасне вилучення екотоксикантів, присутніх як у вигляді катіонів, так і аніонів, тому провідну роль відіграють відомості про стан їх знаходження у гідрооб'єктах біосфери. При цьому наявність компонентів природного та техногенного походження з комплексоутворюючою здатністю, величина рН, а також загальний солевміст водних середовищ значно впливають на ефективність вилучення того чи іншого токсиканту.

У зв'язку з цим розробка та вибір ефективних способів вилучення радіонуклідів та важких металів для запобігання подальшого забруднення водних середовищ і зменшення негативного впливу на функціонування гідроекосистем є актуальним завданням сучасності, що має загальнодержавне стратегічне значення.

Найпоширенішим та досить ефективним, особливо на стадії доочищення до необхідного рівня концентрацій, є сорбційний метод. Серед перспективних сорбційних матеріалів з низькою вартістю провідне місце займають неорганічні шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або гідроталькітоподібні матеріали. Варто зазначити, що важливими перевагами вказаних сорбентів у порівнянні з іншими сорбційно активними шаруватими матеріалами, в першу чергу, є можливість здійснення не тільки катіонообмінних, а й аніонообмінних процесів за рахунок цілеспрямованої зміни їх властивостей, на відміну, наприклад, від природних



алюмосилікатів, які переважно є катіонообмінниками. Це, в свою чергу, дає змогу ефективно застосовувати ШПГ для вилучення з водних середовищ аніонних та катіонних форм радіонуклідів та важких металів.

Перспективними у процесах очищення водних середовищ від радіонуклідів та важких металів є баромембранні методи, зокрема реагентно-підсилені (міцелярно-підсилена ультра- (МПУФ) або нанофільтрація (МПНФ) та поєднання комплексоутворення з ультра- (КУУФ) або нанофільтрацією (КУНФ)), що дозволяють досягати високих ступенів вилучення токсикантів різних класів та форм існування у водному розчині. Однак їхнє широке застосування часто обмежене через відсутність наукового фізико-хімічного підходу до інтенсифікації процесів очищення вод.

Саме тому у даній роботі науково обґрунтовано шляхи вилучення урану (VI) та важких металів із забруднених водних середовищ такими методами, як сорбційний, з використанням різних форм ШПГ, та реагентно-підсиленими баромембранними методами, встановлено ефективність та селективність зазначених способів у процесах очищення вод залежно від стану знаходження токсичних компонентів у водних об'єктах довкілля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України в рамках науково-дослідних робіт за темами: «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U000833, виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець), «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, виконавець).

**Мета** дослідження полягає у науковому обґрунтуванні застосування сорбційного методу з використанням ШППГ, а також реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення урану (VI) та важких металів із забруднених водних середовищ.

Відповідно до загальної мети необхідно було вирішити такі завдання:

– дослідити процес сорбційного вилучення U(VI), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ при використанні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШППГ;

– визначити умови ефективного сорбційного вилучення Cr(VI) з водних середовищ з різним значенням рН та солемісту при застосуванні кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ;

– дослідити процеси десорбції Cr(VI) на кальцинованій формі Zn/Al-ШППГ водними розчинами різних десорбуючих реагентів у статичних і динамічних умовах;

– визначити умови використання та оцінити ефективність методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення U(VI) та Cr(VI) з водних середовищ;

– обґрунтувати вибір типу комплексоутворюючих лігандів та міцелоутворюючих речовин при застосуванні методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення U(VI) та Cr(VI) з водних середовищ.

*Об'єкт дослідження* – процеси сорбційного вилучення U(VI) та Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) з використанням синтетичних матеріалів на основі Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ та реагентно-підсиленого баромембранного очищення водних середовищ від сполук урану (VI) та хрому (VI).

*Предмет дослідження* – неорганічні екотоксиканти – сполуки U(VI) та Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) в модельних водних розчинах, забруднених поверхневих, підземних та шахтних водах з різним солемістом, синтетичні сорбенти на основі Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШППГ.

*Методи дослідження* – спектрофотометричний, атомно-абсорбційний, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП-МС), рентгенографічний, сорбційний метод у статичних та динамічних умовах, математично-статистичний, методи ультра- та нанофільтрації.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше визначено умови сорбційного вилучення U(VI), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ при застосуванні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ. Показано, що вказаний сорбційний матеріал є досить ефективним при вилученні U(VI) у широкому діапазоні pH=3,0÷9,0 з водних середовищ з різним солевмістом. Встановлено, що гексаціанофератна форма Zn/Al-ШПГ є високо селективною для вилучення Cu(II) при її вихідній концентрації у водах більше 300 мкг/дм<sup>3</sup>, що дозволяє досягати значень, які відповідають нормативним показникам питної води.

Запропоновано кальциновані форми Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ для сорбційного вилучення з водних середовищ аніонних сполук Cr(VI). Визначено, що ефективність вказаних сорбентів відносно досліджуваного токсиканту обумовлена їх лужними властивостями. Показано, що суміш гідроксиду та карбонату натрію характеризується високою десорбційною здатністю щодо Cr(VI) з поверхні кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ.

На підставі систематичних досліджень встановлені умови ефективного вилучення з водних середовищ U(VI) та Cr(VI) методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано для сорбційного вилучення U(VI) із стічних шахтних вод уранопереробної промисловості ефективний сорбент – гексаціанофератну форму Zn/Al-ШПГ, що дозволяє вилучати як катіонні, так і аніонні форми екотоксиканту. Запропонований сорбент є перспективним для очищення стічних та природних вод від широкого спектру радіонуклідів та важких металів.

Показано ефективність застосування кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ для вилучення та концентрування Cr(VI) з метою його спектрофотометричного

визначення на рівні, нижчому гранично допустимих концентрацій (ГДК) для питної води.

Встановлено доцільність застосування методів реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації для вилучення з водних середовищ U(VI) та Cr(VI).

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі наукової літератури за темою дослідження, плануванні та проведенні експериментальної роботи, математичній обробці експериментальних даних. Постановка загальної задачі досліджень, трактування отриманих експериментальних результатів, підготовка публікацій та обговорення висновків дисертаційної роботи проводились спільно з науковим керівником – д.х.н. Пшинко Г.М. Дослідження щодо застосування Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ для сорбційного вилучення токсикантів з водних середовищ, планування експериментальної роботи, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів і підготовку матеріалів до друку здійснено спільно з к.х.н. Пузирною Л.М. Синтез Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ і рентгенографічні дослідження зразків сорбентів здійснено разом з к.х.н. Косоруковим О.О. Експерименти з баромембранних процесів вилучення U(VI) та Cr(VI) із водних середовищ виконано разом з к.х.н. Криворучко А.П. і к.х.н. Юрловою Л.Ю. Друковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом зі співавторами.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, які представлені в дисертаційній роботі, доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях: конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2013); ІХ Всеукраїнська конференція по аналітичеській хімії (Донецьк, Україна, 2013); ІХ міжнародна научно-практичеська конференція «Актуальні проблеми екології – 2013» (Гродно, Белоруссія, 2013); ХІІІ Міжнародна студентська научно-практичеська конференція «Хімія і життя» (Новосибірськ, Россія, 2014); VI Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2015).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 14 робіт, у тому числі 9 статей у наукових виданнях, з них 8 – у фахових, та тези 5 доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 162 сторінках друкованого тексту, яка вміщує 48 рисунків, 18 таблиць. Список використаних джерел нараховує 246 найменувань.

# РОЗДІЛ 1

## ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ВІД ЕКОТОКСИКАНТІВ ТА ЇХ ПОВЕДІНКА В ПРИРОДНИХ УМОВАХ

### 1.1 Стан екотоксикантів у водних середовищах

Серед небезпечних екотоксикантів радіонукліди та важкі метали становлять найбільшу загрозу для довкілля. Потрапивши у водне середовище, токсичні компоненти утворюють гідратовані іони, оксигідрати, комплексні неорганічні та органічні сполуки. Природа іонів (знак, величина заряду іону, розмір іонного радіусу), наявність комплексоутворюючих лігандів, загальна мінералізація середовища, рН та температура [1] впливають на існування конкретної форми екотоксикантів. Тому при розробці ефективних методів очищення забруднених водних об'єктів довкілля в першу чергу необхідна інформація про хімічну природу забруднювачів, а також їх концентрацію та форми знаходження у природному середовищі.

#### 1.1.1 Стан урану (VI) у водних середовищах

Уран є одним із найбільш токсичних та проблемних радіонуклідів у зв'язку з наявністю його родовищ, гірничо-збагачувальних і переробних комбінатів, а також інших об'єктів ядерно-енергетичного циклу на території України та, відповідно, аніонних форм його знаходження в довкіллі.

У водному розчині уран утворює іони зі ступенями окиснення +3, +4, +5 та +6. У відповідних умовах можуть відбуватися реакції їх комплексоутворення з будь-якими іонами (окрім  $\text{ClO}_4^-$ ), в т.ч. реакції гідролізу [2–4], а також при певних концентраціях та умовах можливе утворення полімерних іонів [5].

У природних водах уран існує переважно у шестивалентному стані, тобто у вигляді різних комплексів уранілу. Можливі такі форми урану у водних розчинах у залежності від рН: сульфатна – у вигляді легкорозчинного сульфату

уранілу  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ; карбонатні форми – у вигляді легкорозчинних комплексних форм  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , легкорозчинні комплексні гуматні сполуки; гідроксиуранілсилікатні сполуки типу  $(\text{UO}_2\text{OH})(\text{HSiO}_3)$  [6].

Іони  $\text{UO}_2^{2+}$  здатні існувати лише в кислих розчинах (рис. 1.1) [7]. При збільшенні рН водного розчину іони гідролізують, утворюючи моно- та поліядерні комплекси типу  $(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{2m-n}$ . Деякі автори [8] також стверджують, що за відсутності комплексоутворюючих реагентів у діапазоні рН=4,0÷9,0 переважною формою радіоактивного елементу є його полімерний однозарядний комплекс складу  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ .

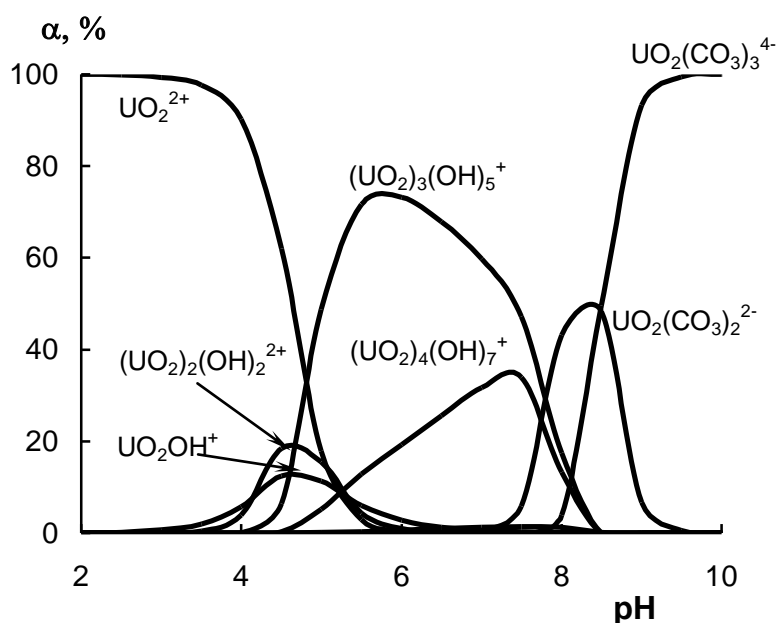


Рисунок 1.1 – Розподіл основних форм U(VI) від рН при концентрації  $\Sigma\text{C}(\text{CO}_3^{2-}) 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> [8]

Для  $\text{UO}_2^{2+}$  характерне також утворення комплексів з лігандами техногенного та природного походження [9], що разом з одночасним протіканням гідролізу збільшує кількість складних форм.

Існують також нітратні комплекси уранілу  $(\text{UO}_2\text{NO}_3^+)$  [10]; комплексні іони утворюються також з цитратом та аніонами інших органічних кислот.

Відомі катіони типу  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_3^{4+}$ , а при високих концентраціях – і аніонні комплекси [5, 10].

Труднощі при вилученні U(VI) з водних середовищ спричинені наявністю значної кількості його аніонних форм, на утворення яких впливає рН водного середовища та присутність лігандів неорганічної природи (карбонатів, фосфатів, фторидів) [11-13]. Так, наявність карбонат-іонів у воді, які викликають вимивання U(VI) з багатьох уранвмісних мінералів [14], зумовлює підвищену рухливість U(VI) у навколишньому середовищі за рахунок утворення у водних середовищах розчинних аніонних форм  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  та  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , найбільш стійких в області  $\text{pH} \approx 7,0 \div 11,0$ .

Досліджено розподіл основних форм U(VI) у водних розчинах при контакті їх з атмосферним повітрям (вплив  $\text{CO}_2$ ), який внаслідок зсуву вуглекислотної рівноваги в водному розчині сприяє появі аніонних карбонатних форм U(VI) [8]. Дані, наведені у роботі, корелюють з [7, 15]. У водному середовищі аніонний дикарбонатуранільний комплекс починає утворюватись вже при  $\text{pH} \approx 6,0$ , а при  $\text{pH} = 7,0$  він є домінуючим [7]. Автори [15] також стверджують, що в діапазоні  $\text{pH} = 7,0 \div 10,0$  переважають негативно заряджені карбонатні комплекси U(VI).

Уран у будь-яких формах є одним з найнебезпечніших радіонуклідів для здоров'я людини як через токсичність, спричинену хімічним та радіаційним факторами, так і міграційну здатність за рахунок високої схильності до комплексоутворення з лігандами природного та техногенного походження [16–18]. Уран здатний до біоаккумуляції, потрапляючи до кровотоку, він залишається в кістках (через схильність утворювати фосфатні комплекси чи солі), спричиняє постійне опромінення скелету [19] та викликає гіпертонію [20].

Тому для гарантії екологічної безпеки максимально допустима концентрація U(VI) у водних середовищах має відповідати вимогам нормативного законодавства [21–23]: у поверхневих водах, як джерелі



централізованого питного водопостачання, не повинна перевищувати 40 мкг/дм<sup>3</sup> [21, 23] (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Нормативні токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу водних середовищ відповідно до [21], [22], [23]

Іон металу	Нормативні показники		
	[21] *, мкг/дм <sup>3</sup>	[22] **, не більше (мг/дм <sup>3</sup> )	[23] **, мг/дм <sup>3</sup>
U***	< 1 (< 40)	-	≤ 1
Cr(VI)	< 4,0	-	-
Cr(III)	< 100	-	-
Cr <sub>заг</sub>	-	0,05	≤ 0,05
Co(II)	< 10	0,1	≤ 0,1
Cu(II)	< 1,0	1,0	≤ 1,0
Cd(II)	< 0,1	0,001	≤ 0,001
Ni(II)	< 20	0,02	≤ 0,02
Zn(II)	< 10	1,0	≤ 1,0
Pb(II)	< 5,0	0,01	≤ 0,01
Mn(II)	< 10	0,05	≤ 0,05

\*Нормативні показники в [21] наведено для I класу якості поверхневих вод.

\*\*У [21], [22] – для водних систем централізованого водопостачання.

\*\*\*Для урану в Бк/дм<sup>3</sup> (в дужках мкг/дм<sup>3</sup>).

#### 1.1.2 Стан хрому (VI) та інших важких металів у водних середовищах

*Хром.* У водних розчинах для хрому характерні два основні стійкі ступені окиснення: хром (III), формами знаходження якого є Cr<sup>3+</sup>, Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>,

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  (у розбавлених розчинах),  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (у концентрованих розчинах) та хром (VI) –  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  [1, 24–26].

Хром (III) існує в природних умовах, належить до біогенних хімічних елементів та є важливим і необхідним для життєдіяльності людини (впливає на метаболізм білків, вуглеводів і ліпідів), та в незначних концентраціях не завдає шкоди живим організмам [27].

У навколишньому середовищі  $\text{Cr}(\text{VI})$ , на відміну від  $\text{Cr}(\text{III})$ , має переважно антропогенне походження: стічні води металургійних (сплави, легуючі добавки), шкіряних, лако-фарбових виробництв та машинобудування (металеві гальванічні покриття). Промислове надходження  $\text{Cr}(\text{VI})$  у стічні води значно перевищує забруднення, викликані такими небезпечними токсикантами, як свинець, ртуть і кадмій.

Для  $\text{Cr}(\text{VI})$  характерний загальнотоксичний, а також канцерогенний вплив (I клас безпеки) на живі організми, особливо на шкірні покриви та дихальну систему [27, 28]. Дихромати небезпечніші, ніж хромати. Токсична дія хрому на людину в усіх випадках призводить до погіршення показників обміну речовин. У зв'язку з цим законодавство України та Європейського Союзу [29–31] обмежує використання токсичних сполук  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

Вилучення  $\text{Cr}(\text{VI})$  ускладнено знаходженням екотоксиканту у природних і стічних водах виключно в складних аніонних кисневмісних формах за рахунок високої спорідненості вказаного іону металу до кисню. Це зумовлює його інертність при утворенні комплексів з іншими лігандами та сприяє його міграційній здатності в екосистемах.

Вміст як  $\text{Cr}(\text{III})$ , так і  $\text{Cr}(\text{VI})$  у джерелах питного водопостачання суворо регламентовано: максимально допустима концентрація  $\text{Cr}(\text{VI})$  у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання, не повинна перевищувати  $4 \text{ мкг/дм}^3$ , а  $\text{Cr}(\text{III})$  –  $100 \text{ мкг/дм}^3$  [21],  $\text{Cr}_{\text{заг}}$  (хрому загального) –  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  [22, 23] (табл. 1.1).

*Кобальт (II)*. У водному розчині існує у двох ступенях окиснення +2 та +3 [1]. У водах, насичених киснем, двовалентний кобальт швидко

перетворюється на тривалентний. Найбільш стійким у простих сполуках є  $\text{Co}^{2+}$ , у комплексних –  $\text{Co}^{3+}$  [1]. Сполуки  $\text{Co}^{3+}$  менш стійкі в водних розчинах. Радіоактивний  $^{60}\text{Co}$  має ступінь окиснення +2.

У водних середовищах до  $\text{pH}=9,0$  кобальт існує у вигляді  $\text{Co}^{2+}$ . Сполуки  $\text{Co(II)}$  в умовах природних вод схильні в незначній мірі до гідролізу [32].

Дані про розподіл  $\text{Co(II)}$  між співіснуючими його формами в поверхневих водах показують, що за відсутності органічних лігандів переважна частина металу зв'язується в комплекси з карбонат-аніонами [33]. При наявності органічних лігандів більше половини зв'язаного кобальту знаходиться у вигляді цитратних та фульватних комплексів, але значна частина металу представлена гідрокарбонатними і карбонатними комплексами [6].

Сполуки кобальту потрапляють у водні середовища внаслідок діяльності металургійних, металообробних, нафтопереробних та інших хімічних виробництв, медичних закладів та організацій, де використовується  $^{60}\text{Co}$ , як  $\gamma$ -випромінювач, та при роботі АЕС, де він утворюється у результаті вторинного опромінення матеріалів охолоджуючих контурів [34] та ін.

Кобальт – біологічно активний метал, який завжди міститься в організмі тварин та рослин (входить до складу вітаміну  $\text{B}_{12}$ , покращує біосинтез та підвищує вміст білкового азоту в рослинах [1, 35], сприяє активності різних ферментів), проте збільшення концентрації сполук кобальту є небезпечним (викликає контактний дерматит, астму, а в деяких випадках сприяє появі раку легенів) [35, 36].

Максимально допустима концентрація  $\text{Co(II)}$  у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати  $10 \text{ мкг/дм}^3$  [21]; інші нормативні показники для  $\text{Co(II)}$  наведено в табл. 1.1.

*Мідь (II)*. Для природних водних середовищ переважно притаманні сполуки міді зі ступенем окиснення +2. У поверхневих прісних водах мідь (I) практично не виявлено внаслідок утворення важкорозчинних у воді її сполук. Сполуки міді (+3) у водних розчинах нестійкі [1].

Важливими чинниками, що визначають стан міді в природних водах, є процеси гідролізу та комплексоутворення. У результаті гідролізу для природних вод найбільш характерні  $[\text{CuOH}]^+$  та  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [1, 37, 38].

Для  $\text{Cu}(\text{II})$  за рахунок наявності координаційних чисел 4, 5, 6 характерна підвищена здатність до комплексоутворення з багатьма органічними лігандами; зокрема авторами [1, 39–41] досліджено гуматні та фульватні комплекси  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Стічні та шахтні води хімічних підприємств [42], сільськогосподарські стоки (особливо при інтенсивному розвитку виноградарства) [1] сприяють забрудненню водних середовищ сполуками міді.

Мідь відіграє важливу роль у фізіології людини [43], оскільки є невід'ємною складовою багатьох ферментів та впливає на ліпідний обмін людського організму, а у рослин – на фотосинтез і засвоєння азоту [1]. При надлишку даного металу можливе його накопичення в печінці, що викликає інтоксикацію організму. Максимально допустиме добове надходження міді в організм становить 50 мкг/кг [44, 45].

Максимально допустима концентрація  $\text{Cu}(\text{II})$  у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання, не повинна перевищувати 1 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для  $\text{Cu}(\text{II})$  наведено в табл. 1.1.

*Кадмій (II).* У водних розчинах для кадмію характерний ступінь окиснення +2 [1, 46]. Стан кадмію (II) у природних водах досить детально розглянуто в роботі [47]. При  $\text{pH} < 7,0$  в окиснювальних умовах значна частина кадмію (II) знаходиться у вигляді  $\text{Cd}^{2+}$ . Моноядерні продукти гідролізу кадмію з'являються при  $\text{pH} \geq 8,0$ . У природних водних середовищах  $\text{Cd}(\text{II})$  існує переважно у вигляді  $[\text{CdOH}]^+$  [1].

Іони кадмію (II) утворюють досить стійкі комплекси з сполуками, що містять донорні N- та S-атоми [48], однак комплексоутворення для  $\text{Cd}(\text{II})$  менш характерне, ніж для багатьох інших важких металів.

Процеси вилуговування з поліметалічних та мідних руд, виробництво акумуляторів та промислова діяльність [1, 49] сприяють потраплянню сполук кадмію у водні середовища.

Сполуки кадмію, незалежно від їх агрегатного стану, надзвичайно токсичні (аналогічно сполукам ртуті та миш'яку) [1]. Менш розчинні сполуки вказаного токсиканту вражають дихальні шляхи [50] та кишково-шлунковий тракт, а більш розчинні – після всмоктування в кров – викликають дегенеративні зміни в нервовій системі, печінці, нирках та порушують фосфорно-кальцієвий обмін (Cd(II) здатен викривляти вторинну структуру пептиду за рахунок реакції з сульфгідрильними (-SH) групами та заміщувати кальцій (II), який приймає участь у зв'язуванні молекул пептидів [51]).

Максимально допустима концентрація Cd(II) у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для Cd(II) наведено в табл. 1.1.

*Нікель (II).* У водному розчині сполуки нікелю мають ступінь окиснення +2 [46]. Стан Ni(II) у природних водах вивчено недостатньо. Значний гідроліз Ni(II) можливий лише при pH > 9,0, оскільки іони Ni<sup>2+</sup> у водних розчинах підлягають гідролізу менше, ніж катіони інших металів [52].

Нікельвмісні гірські породи, сульфідні родовища та стічні води промислових підприємств, що використовують у своїй роботі сполуки нікелю, спалювання палива [1, 53] викликають забруднення водних середовищ сполуками нікелю.

Сполуки Ni(II) є одними з важливих поживних речовин для людини, проте в надмірних кількостях належать до канцерогенних, оскільки змінюють синтез генетичного продукту підвищенням метилуванням ДНК [54–56] та порушують інші клітинні компоненти, а також імунну функцію. Нікель спричиняє виникнення респіраторних захворювань та контактного дерматиту [57].

Максимально допустима концентрація Ni(II) у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 20 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для Ni(II) наведено в табл. 1.1.

*Цинк (II).* Для цинку у водних розчинах характерний постійний ступінь окиснення +2 [46]. Гідроліз Zn(II) розглянуто детально у роботі [52]. Для умов

поверхневих прісних вод характерний моноядерний гідроліз Zn(II). У результаті гідролізу поліядерні гідросокомплекси цинку  $[Zn_2OH]^{3+}$  та  $[Zn_2(OH)_6]^{2-}$  складають незначну долю (~2%) навіть при його концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> [1]. Значення рН початку осадження гідроксиду цинку ~ 6,0, а рН повного осадження  $Zn(OH)_2$  ~ 8,0 [52].

Стічні води підприємств з виробництва цинку [57], корозія виробів, що містять цинк, процеси руйнування та розчинення гірських порід та мінералів (сфалериту), сульфідних комплексних та залізних руд [1] викликають забруднення водних середовищ сполуками цинку.

Цинк – один з найнеобхідніших елементів для існування живих організмів, оскільки входить до складу великої кількості макромолекул, гормонів, ензимів та ферментів [1]. Однак підвищений рівень цинку викликає анемію [58].

Максимально допустима концентрація Zn(II) у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 10 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для Zn(II) наведено в табл. 1.1.

*Свинець (II)*. У природних водних середовищах для свинцю ступінь окиснення характерний +2 [46], а +4 нестійкий через високу здатність до гідролізу та окисні властивості [1].

Свинець (II) реагує з основними макрокомпонентами природних вод, утворюючи важкорозчинні сполуки (карбонат ( $PbCO_3$ ), гідроксокарбонат (гідроцерусит –  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ), сульфат, сульфід (галеніт  $PbS$ ), гідроксид ( $Pb(OH)_2$ )), від яких залежить концентрація свинцю в водних розчинах, проте навіть незначне зменшення рН середовища збільшує розчинність сполук Pb(II) [1].

Авторами [52, 59] досліджено гідроліз Pb(II) у водних розчинах. При  $pH \leq 6,0$  основною формою в розчині є гідратовані іони Pb(II). Значний ступінь гідролізу свинцю (II) спостерігається уже при  $pH > 4,0$ . При більш високих рН середовища домінуючими є гідролізні форми Pb(II). Основною гідроксоформою для поверхневих прісних вод є  $[PbOH]^+$  [1].

Розчинення свинцевовмісних мінералів, стічні води металургійних підприємств та інших хімічних виробництв, застосування алкілсвинцевих антидетонаційних добавок до палива, спалювання вугілля [1, 60] викликають забруднення водних середовищ сполуками Pb(II).

Свинець належить до числа найтоксичніших важких металів [61, 62]. Довготривале споживання вод навіть з низьким вмістом вказаного екотоксиканту викликає гостре отруєння організму [1]. Найбільшу загрозу для живих організмів становлять паро-газові та аерозольні форми свинцю [62]. Токсикологічний вплив свинцю проявляється розвитком патоморфологічних змін різних органів, особливо системи кровообігу.

Максимально допустима концентрація Pb(II) у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 5,0 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для Pb(II) наведено в табл. 1.1.

*Марганець (II)*. Марганець переважно знаходиться в ступені окиснення +2 (розчинна частина) та +4 (у суспензії) [46, 63, 64]. Ступінь окиснення марганцю залежить головним чином від окисно-відновного потенціалу середовища та концентрації водневих іонів [1].

При величинах рН поверхневих прісних вод за відсутності органічних комплексоутворюючих лігандів значна частина розчинного марганцю представлена у вигляді вільних іонів Mn<sup>2+</sup> [1]. Найбільша кількість зв'язаного марганцю знаходиться у вигляді карбонатних та гідрокарбонатних комплексів.

Значні кількості марганцю потрапляють у водні середовища у результаті викидів стічних і шахтних вод підприємств хімічної промисловості, а також при його видобутку з руд [1, 63].

Марганець, як життєво необхідний для організму мікроелемент, бере активну участь у біологічних процесах, що відбуваються в ньому [1]. В організм марганець потрапляє через дихальні шляхи, у меншій мірі — через травний канал та шкіру. Марганець досить токсичний, оскільки може викликати неврологічні порушення [65, 66].

Максимально допустима концентрація Mn(II) у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 10 мкг/дм<sup>3</sup> [21]; інші нормативні показники для Mn(II) наведено в табл. 1.1.

## 1.2 Методи очищення водних середовищ від екотоксикантів

### 1.2.1 Сорбційний метод очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів

Сорбційний метод є поширеним та ефективним, особливо на стадії доочищення водних середовищ від різних екотоксикантів до заданого рівня концентрацій. Даний процес є гнучким у технологічному проектуванні обладнання та його експлуатації. Крім того, для сорбційних матеріалів здебільшого існує можливість їх регенерації шляхом відповідного десорбційного процесу.

Ефективність та селективність вилучення екотоксикантів залежить від природи матриці сорбенту та його функціональних груп, а також стану екотоксикантів та наявності неорганічних і органічних компонентів у водному середовищі [67].

Для вилучення екотоксикантів з водних середовищ широко застосовують різні сорбційні матеріали, в т.ч. природні та синтетичні сорбенти органічного та неорганічного типу.

При отриманні сорбційних матеріалів з необхідними функціональними властивостями використовують різні підходи: синтез принципово нових матеріалів, модифікування існуючих природних або синтетичних неорганічних та органічних матеріалів шляхом уведення до матриці сорбенту комплексоутворюючих груп, отримання селективних тонкошарових, композиційних та гібридних матеріалів на основі наявних та дешевих природних і технологічних продуктів [68].



Детальний аналіз сорбційних матеріалів для вилучення радіонуклідів, хрому (VI) та інших токсичних металів з водних середовищ зроблено в роботах [28, 68–71]. Авторами розглянуто можливі шляхи синтезу та проведено порівняння сорбційних властивостей різних матеріалів залежно від їх хімічної природи та умов вилучення токсикантів.

Економічно обґрунтованим є використання природних сорбентів для очищення значних об'ємів водних середовищ від екоотоксикантів. Головною перевагою вказаних сорбційних матеріалів є їх низька вартість та наявність доступних джерел місцевої мінеральної сировини.

Відомо [72, 73], що найбільш широкого застосування серед природних сорбентів для вилучення радіонуклідів та інших токсичних металів набули алюмосилікати двомірної структури – глинисті мінерали (монтморилоніт (або бентоніт) [74–77], каолініт [74], вермикуліт [78], сапоніт [79] і ін.) та алюмосилікати тримірної структури – цеоліти [80, 81] та ін.

Дослідження [79, 82, 83] показали, що рН водного середовища суттєво впливає на вилучення U(VI) природними сорбентами: у кислій та лужній областях спостерігається різке зниження сорбції, оскільки при низьких значеннях рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні часток мінералів практично повністю відсутня. Ефективна сорбція U(VI) на монтморилоніті, гідрослюді, каолініті (Глуховецьке родовище), сапоніті (Ташкинське родовище) цеоліті [84, 85] спостерігається при  $\text{pH}=4,0\div 6,0$ , що відповідає сорбції лише катіонних форм U(VI).

Авторами [84] представлено результати дослідження сорбції U(VI) на клиноптилоліті. Показано, що максимальне очищення водних розчинів (за відсутності  $\text{CO}_2$ ) від U(VI) досягається при  $\text{pH}=6,0$ , тобто відбувається вилучення лише позитивно заряджених форм U(VI).

Досліджено сорбцію U(VI) на сапоніті [79]. Встановлено, що величини сорбції вказаного токсиканту, як і на інших природних мінералах, у кислій та лужній областях водного середовища значно зменшуються.

У роботі [86] зроблено оцінку можливості застосування Na-форми монтморилоніту, що може бути використана в якості природного бар'єру для накопичення екотоксикантів з метою запобігання забруднення ґрунтових вод, для сорбції Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb та Zn в залежності від рН та в присутності лігандів, що утворюють комплекси різної стабільності з цими іонами токсичних металів. Встановлено, що сорбційна здатність вказаного природного мінералу зростає в ряду:  $Pb(II) = Cd(II) < Cu(II) < Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III)$ . Спостерігається зниження величин сорбції для Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb та Zn зі зменшенням рН за рахунок більш сильного протонування алюмінільних та силанільних груп, що є активними сорбційними центрами на поверхні Na-монтморилоніту, що обмежує їх доступність для вилучення іонів токсичних металів. Показано, що механізм катіонного обміну та реакції комплексоутворення на поверхні мінералу визначають ефективність вилучення Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb та Zn вказаним сорбентом.

Авторами [87] проведено моделювання процесів сорбції Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV) та Th(IV), Np(V), U(VI) на монтморилоніті за механізмом катіонного обміну.

Сорбенти на основі природних матеріалів не завжди дозволяють досягати необхідних ступенів очищення водних середовищ від екотоксикантів, особливо при наявності їх аніонних форм, та мають ряд недоліків, зокрема недостатньо високу селективність, складність їх використання в динамічних умовах. У зв'язку з цим, для підвищення сорбційної здатності природних мінералів застосовують їх додаткове модифікування шляхом функціоналізації поверхні органічними та неорганічними реагентами, водорозчинними полімерами, термообробкою та ін.

Ряд публікацій [88–90] присвячено дослідженню сорбційних властивостей монтморилоніту, модифікованого поліетиленіміном (ПЕІ), для вилучення U(VI) та іонів токсичних металів. Встановлено, що величини сорбції U(VI) на природній формі монтморилоніту істотно нижчі, ніж на модифікованій ПЕІ, де ізотерма при низьких його концентраціях практично

прямолінійна і ступінь сорбції U(VI) становить понад 97% (залежно від вмісту урану) при рН=5,5 [88]. Однак наявність карбонат-іонів зменшує величини сорбції U(VI) монтморилонітом, модифікованим ПЕІ. Тому для ефективного вилучення радіонукліду автори пропонують проводити попереднє підкислення забруднених водних середовищ.

Оцінено можливість застосування монтморилоніту, модифікованого ПЕІ, для вилучення іонів токсичних металів із слабомінералізованих водних розчинів [90]. Встановлено, що модифікований глинистий мінерал дозволяє збільшити ступінь вилучення іонів токсичних металів з водних середовищ при рН>3,0 на 15–20 % (у випадку міді (II) до 45 %) у порівнянні з природною формою монтморилоніту. Адсорбційна здатність модифікованого монтморилоніту по відношенню до іонів двохвалентних металів зростає в ряду: Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) ≥ Zn(II) > Co(II) ≥ Cd(II), що практично співпадає з рядом стійкості комплексів  $ML_2$  (де М – іон металу, L – елементарна ланка ПЕІ) за винятком Pb(II). Для Pb(II) за рахунок більшого розміру атома характерне утворення як комплекси складу  $ML_2$ , так і  $M_2L_3$ .

Авторами [91] досліджено вилучення Pb(II) та Cd(II) бентонітом, модифікованим цистеїном. Показано, що сорбція цих іонів токсичних металів при рН=2,0÷6,0 відбувається за рахунок катіонного обміну на поверхні бентоніту та комплексоутворення Pb(II) та Cd(II) з тільними групами цистеїну. Ефективне вилучення досліджуваних екоотоксикантів досягається при рН=4,0.

У роботі [92] запропоновано вилучення U(VI) з водних розчинів при рН=2,0–7,0 каоліном, модифікованим шляхом кальцинації з подальшою кислотною активацією. Сорбційна здатність обробленого таким чином каоліну підвищується зі зростанням рН. Автори показали, що в досліджуваному діапазоні рН відбувається вилучення виключно катіонних форм U(VI) у вигляді ураніл-іону та продуктів його гідролізу.

Отримано та досліджено сорбент на основі термічно активованого (100–500 °С) бентоніту для поглинання U(VI) у діапазоні рН=2,0–9,0, де для матеріалу притаманна хімічна стійкість [93]. Показано, що найбільш ефективно

вилучення U(VI) з водних розчинів спостерігається при  $\text{pH}=3,0\text{--}4,0$ . Це свідчить про високу сорбційну спорідненість термічно активованого бентоніту лише до  $\text{UO}_2^{2+}$ , що є переважаючою катіонною формою U(VI) у вказаній області  $\text{pH}$ .

Досліджено модифікування не тільки глинистих мінералів, але й цеолітів з метою вилучення радіонуклідів та іонів токсичних металів з водних середовищ, зокрема вивчено [94] структуру та сорбційні властивості модифікованих поліакриламідоксимом бентоніту та цеоліту відносно катіонної форми U(VI)– $\text{UO}_2^{2+}$  та Pb(II).

Розроблено сорбент на основі цеоліту (клинотиллоліту), модифікованого гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА), для поглинання аніонів Cr(VI) та інших оксианіонів [95]. Встановлено, що ефективність вилучення Cr(VI) суттєво підвищується при застосуванні модифікованого мінералу в порівнянні з немодифікованим, на якому сорбція сполук токсиканту практично не відбувається.

У продовження пошуку ефективних сорбентів авторами [96] отримано сорбенти на основі клинотиллоліту та каолініту, модифіковані ГДТМА різних аніонних форм ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) та досліджено вилучення сполук Cr(VI) вказаними сорбційними матеріалами. Показано, що сорбція Cr(VI) залежить від типу аніону ГДТМА. Найвищі показники вилучення сполук Cr(VI) отримано на клинотиллоліті, модифікованому  $\text{HSO}_4^-$ -формою ГДТМА. Однак кількість доступних активних сорбційних центрів модифікованого цеоліту обмежена, оскільки молекули ГДТМА знаходяться лише на зовнішній поверхні досліджуваного сорбенту внаслідок їх занадто великих розмірів, що унеможлиблює розміщення органічного реагенту – комплексона, при модифікуванні у внутрішніх шарах мінералу.

До нових та перспективних органічних природних сорбентів належать біосорбенти, що характеризуються високою ефективністю вилучення радіонуклідів і іонів інших токсичних металів та низькою вартістю. Основними типами сорбційних біоматеріалів є: нежива біомаса (кора, лігнін, креветки,

панцирі крабів і ін.); біомаса водоростей та мікробна біомаса (бактерії, гриби, дріжджі) [69].

У роботі [97] досліджено можливість вилучення U(VI) з водних розчинів біосорбентом на основі бактерій *Bacillus licheniformis*. Максимальна сорбційна здатність вказаного біосорбенту щодо U(VI) досягається при рН=4,5–5,0, де відбувається вилучення виключно катіонних форм U(VI) у вигляді ураніл-іону та гідроксоформ, та оптимальній температурі 25–45 °С.

Запропоновано [98] вилучення Cr(VI) з водних розчинів грибами *Rhizopus nigricans* та їх модифікованими різними хімічними реагентами формами. Встановлено, що максимальне підвищення сорбційної ємності відносно Cr(VI) спостерігається при модифікуванні біомаси амінопропілтриметоксисиланом (212 мг/г) у порівнянні з немодифікованим біосорбентом (119 мг/г) при рН=2,0 та тривалості контакту  $\approx$  8 год.

Досліджено біосорбент на основі луски риби *Catla catla* для вилучення Cr(VI) з водних розчинів [99]. Показано, що зі збільшенням величини рН сорбція Cr(VI) на цьому біоматеріалі різко зменшується. Максимальні величини сорбції Cr(VI) з водних розчинів досягаються при рН=1,0 при тривалості контакту  $\approx$  3 год.

Авторами [100] вивчено біосорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  на висушених морських зелених водоростях *Chaetomorpha linum*. При оптимальній дозі біосорбенту (20 г/дм<sup>3</sup>) та рН=5,0 вихідного розчину досягаються максимальні значення поглинання Cu(II) та Zn(II), що становлять 1,46 та 1,97 ммоль/г, відповідно.

Однак відокремлення біосорбентів від водної фази після сорбції ускладнюється утворенням значної кількості шламів, що потребують подальшої утилізації. Крім того, нестабільність процесів біосорбції (чутливість до рН та температури водного середовища, концентрації катіонів, неорганічних та органічних комплексоутворюючих лігандів, присутніх у воді) та утруднене отримання необхідної кількості біомаси заважають промислового впровадженню біосорбентів у технології водоочищення.

В останні 10–15 років активізувались роботи по дослідженню застосування синтетичних сорбентів, переважно неорганічних, з механічною, хімічною та радіаційною стійкістю для вилучення радіонуклідів та інших токсичних металів.

Для селективного вилучення U(VI) та інших радіонуклідів з водних розчинів застосовують фосфати титану та цирконію – іонообмінники аморфної та кристалічної структури [101]. Ефективне вилучення U(VI) з розчинів спостерігається лише в діапазоні  $\text{pH}=3,0\div 5,0$ , тобто в області існування тільки катіонних форм досліджуваного радіонукліду. Крім того, в присутності нітратів лужних та лужноземельних елементів коефіцієнти розподілу U(VI) суттєво зменшуються.

Високу селективність до U(VI) виявляють аморфні сферично гранульовані фосфати титану, фосфатосилікати титану та титаносилікати, що можуть бути використані в іонообмінних колонках, завдяки оптимальним розмірам зерен [102, 103]. Для фосфатів титану коефіцієнт розподілу вказаного екотоксиканту становить 656–4732 мл/г; для фосфатосилікатів титану – 488–8175 мл/г; для титаносилікатів – 697–4152 мл/г при  $\text{pH}\approx 5,3$ , де U(VI) існує лише у вигляді позитивно заряджених форм.

Для очищення водних середовищ від U(VI) розроблено сорбент на основі нанопористого оксофосфату цирконію –  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [104]. Такий сорбент показав високу сорбційну здатність по відношенню до дослідженого радіонукліду при  $\text{pH}=4,0\text{--}7,0$ . Однак встановлено, що сорбційна рівновага досягається лише через 48 год, а вилучення U(VI) з водних розчинів у середовищі атмосферного повітря (у відкритих системах, що містить  $\text{CO}_2$ ) суттєво зменшується при  $\text{pH}\geq 7,0$  внаслідок утворення розчинних аніонних карбонатних комплексів радіонукліду.

Запропоновано титанати калію ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) та натрію ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), а також відповідні їх кислотні форми ( $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  та  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) для вилучення Cu(II), Co(II) та Ni(II) [105]. Найвищі показники вилучення іонів токсичних металів досягаються на сорбенті на основі  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Для вказаних матеріалів вилучення

іонів зменшується в ряду  $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ , що пов'язано дифузійною здатністю даних металів.

Ефективним для вилучення  $\text{U(VI)}$  та інших токсичних металів є використання іонообмінних синтетичних смол [106], що забезпечують високі показники очищення, та мають підвищені сорбційні характеристики. Однак іонообмінні синтетичні смоли практично не поглинають колоїдні форми радіонуклідів та мають високу вартість в порівнянні з іншими сорбційними матеріалами.

Авторами [107] вивчено сорбційну здатність іонообмінних синтетичних смол марки Amberlite XAD-2, обробленої Cyanex272, по відношенню до  $\text{U(VI)}$  в залежності від концентрації радіонукліду, кислотності середовища та часу вилучення. Максимальне вилучення  $\text{U(VI)}$  (99,7 %) відбувається при концентрації  $\text{HNO}_3$  у водному розчині  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

У роботі [108] показано, що при використанні іонообмінних синтетичних смол для очищення водних середовищ від ди- та трикарбонатуранільних комплексів  $\text{U(VI)}$  вміст радіонукліду в очищеній воді не перевищує  $1 \text{ мкг/дм}^3$ , що значно нижче ГДК ( $40 \text{ мкг/дм}^3$ ).

Розглянуто [109] можливість застосування катіонообмінної смоли Dowex HCR S/S для вилучення  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Zn(II)}$  з водних розчинів. Максимальне поглинання  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Zn(II)}$  спостерігається при  $\text{pH}=4,0$  та  $6,0$ . При більш високих значеннях  $\text{pH}$  внаслідок процесів гідролізу відбувається осадження іонів токсичних металів на поверхні матеріалу. Сорбційна рівновага на вказаному сорбенті досягається для  $\text{Ni(II)}$  через 90 хв, для  $\text{Zn(II)}$  – 120 хв.

Досліджено комерційний катіоніт Amberlite IRN-77 для вилучення  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cr(III)}$  з модельної стічної води [110]. Встановлено, що сорбційні властивості матеріалу відносно  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cr(III)}$  суттєво залежать від наявності у водному розчині конкуруючих катіонів. Показано, що при введенні  $\text{Cr(III)}$  в систему «водний розчин-сорбент», тривалентний катіон десорбує попередньо вилучені  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  з поверхні матеріалу. Вказаний фактор

конкурентної сорбції слід враховувати для гарантії оптимальної роботи катіоніту Amberlite IRN-77.

Варто зазначити, що застосування іонообмінних матеріалів потребує їх регенерації, що може призвести до зменшення обмінної ємності та вторинного забруднення навколишнього середовища.

До однієї з поширених груп аніонних неорганічних сорбентів належить клас шаруватих подвійних гідроксидів, або гідроталькітоподібних матеріалів (синтетичних аніонообмінних глин). Це сполуки наступного складу:  $[(\text{Me}^{\text{II}})_{1-x}(\text{Me}^{\text{III}})_x(\text{OH})_2]^{y+} \cdot [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ , де  $\text{Me}^{\text{II}}$  та  $\text{Me}^{\text{III}}$  – катіони в ступенях окиснення +2 та +3, відповідно,  $\text{A}^{n-}$  – практично будь-який аніон (органічний або неорганічний),  $n$  – валентність аніона,  $x$  – стехіометричний коефіцієнт, що означає мольне співвідношення  $[\text{Me}^{\text{II}}]/[\text{Me}^{\text{III}}]$  (рис. 1.2) [111–114].

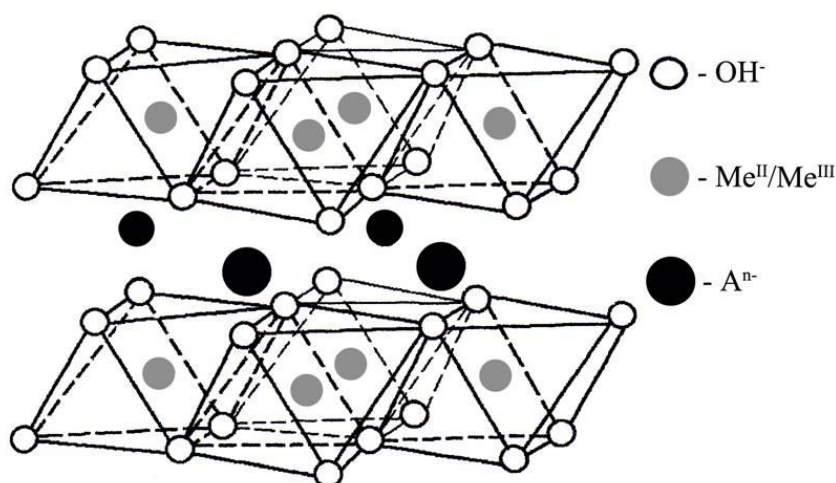


Рисунок 1.2 – Просторове схематичне зображення структури ШПГ з октаедричною кристалічною ґраткою [114], де  $\text{Me}^{\text{II}}$  та  $\text{Me}^{\text{III}}$  – катіони в ступенях окиснення +2 та +3, відповідно,  $\text{A}^{n-}$  – практично будь-який аніон або аніонний комплекс.

Зазначені неорганічні сорбційні матеріали, на відміну від природних та органічних іонообмінників, більш хімічно та радіаційно стійкі, до того ж мають невисоку вартість [111]. Можливість відносно легко контролювати при синтезі рівномірний розподіл катіонів у бруситоподібних шарах та аніонів у



міжшаровому просторі сприяє цілеспрямованому варіюванню концентрації реакційних центрів у матриці сорбенту для підвищення селективності ШПГ.

Термообробка (кальцинація) шаруватих сорбентів при 350–500 °С викликає утворення однорідної суміші подвійних оксидів та підвищує їх сорбційну ємність за рахунок збільшення кількості активних основних центрів. При сорбції аніонів з водного розчину відбувається регенерація термообробленої структури ШПГ.

Перспективними серед ШПГ є їх гібридні органонеорганічні типи, що містять у міжшаровому просторі комплексоутворюючі аніони, які міцно зв'язують іони токсичних металів у комплексні сполуки.

Авторами [115] для сорбції катіонних форм U(VI) запропоновано Mg/Al- та Zn/Al-ШПГ, що містять у міжшаровому просторі карбонат-аніони. Показано, що значні кількості хлоридів та сульфатів (15-50 г/дм<sup>3</sup>) практично не впливають на ступінь очищення води від U(VI) такими сорбентами, однак гідрокарбонати суттєво знижують вилучення U(VI).

Досліджено сорбцію U(VI) та іонів інших токсичних металів на Mg/Al- та Mg/Nd-ШПГ з різними аніонами в міжшаровому просторі (ЕДТА, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) [116, 117]. Встановлено, що у водному розчині в присутності CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> при концентрації (1·10<sup>-3</sup> ÷ 5·10<sup>-2</sup>) моль/дм<sup>3</sup> карбонатні форми сорбентів практично не ефективні для вилучення U(VI). Для сорбента Mg/Al-ЕДТА коефіцієнти розподілу  $K_d$  для U(VI) складають 100–120 см<sup>3</sup>/г.

У роботі [118] описано вилучення Cr(VI) кальцинованими при 450 °С Mg/Al-, Ni/Al-, Zn/Cr-ШПГ. Показано, що сорбція Cr(VI) краще відбувається на кальцинованих формах ШПГ за рахунок регідратації їх структури у порівнянні з їх вихідними некальцинованими формами. Природа та мольне співвідношення [Me<sup>II</sup>]/[Me<sup>III</sup>] впливають на поглинання вказаного токсиканту ШПГ.

Вивчено [119] сорбцію Cr(VI) з водних розчинів на кальцинованій при 500 °С формі Mg/Al-ШПГ. Автори стверджують, що поглинання аніонів Cr(VI) відбувається у результаті іонного обміну за рахунок відновлення первинної структури термічнообробленого сорбенту. Встановлено, що сорбційне

вилучення вказаного іону токсичного металу зі збільшенням значення  $\text{pH} > 6,0$  зменшується, що зумовлено підвищенням концентрації конкуруючих  $\text{OH}^-$ -іонів. Максимальна сорбційна ємність кальцинованого  $\text{Mg}/\text{Al}$ -ШПГ становить  $120 \text{ мг/г}$  при  $\text{pH} = 6,0$ .

Розглянуто [120] можливість застосування карбонатної некальцинованої та кальцинованої при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  форм  $\text{Mg}/\text{Al}$ -ШПГ для вилучення  $\text{Cr}(\text{VI})$  з промислових стічних вод в 2–4 цикли при дозі сорбенту  $2\text{--}5 \text{ г/дм}^3$ . Показано, що термоброблена форма  $\text{Mg}/\text{Al}$ -ШПГ є більш ефективною для очищення водних розчинів від токсиканту в порівнянні з карбонатною: максимальна сорбційна здатність при дозі сорбентів  $2 \text{ г/дм}^3$  складає  $16,3 \text{ мг/г}$  та  $128 \text{ мг/г}$ , відповідно. Це обумовлено тим, що іонний обмін хромат-аніонів на карбонат-аніони у міжшаровому просторі  $\text{Mg}/\text{Al}$ -ШПГ ускладнений за рахунок міцної електростатичної взаємодії останніх з бруситоподібними шарами сорбенту.

Ефективними для концентрування біхромат-аніонів з кислих водних розчинів ( $\text{pH} = 3,0$ ) є  $\text{Mg}/\text{Al}$ -,  $\text{Ni}/\text{Al}$ -,  $\text{Co}/\text{Al}$ -,  $\text{Li}/\text{Al}$ -форми ШПГ [121]. Показано, що сорбція  $\text{Cr}(\text{VI})$  на вказаних матеріалах відбувається в результаті іонного обміну в кислому середовищі, де домінуючою формою  $\text{Cr}(\text{VI})$  є  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -аніони.

Запропоновано ШПГ, функціоналізовані аніонами нітрilotриоцтової [122], етилендіамінтетраоцтової (ЕДТА) [123–125], диетилентриамінпентаоцтової (ДТПА) та мезо-2,3-дитіобурштинової [126], а також гумінових кислот [127, 128] та лігнін сульфонату [129] для вилучення  $\text{U}(\text{VI})$  та інших токсичних металів з водних середовищ. Автори [130] стверджують, що очищення водних розчинів від  $\text{U}(\text{VI})$  за допомогою магнітного  $\text{Mg}/\text{Al}$ -ШПГ, інтеркальованого цитрат-іонами, пов'язане переважно з утворенням метал-цитратних комплексів у міжшаровому просторі такого сорбційного матеріалу. Показано, що максимальне вилучення  $\text{U}(\text{VI})$  з водних розчинів вказаним ШПГ відбувається при  $\text{pH} = 6,0$  та становить  $180 \text{ мг/г}$  при вихідній концентрації  $200 \text{ мг/дм}^3$  і дозі сорбенту  $0,05 \text{ г}$ . При подальшому збільшенні величини  $\text{pH}$  сорбція  $\text{U}(\text{VI})$  різко зменшується в результаті зростання негативно заряджених форм радіонукліду.

Останнім часом успішно зарекомендували себе при очищенні водних середовищ від U(VI) та інших іонів токсичних металів Zn/Al-ШПГ, інтеркальовані аніонами ЕДТА, ДТПА та гексаметилендіамінтетраоцтової (ГМДТА) кислот [131–135]. Показано, що зазначені сорбенти є досить високоефективними для вилучення U(VI) з водних середовищ, незалежно від форм його знаходження у природних водах, на відміну від Zn/Al-ШПГ з карбонат-аніонами в міжшаровому просторі, що вилучає лише катіонні форми уранілу.

Проведено [135] порівняльне дослідження ефективності щодо вилучення іонів токсичних металів карбонатною та хелатними формами Zn/Al-ШПГ. Встановлено, що Zn/Al-ШПГ, інтеркальований аніонами ДТПА, є більш ефективним у порівнянні з карбонатною формою сорбенту для вилучення Ni(II), Co(II) та Pb(II) з водних розчинів з різним значенням рН. Особливо перспективним є застосування такого комплексоутворюючого сорбенту для селективного вилучення іонів Pb(II).

Авторами [136] досліджено сорбційну здатність синтетичних Mg/Al-ШПГ, інтеркальованих цитрат-, малат- та тартрат-аніонами, по відношенню до Cu(II) та Cd(II) при рН=5,0. Показано, що поглинання екотоксикантів ШПГ відбувається за рахунок комплексоутворення Cu(II) та Cd(II) з вказаними аніонами органічних кислот. Кінетично обґрунтовано, що швидкість поглинання металів залежить від хімічної природи комплексних сполук, що утворюються.

Основними перевагами застосування ШПГ (у порівнянні з іншими сорбційними матеріалами) є екологічність (відсутність забруднення від аніоніту – в водний розчин вивільняється лише  $\text{CO}_3^{2-}$ ); легкість синтезу при низьких температурах; легкість змінювати хімічний склад; хімічна, термічна та радіаційна стабільність, а також простота використання при технологічній експлуатації.

### 1.2.2 Мембранні методи очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів

Крім сорбційного методу, перспективними в технології очищення водних середовищ від U(VI), Cr(VI) та іонів інших токсичних металів є мембранні методи, що гарантують високі ступені очищення та надійність при експлуатації. До мембранних процесів, які використовуються для вилучення екотоксикантів з вод, в залежності від розмірів часток, що можуть затримуватись порами мембран, належать: ультрафільтрація (УФ), нанофільтрація (НФ), зворотний осмос та електродіаліз [69, 137–139]. Для досягнення високої ефективності вилучення іонів токсичних металів з водних розчинів застосовують міцелярно-підсилену ультрафільтрацію або міцелярно-підсилену нанофільтрацію та поєднання ультрафільтрації або нанофільтрації з комплексоутворенням.

У роботі [140] досліджено особливості процесу очищення водних середовищ від U(VI) та іонів токсичних металів реагентними баромембранними методами: КУУФ та КУНФ. Визначено оптимальні параметри для ефективного очищення вод від екотоксикантів цими методами: застосування крупнопористих мембран (розмір пор – 10–20 нм); низький робочий тиск (0,2–0,5 МПа); рН=7,0–10,0; співвідношення масових концентрацій ПЕІ та металу, яке відповідає стехіометричному для Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) або перевищує таке для U(VI), Co(II), Cr(VI), Pb(II), що пов'язане з відмінністю констант стійкості комплексів металів з ПЕІ та механізмом утворення комплексів.

Результати вилучення Cr(VI) з підземних вод методами ультрафільтрації (поліакрилонітрилові мембрани) з використанням комплексоутворюючого реагенту – гексадецилпіридиній хлориду наведено в роботі [141]. Встановлено, що високі коефіцієнти затримання Cr(VI) (98 %) досягаються при рН=6,0 та масовому співвідношенні іон металу:полімер, рівному 1:5.

Вивчено можливість застосування методу комплексоутворення–ультрафільтрації для очищення водних розчинів від Cr(III) та Cr(VI) [142]. В якості комплексоутворюючих реагентів використовували хітин, пектин та ПЕІ.

Встановлено, що ПЕІ підвищує вилучення Cr(VI) у порівнянні з іншими полімерами практично до 100 % при  $pH \leq 9,0$ , а пектин – Cr(III) при  $pH \geq 7,0$ .

Авторами [143] досліджено вилучення Zn(II) зі стічних вод методом МПУФ з використанням ПАР (поверхнево-активних речовин) – натрійдодецилсульфату (НаДДС). Встановлено, що максимальні коефіцієнти затримання (до 99 %) досягаються при молярному співвідношенні іон металу:ПАР, рівному 1:5.

Запропоновано МПУФ з використанням НаДДС та лінійного алкілбензолсульфонату для вилучення Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) та Zn(II) з водних розчинів [144]. Встановлено, що при концентраціях аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР), нижчих критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), спостерігається для алкілбензолсульфонату повне вилучення іонів токсичних металів, а для НаДДС – > 90 %. Однак у випадку Ni(II) при досліджуваних співвідношеннях ПАР:метал затримання не перевищує 80 %.

Оцінено можливість використання ПЕІ у методах комплексоутворення-ультрафільтрації для вибіркового вилучення Cu(II) у присутності Ni(II) з водних середовищ [145]. Показано, що оптимальні умови для комплексоутворення Cu(II) та Ni(II) за допомогою ПЕІ досягаються при  $pH > 6,0$  та 8,0, відповідно, і молярному співвідношенні полімер:метал 1:3 та 1:6, відповідно.

Нанофільтрація є ефективним методом для вилучення іонів токсичних металів, зокрема Cr(VI) [146], Cu(II) [147, 148], Ni(II) [149], з водних середовищ.

Запропоновано застосування тонкої плівки нанофільтраційної мембрани на основі композиту поліаміду для вилучення Ni(II) зі стічних вод [149]. Встановлено, що максимальне затримання Ni(II) становить 98 % та 92 % при початковій концентрації токсиканту 5 та 250 мг/дм<sup>3</sup>, відповідно.

У продовження попередньої роботи авторами [150] досліджено нанофільтраційне вилучення Ni(II) та Cd(II) з водного розчину. Встановлено,

що максимальні значення затримання Ni(II) та Cd(II) складають 98,94 % та 82,69 %, відповідно, при початковій концентрації іонів токсичних металів 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Авторами [151] показано, що використання методу електродіалізу з застосуванням набору іонообмінних мембран при вилученні Cr(VI) дозволяє досягнути значень ГДК залежно від вихідної концентрації металу у водному середовищі.

Досліджено вилучення Cu(II) та Ni(II) зі стічних вод за допомогою зворотного осмосу [152]. Встановлено, що ефективність затримання вказаних іонів токсичних металів підвищується до 99,5 % з використанням натрієвої солі ЕДТА.

У роботі [153] наведено результати вилучення U(VI) методом зворотного осмосу. Показано, що застосування двоступінчастого зворотного осмосу з використанням на другій стадії ЕДТА покращує роботу мембран та дозволяє зменшити концентрацію токсиканту в пермеаті.

Однак зношуваність мембран, зокрема низька радіаційна стійкість полімерних мембран, та складнощі з утилізацією або регенерацією утворених рідких концентратів при очищенні водних середовищ є основними недоліками мембранних методів, що стримують їх широке застосування у технологіях водоочищення.

### 1.2.3 Інші методи очищення водних середовищ від урану (VI) і важких металів

Для очищення забруднених водних середовищ від радіонуклідів та інших токсичних металів успішно зарекомендували себе методи хімічного осадження.

Авторами [69, 154, 155] детально проаналізовано можливість вилучення токсичних металів методами хімічного осадження з використанням різних додаткових осаджуючих реагентів.

Основними варіантами хімічного осадження колоїдної, молекулярної та іонної форм радіонуклідів є коагуляція (для вилучення колоїдної фракції) та пом'якшення (для вилучення переважно солей жорсткості) [82]. U(VI) при хімічному осадженні радіоактивних мікрокомпонентів також співосаджується із близькими за хімічною природою макрокомпонентами [156].

Авторами [67] показано ефективність очищення водних середовищ від U(VI) методом содово-вапняного пом'якшення при  $\text{pH}=10,6\div 11,5$ , зокрема при інтенсифікації процесу за допомогою  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Досліджено вилучення іонів Cu, Zn, Pb, Cr шляхом коагуляції з використанням хлориду заліза (III) (освітлювач) та поліхлориду алюмінію (III) [157]. Показано, що ефективно вилучення токсичних металів досягається у вузькому діапазоні концентрації коагулянту.

Використання флокулянту на основі таніну [158] для вилучення Zn(II), Ni(II) та Cu(II) методами коагуляції-флокуляції дозволяє досягнути ступенів очищення практично 75 % для кожного іону токсичного металу в залежності від величини pH.

Запропоновано для очищення водних середовищ від  $^{90}\text{Sr}$  та U(VI) використання сорбційно-магнітного методу на основі солей Fe(II) та Fe(III) [159]. Однак порівняльна оцінка ефективності методів очищення на прикладі забруднених шахтних вод показала, що сорбційно-коагуляційний метод потребує додаткового кондиціонування шламів, що утворюються, а застосування коагуляційного методу для вилучення сполук U(VI) не забезпечує норм ГДК.

Варто зазначити, що методи хімічного осадження застосовуються для вилучення екотоксикантів переважно зі стічних вод, що містять їх значні концентрації, в області  $\text{pH}>7,0$ , при цьому використовуються додаткові реагенти. Це обумовлює підвищення мінералізації водних середовищ та утворення великих кількостей шламів (вторинно забруднених радіонуклідами та іншими токсичними металами відходів), що мають низьку щільність та повільну швидкість осадження, в результаті чого ускладнюється процес їх

подальшої утилізації. Тому методи хімічного осадження можуть забезпечити високі ступені вилучення екоотоксикантів тільки в поєднанні з іншими методами очищення водних середовищ.

Протягом останніх двох десятиліть важливу роль в очищенні водних середовищ, особливо стічних вод, відіграють електрохімічні технології: електрокоагуляції, електрофлотації та електроосадження.

Відомо [160] багато різних варіантів електрохімічного вилучення Cr(VI) зі стічних вод, зокрема електрохімічне відновлення Cr(VI) до Cr(III) за допомогою електролітичного розчинення залізних електродів внаслідок вивільнення іонів Fe(II) у водний розчин при окисненні звичайної вуглецевої сталі, що реагують безпосередньо з Cr(VI) у водному розчині [161, 162].

У роботі [163] показано можливість практично 100 % електрохімічного відновлення Cr(VI) до Cr(III) за допомогою електроду з сітчастого склоподібного вуглецю. Однак автори зазначають, що, незважаючи на низьку вартість вказаного електроду, його ефективність залежить від прикладеного потенціалу, рН, вихідної концентрації Cr(VI) та швидкості потоку електроліту.

Досліджено вилучення Ni(II) зі стічних гальванічних вод при його вихідній концентрації 100–300 мг/дм<sup>3</sup> методом електрокоагуляції з використанням алюмінієвих електродів [164]. Однак наведений процес очищення суттєво залежить від початкових значень рН водного середовища, значення вихідної концентрації іонів токсичного металу та часу контакту і потребує підвищеного споживання електроенергії. Максимальна ефективність вилучення досягається у діапазоні рН=4,0–10,0.

Запропоновано використовувати електроосадження спільно з ультразвуком для відновлення Cu(II) у стічних водах, що містять ЕДТА [165]. Встановлено, що вказаний метод дозволяє ефективно вилучати Cu(II) (95,6 %) зі стічних вод та розкладати ЕДТА.

Електрохімічні методи дозволяють вилучати іони токсичних металів з високою ефективністю, проте технологічна складність процесів та значні енерговитрати обмежують їх використання. Тому застосування таких методів



для вилучення екоотоксикантів при їх низьких концентраціях з великих об'ємів водних розчинів є економічно недоцільним.

На відміну від вищенаведених способів очищення водних середовищ, сорбційний та мембранні методи є досить ефективними та доступними у технологічному плані.

## Висновки до розділу 1

Проведений аналіз наукової літератури показав, що вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ залежить від багатьох факторів: природи та форм знаходження неорганічних токсикантів та фізико-хімічних властивостей водних об'єктів довкілля.

Оцінка розглянутих методів очищення водних середовищ показала, що їх використання не завжди є економічно (високі енерговитрати та застосування додаткових реагентів) та екологічно доцільним (спричиняє утворення значних кількостей шламів, що містять токсиканти), особливо для очищення великих об'ємів вод.

Показано, що сорбційний метод є перспективним при вилученні екотоксикантів із забруднених водних середовищ, зокрема на стадії доочищення. Проте жодним наведеним сорбційним матеріалом, крім ШППГ, не досягається ефективне очищення природних водних середовищ від аніонних форм U(VI) та Cr(VI). Тому з метою поліпшення екологічної ситуації актуальним є розвиток вискоелективних та селективних сорбційних матеріалів на основі різних форм ШППГ, призначених для вилучення екотоксикантів різної природи.

У результаті проведеного аналізу літератури також встановлено, що досить успішним у технології водоочищення є застосування мембранних методів, особливо реагентно-підсилених, що гарантують високі ступені вилучення екотоксикантів та надійність при експлуатації.

Тому вирішенню екологічного завдання вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ вищезазначеними методами присвячена ця дисертаційна робота.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Об'єкти дослідження

Вибір для дослідження неорганічних екотоксикантів – радіонуклідів та важких металів, обумовлений наступними їх властивостями:

- ✓ U(VI) – один з найбільш небезпечних радіоактивних елементів через токсичність, викликану хімічними та радіаційними факторами, а також вказаному екотоксиканту притаманна інтенсивна міграція у навколишньому середовищі за рахунок специфічної особливості – високої комплексоутворюючої здатності з різними лігандами природного і техногенного походження та знаходження у водних об'єктах докільля переважно в аніонних формах, що ускладнює його вилучення.
- ✓ Cr(VI) становить серйозну загрозу для екосистем, оскільки є надзвичайно небезпечним (характерний загальнотоксичний та канцерогенний вплив на живі організми) та проблемним для вилучення з водних середовищ токсикантом (присутній у поверхневих та стічних водах у вигляді виключно складних кисневмісних аніонних форм, що сприяє значній рухливості такого токсиканту в екосистемах).
- ✓ Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) – екотоксиканти, які (внаслідок значної розчинності у водному середовищі) володіють здатністю до значної біоаккумуляції та біомагніфікації в об'єктах гідросфери, що визначає фізіологічні функції живих організмів та негативно впливає на різні біохімічні процеси.

Також до об'єктів дослідження належать ШППГ – синтезовані кальциновані Zn/Al- ( $Zn_4Al_2O_7$ ), Mg/Fe- ( $Mg_4Fe_2O_7$ ) та Mg/Al-форми ( $Mg_4Al_2O_7$ ), карбонатна Zn/Al-форма ( $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ ) та інтеркальована гексаціаноферат(II)-іоном Zn/Al-форма ( $Zn_4Al_2(OH)_{12}[Fe(CN)_6]_{0,5} \cdot 8H_2O$ ).

### 2.1.1 Реагенти, використані в роботі

У роботі для приготування вихідних водних розчинів U(VI), Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Zn(II) використовували їх солі:  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  марки «х.ч.» та  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4$  марки «ч.д.а.». Для сорбційних методів очищення застосовували робочі розчини досліджуваних екотоксикантів з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, для мембранних методів очищення – 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Водні розчини іонів натрію, калію, кальцію, сульфат-, гідрокарбонат-, нітрат-іонів готували шляхом розчинення наважок відповідних реагентів: NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaHCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> марки «х.ч.». Водні розчини NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отримували з відповідних фіксаналів.

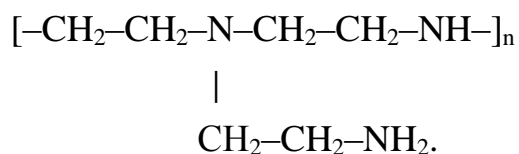
Іонну силу (*I*) в водних розчинах встановлювали шляхом додавання фонових електролітів – 1,0 моль/дм<sup>3</sup> розчинів NaClO<sub>4</sub>, NaCl та CaCl<sub>2</sub>.

Необхідні значення рН вихідного розчину (рН<sub>0</sub>) створювали введенням розчинів 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> та 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH. Значення рН<sub>0</sub> та рН розчину після сорбції (рН<sub>рівн</sub>) вимірювали за допомогою іономіра «И-160 М» зі скляним електродом.

При дослідженні процесів сорбції урану (VI) у статичних умовах використовували модельні розчини солей токсичних металів із заданим значенням іонної сили та реальну стічну шахтну воду з підвищеним солевмістом Східного гірничо-збагачувального комбінату м. Жовті Води (Дніпропетровська обл., Україна). Склад цієї води за макрокомпонентами наступний, мг/дм<sup>3</sup>: загальний солевміст – 1500, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> >250, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ≈30, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >450, Ca<sup>2+</sup> ≈170, Na<sup>+</sup> ≈240, U<sub>природ.</sub> ≈0,85, рН ≈8,0 [166].

При дослідженні процесів сорбції хрому (VI) у динамічних умовах використовували крім модельних розчинів природну воду з підземного джерела, склад якої за макрокомпонентами наступний, мг/дм<sup>3</sup>: загальний солевміст – 553,4, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 463,6, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 10,0, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 50,4, Cl<sup>-</sup> – 29,1, F<sup>-</sup> – 0,33, Ca<sup>2+</sup> – 94,2, Mg<sup>2+</sup> – 40,8, Na<sup>+</sup> – 57,0, K<sup>+</sup> – 1,33, Cr<sub>загал.</sub> – 0,0048, рН ≈6,1 [167].

Найпростішим промислово доступним полімером, що широко використовується як реагент водоочищення та містить у структурі достатньо багато бічних відгалужень, є ПЕІ. Для досліджень застосовували розгалужені ПЕІ (фірм «Aldrich» та «Fluka») з молекулярною масою ( $M_r$ ) 10 та 60 кДа – ПЕІ<sub>10</sub> та ПЕІ<sub>60</sub>, відповідно. Елементарна ланка містить 3 амінні групи різної основності: первинні ( $-NH_2$ ), вторинні ( $-NH-$ ) та третинні ( $-N<$ ):



У роботі використовували розчини ПЕІ з концентрацією 0,03–0,30 г/дм<sup>3</sup>.

Також у дослідженнях використовували поліакриламід (ПАА) – водорозчинні високомолекулярні полімери з властивостями поліелектроліту [168]. Основне застосування ПАА знаходять як дешеві коагулянти та флокулянти для очищення питної води, технологічних стічних вод [169]. До похідних ПАА відноситься «Праестол» (ПР) неіонної, катіонної та аніонної природи.

Аніонні марки ПР є співполімерами акриламідів зі зростаючими частками акрилату, які надають полімерам у водному розчині негативного заряду і тим самим – аніонного характеру. Катіонні марки ПР – це співполімери акриламідів зі зростаючою часткою катіонних співполімерів. Внесені ними в полімер катіонні групи мають у водних розчинах позитивний заряд. Залежно від іоногенності марок ПР, взаємодії ґрунтуються на утворенні водневих зв'язків, як це має місце у неіоногенних полімерів, або на електростатичних взаємодіях та обміні зарядами. На рис. 2.1 показано елементарну ланку макромолекули ПАА (I) та структурні формули аніонного (II) та катіонного (III) ПР.

У дослідженнях застосовували ПАА фірми «Aldrich», США, з молекулярною масою 1,5 (ПАА<sub>1,5</sub>) та 10 кДа (ПАА<sub>10</sub>), а також – аніонний ПР<sub>2530</sub> з молекулярною масою ~ 14 000 кДа та катіонний ПР<sub>650TR</sub> з молекулярною масою ~ 6000 кДа, виробництво ЗАТ «Компанія «Москва-Штокгаузен», Росія–Німеччина.

У процесі роботи концентрації ПАА та ПР змінювалися у межах: ПАА<sub>1,5</sub> та ПАА<sub>10</sub> – 5,0÷100,0 мг/дм<sup>3</sup>; ПР<sub>2530</sub> – 5,0÷50,0 мг/дм<sup>3</sup>; ПР<sub>650TR</sub> – 0,1÷30,0 мг/дм<sup>3</sup>.

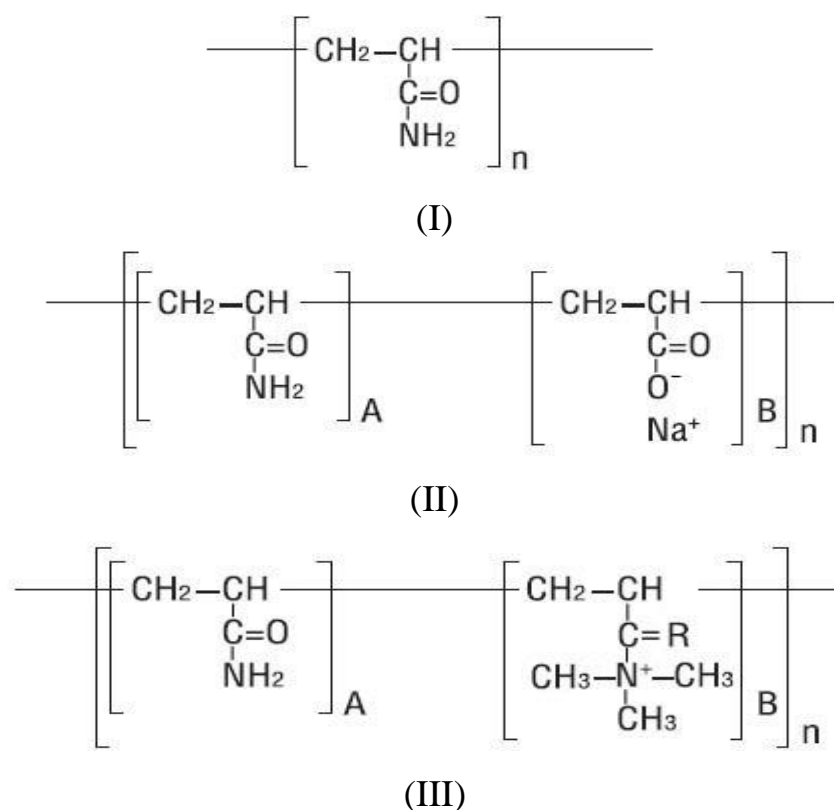


Рисунок 2.1 – Елементарна ланка макромолекули ПАА (I) та структурні формули аніонного (II) та катіонного (III) ПР [169]

У роботі застосовували АПАР: NaДДС (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na) лінійної структури з M<sub>r</sub> 288 та натрійдодецилбензолсульфонат (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na), що містить у своїй структурі бензольне кільце, з M<sub>r</sub> 348 (NaДДБС), фірми «Merck», Німеччина. Також у дослідженнях використовували неіонну ПАР – третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>, де n=9–10) з M<sub>r</sub> ~ 62 (Тритон X-100) фірми «Fluka-Aldrich», США. У процесі роботи концентрації ПАР змінювали від іонного до міцелярного рівня у межах: NaДДС – 0,2–11,7 г/дм<sup>3</sup> (ККМ – 8,3·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (2,6 г/дм<sup>3</sup>) [170]), NaДДБС – 0,1–2,1 г/дм<sup>3</sup> (ККМ – 1,2·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,43 г/дм<sup>3</sup>) [170]), Тритон X-100 – 0,1–0,45 г/дм<sup>3</sup> (ККМ – 2·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> (0,125 г/дм<sup>3</sup>) [170]).

У роботі також досліджено вплив суміші аніонних ПАР – NaДДС, NaДДБС, та неіонної ПАР – Тритона X-100, на процес розподілу токсикантів у системі, яка очищувалась.

### 2.1.2 Підготовка матеріалів для дослідження процесів сорбції

*Отримання карбонатних та кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- і Mg/Al-ШПГ.* Для досліджень синтезовано зразки Zn/Al- ( $Zn_4Al_2O_7$ ), Mg/Fe- ( $Mg_4Fe_2O_7$ ) та Mg/Al-ШПГ ( $Mg_4Al_2O_7$ ) шляхом кальцинації при 450 °С відповідних вихідних карбонатних форм із співвідношенням  $[Me^{2+}]/[Me^{3+}]$  у структурі бруситового шару, рівним 2:  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  (Zn/Al- $CO_3$ ),  $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  (Mg/Fe- $CO_3$ ),  $[Mg_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  (Mg/Al- $CO_3$ ). Синтез сорбентів проводився згідно методик, описаних у [120, 131, 159].

Зразки Zn/Al- $CO_3$ , Mg/Fe- $CO_3$  та Mg/Al- $CO_3$  були отримані співосадженням при pH=9,5–10,5 розчинів  $ZnCl_2$  та  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  та  $AlCl_3$ ,  $MgNO_3$  та  $Fe(NO_3)_3$  з мольним співвідношенням  $[Me^{2+}]/[Me^{3+}]=2$  та загальною концентрацією  $[Me^{2+}]+[Me^{3+}]=1$  моль/дм<sup>3</sup> і розчину, що містив суміш NaOH з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup> та  $Na_2CO_3$  з концентрацією 0,9 моль/дм<sup>3</sup>.

Ці два розчини при кімнатній температурі за допомогою перистальтичного насосу вливали у колбу, що містила 0,5 дм<sup>3</sup> дистильованої води, та ретельно перемішували. Витримку в матковому розчині осаду, що утворився, здійснювали протягом 1 доби при  $(65 \pm 5)$  °С. Після охолодження отриманий осад відмивали дистильованою водою до негативної реакції на нітрат-іон (контроль з дифеніламіном) та витримували в сушильній шафі при 65 °С. Отримані карбонатні форми Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ піддавали термообробці в муфельній печі при 450 °С протягом 2 год. Ідентифікацію синтезованих зразків проводили на підставі даних хімічного аналізу. Вміст цинку, магнію, заліза та алюмінію в отриманих зразках ШПГ визначали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрофотометра «С-115-М1».

*Отримання інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном форми Zn/Al-ШПГ.* Синтез інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном форми Zn/Al-ШПГ  $Zn_4Al_2(OH)_{12}[Fe(CN)_6]_{0,5} \cdot nH_2O$  (Zn/Al-FeCN) здійснювали співосадженням у атмосфері  $N_2$  для запобігання забруднення  $CO_2$  згідно методик, наведених у [171, 172]. У ємність (5-ти горлову колбу об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$ ) додавали  $10 \text{ см}^3$  розчину  $Zn(NO_3)_2$  з концентрацією  $2 \text{ моль/дм}^3$  та  $Al(NO_3)_3$  з концентрацією  $1 \text{ моль/дм}^3$  та  $200 \text{ см}^3$  дистильованої води без  $CO_2$ . Потім вводили  $50 \text{ см}^3$  гарячого водного розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ , що містив  $1,1616 \text{ г}$  вказаної солі. Дану реакційну суміш перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 1 год у потоці  $N_2$ , охолоджували до кімнатної температури та за допомогою перистальтичного насосу зі швидкістю  $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$  додавали 5 % водний розчин NaOH до досягнення  $pH=10,2$ . Цю суміш перемішували протягом 12 год у потоці  $N_2$ . Потім ємність герметично закривали для підтримання інертної атмосфери та витримували у сушильній шафі 24 год при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Отриманий осад відмивали 5–7 разів та сушили при кімнатній температурі протягом декількох діб.

Ідентифікацію синтезованого зразка Zn/Al-FeCN проводили згідно методики наведеної у роботі [172] на підставі даних хімічного аналізу. Вміст цинку, заліза та алюмінію в отриманих зразках ШПГ визначали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрофотометра «С-115-М1».

## 2.2 Методи дослідження

### 2.2.1 Методика визначення концентрації урану (VI)

Аналіз водних розчинів на концентрацію урану (VI) проводили за допомогою спектрофотометричного методу згідно методики [173] з арсеназо III – бісазобарвником на основі хромотропової та *o*-амінофеніларсонової кислот. Арсеназо III утворює з ураном (VI) особливо стійкі комплексні сполуки, що дозволяє проводити визначення у сильноокислому



середовищі, де відсутній заважаючий вплив іонів заліза та інших катіонів, гідроліз іонів, полімеризація та інші небажані явища. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу в такому середовищі складає  $6,0 \cdot 10^4$ .

Дана методика високоселективна, наявність у розчині 5000-кратної кількості Fe, Al, Pb, Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ba, Sr, Ni, In, Ga; 1000-кратної – Ca, Cu, Be, Hg; 500-кратної – Bi, Sb, Sc, Cr, Mo; 20-кратної – Ti не заважає визначенню урану (VI). Межа визначення урану (VI) становить  $10 \text{ мкг/дм}^3$ , похибка визначення  $\pm 5 \%$ .

Методика виконання аналізу: аліквоту розчину урану (VI) у кількості 2–10  $\text{см}^3$  вносили у мірну колбу ємністю 25  $\text{см}^3$ , додавали 10,0  $\text{см}^3$  12 М  $\text{HNO}_3$ , попередньо обробленої сечовиною з розрахунку 10 г на 1  $\text{дм}^3$  кислоти, 3  $\text{см}^3$  0,25 % водного розчину арсеназо III, дистильовану воду до мітки. Перемішували та через 20 хв вимірювали оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при  $\lambda=656 \text{ нм}$ , товщині кювети  $l=2 \text{ см}$  відносно розчину порівняння, яким є суміш всіх компонентів, крім урану.

Концентрацію урану (VI) у розчинах визначали з калібрувального графіку, який отримували наступним чином: в окремі мірні колби ємністю 25  $\text{см}^3$  відбирали по 10, 20, 30, 40, 50 та 100  $\text{мкг}$  урану, відповідно. У кожену колбу додавали 12,0  $\text{см}^3$  12 М  $\text{HNO}_3$ , 3  $\text{см}^3$  0,25% розчину арсеназо III, дистильовану воду до мітки. Перемішували та вимірювали оптичні густини розчинів на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при  $\lambda=656 \text{ нм}$ , товщині кювети  $l=2 \text{ см}$  відносно розчину порівняння.

### 2.2.2 Методи визначення концентрацій хрому (VI)

Визначення концентрації хрому (VI) у розчині проводили за допомогою спектрофотометричного методу згідно методики [174] з дифенілкарбазидом у кислому середовищі. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу в такому середовищі складає  $4,17 \cdot 10^4$ . Даний метод визначення концентрації

хрому (VI) є найбільш чутливим та селективним серед спектрофотометричних методів. Використання фосфорної кислоти дозволяє маскувати навіть значні кількості заліза (III), присутні в водному розчині. Межа визначення хрому (VI) становить  $15 \text{ мкг/дм}^3$ , похибка визначення  $\pm 5 \%$ .

Методика виконання аналізу: аліквоту розчину хрому (VI) у кількості  $2\text{--}10 \text{ см}^3$  вносили у мірну колбу ємністю  $25 \text{ см}^3$ , додавали  $3 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ,  $1,5 \text{ см}^3$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:10),  $1 \text{ см}^3$   $0,25 \%$  розчину дифенілкарбазиду, який попередньо готували шляхом розчинення  $0,25 \text{ г}$  вказаного реагенту в  $100 \text{ см}^3$  ацетону (або етилового спирту) з додаванням  $1 \text{ см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9), дистильовану воду до мітки. Перемішували та вимірювали оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при  $\lambda=546 \text{ нм}$ , товщині кювети  $l=3 \text{ см}$  відносно розчину порівняння, яким є суміш всіх компонентів, крім хрому.

Концентрацію хрому (VI) у розчинах визначали з калібрувального графіка. Побудова калібрувального графіка: в окремі мірні колби ємністю  $25 \text{ см}^3$  відбирали по  $10, 20, 25, 30, 40, 50$  та  $100 \text{ мкг}$  хрому (VI), відповідно. У кожену колбу додавали  $3 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ,  $1,5 \text{ см}^3$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:10),  $1 \text{ см}^3$   $0,25 \%$  розчину дифенілкарбазиду, дистильовану воду до мітки. Перемішували та вимірювали оптичні густини розчинів на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектра при  $\lambda=546 \text{ нм}$ , товщині кювети  $l=3 \text{ см}$  відносно розчину порівняння.

Визначення концентрації хрому (VI) у модельних розчинах при низькому його вмісті ( $< 15 \text{ мкг/дм}^3$ ) проводили методом ІЗП-МС на спектрометрі «ICP-MS Agilent 7500 се». Градувальні розчини готували з міжнародного стандартного зразка 2.74473.0100 «ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®».

### 2.2.3 Методи визначення концентрацій міді (II), кобальту (II), нікелю (II), кадмію (II), свинцю (II) та марганцю (II)

Концентрації міді (II), кобальту (II), нікелю (II), кадмію (II), свинцю (II) та марганцю (II) визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі

«С-115-М1» при довжині хвилі  $\lambda$ , нм: для Co(II) – 240,7, для Cu(II) – 324,7, для Ni(II) – 232,0, для Cd(II) – 228,8, для Pb(II) – 283,3, для Mn(II) – 280,1. Оптимальний діапазон визначення концентрацій металів складав  $0,7 \div 7,0$  мг/дм<sup>3</sup>. У роботі були використані для полум'я суміші повітря/ацетилен та ацетилен/оксид азоту (I) залежно від досліджуваного металу.

Для побудови калібрувального графіка у полум'я пальника по черзі вводили чотири стандартні розчини відповідного іону металу з концентраціями, що вкладаються у діапазон визначення, включаючи концентрацію, близьку до тієї, що визначається.

Визначення концентрації кобальту (II), міді (II), нікелю (II), кадмію (II), свинцю (II), марганцю (II) та цинку (II) при низькому їх вмісті у модельних розчинах ( $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) проводили методом ІЗП-МС на спектрометрі спектрометрі «ICP-MS Agilent 7500 се». Градувальні розчини готували з міжнародного стандартного зразка 2.74473.0100 «ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®».

2.2.4 Методи визначення концентрацій магнію (II), цинку (II), алюмінію (III), заліза (II) та (III)

Для встановлення хімічного складу Zn/Al-, Mg/Fe та Mg/Al-ШПГ визначення вмісту магнію (II), цинку (II), алюмінію (III), заліза (II) та заліза (III) також проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «С-115-М1» при довжині хвилі  $\lambda$ , нм: для Mg – 285,2, для Zn – 213,9, для Al – 309,3, для Fe – 248,3.

Оптимальний діапазон визначення концентрацій металів складав  $0,7 \div 7,0$  мг/дм<sup>3</sup>. У роботі були використані для полум'я суміші повітря/ацетилен та ацетилен/оксид азоту (I) залежно від досліджуваного металу.

2.2.5 Методи дослідження процесів сорбції урану (VI), хрому (VI), кобальту (II), міді (II), нікелю (II), кадмію (II), марганцю (II), свинцю (II) та цинку (II) у статичному режимі

Дослідження процесів сорбції вказаних іонів металів проводили в статичному режимі при кімнатній температурі. У конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см<sup>3</sup> вносили: наважку сорбенту масою 0,0250–0,3000 г, водні розчини іонів металів, що досліджувалися, загальним об'ємом 50 см<sup>3</sup> з концентрацією 1·10<sup>-4</sup>–1·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, із заданими іонною силою (0,01; 0,1), яку створювали 1 моль/дм<sup>3</sup> розчином NaClO<sub>4</sub> (у випадку урану (VI)) або розчином NaCl, та рН. Суспензію перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» протягом 1-3 год. Після сорбції водну фазу відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв тривалістю 30 хв та визначали в ній концентрацію металу.

Величину сорбції іонів металів ( $a_s$ , мкмоль/г або мг/г) розраховували за формулою:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.1)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – концентрація іонів металів у розчинах вихідному та після сорбції, мкмоль/дм<sup>3</sup> або мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

$m$  – наважка сорбенту, г.

Ступінь очистки ( $CO$ , %) розраховували за формулою:

$$CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100, \quad (2.2)$$

Коефіцієнт розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) використовували як найбільш коректну характеристику процесу сорбції, що дозволяє порівнювати ефективність сорбентів між собою:

$$K_d = \frac{\Delta C}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.3)$$

де  $\Delta C$  – різниця концентрацій урану (VI), хрому(VI), кобальту (II), міді (II), нікелю (II), кадмію (II), марганцю (II), свинцю (II) та цинку (II) в розчині до та після сорбції, мкмоль/ дм<sup>3</sup> або мг/дм<sup>3</sup>;

$C_p$  – концентрація іонів металів після сорбції, мкмоль/дм<sup>3</sup> або мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, см<sup>3</sup>;

$m$  – наважка сорбенту, г.

#### 2.2.6 Методика дослідження процесів десорбції хрому (VI) у статичному режимі

Для вивчення процесів десорбції у статичних умовах зразок кальцинованого хроматвмісного Zn/Al-ШПГ отримували шляхом сорбції хрому (VI) у статичних умовах протягом 1 год при рН суспензії  $\approx 5,0$ . Експериментально було встановлено, що максимальні величини сорбції хрому (VI) 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 сорбованого хрому (VI) в отриманому матеріалі визначали за різницею концентрацій у вихідному та рівноважному розчинах. Ця величина склала 1,25 мг Cr(VI)/г сорбенту.

Десорбцію хрому (VI) проводили у статичних умовах при кімнатній температурі: в конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см<sup>3</sup> вносили наважку 0,050–0,100 г сорбенту з сорбованим хромом (VI) та водні десорбуючі розчини загальним об'ємом 25–50 см<sup>3</sup>. 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 десорбованого хрому (VI) у розчині.

### 2.2.7 Методика дослідження процесів сорбції-десорбції хрому (VI) у динамічному режимі

Дослідження процесів сорбції-десорбції хрому (VI) 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 сорбційно-десорбційних процесів. В розчині, що пройшов через шар сорбенту, визначали концентрацію досліджуваного іона металу. Швидкість фільтрування підтримувалася постійною і становила 1 см<sup>3</sup>/хв для всіх досліджуваних розчинів.

Ефективність вилучення хрому (VI) у динамічних умовах характеризували коефіцієнтом очищення ( $K_{оч}$ ):

$$K_{оч} = \frac{C_0}{C_p}, \quad (2.4)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – концентрація хрому (VI) у розчині вихідному та після сорбції, мг/дм<sup>3</sup>.

Для оцінки процесу десорбції застосовували величину залишкового вмісту хрому (VI) в зразку ( $a/a_0$ , %) та ступінь десорбції ( $СД$ , %), що розраховували за формулами:

$$a/a_0 = \left(1 - \frac{C_p \cdot V}{m \cdot a_0}\right) \cdot 100, \quad (2.5)$$

$$СД = 100 - a/a_0, \quad (2.6)$$

де  $a$  – вміст хрому (VI) у зразку після десорбції, мг/г;

$a_0$  – вихідний вміст хрому (VI) у зразку, мг/г;

$C_p$  – концентрація хрому (VI) після десорбції, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину, см<sup>3</sup>;

$m$  – наважка сорбенту, г.

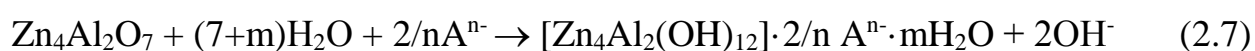
### 2.2.8 Рентгено-фазовий метод дослідження зразків ШПГ

Для характеристики складу та структури синтезованих ШПГ здійснювали рентгенографічний аналіз повітряно-сухих зразків досліджуваних сорбентів за допомогою дифрактометра «ДРОН–2,0» на фільтрованому  $\text{CoK}_\alpha$  – випромінюванні (30 кV та 20 mA) при швидкості руху лічильника 1 град/хв.

Дані рентгено-фазового аналізу свідчать про однофазність синтезованих ШПГ, що підтверджується відсутністю на дифрактограмах дифракційних ліній, які належали б іншим кристалічним сполукам (рис. 2.2, 2.3, 2.4), та близькі до отриманих у роботах [131, 159, 172]. Параметри кристалічних ґраток синтезованих сорбентів, що визначені з положення дифракційних ліній 110 та 006, характерні для гідроталькітів складу 2:1 згідно [113, 131, 159, 172, 175–178].

Рентгенографічні характеристики структури карбонатної та кальцинованої форм Mg/Al-ШПГ наведено в роботі [159].

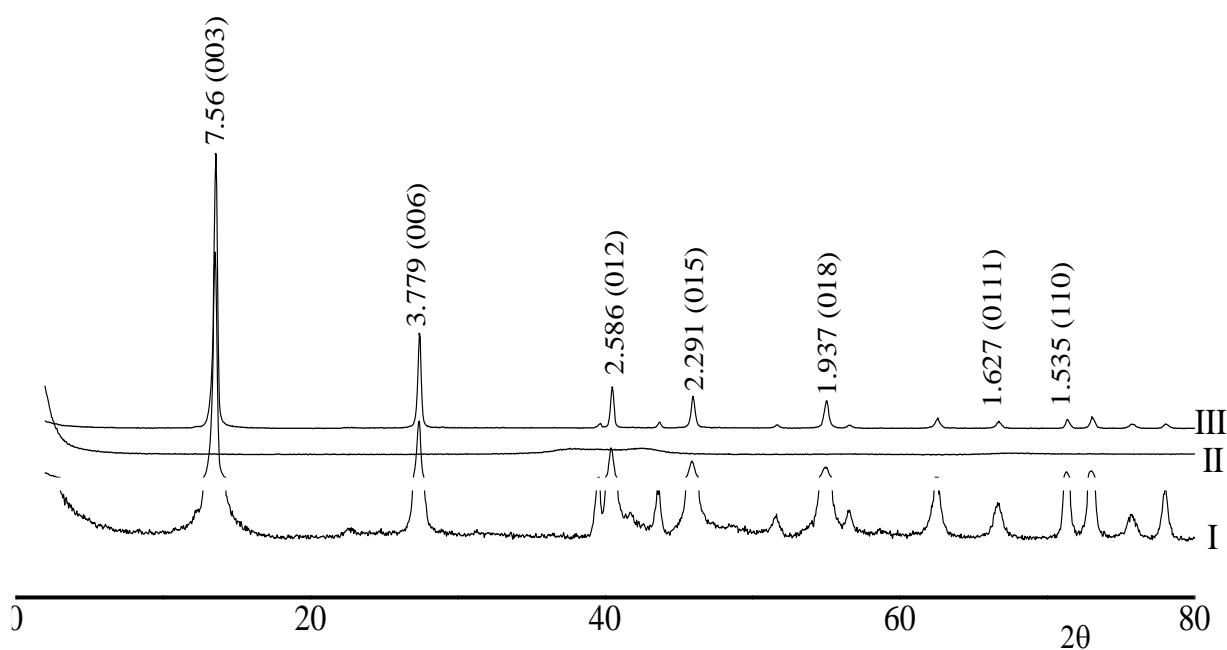
Відомо [179], що у водному середовищі відбувається реконструкція шаруватої будови термооброблених ШПГ, тобто у водному розчині кальциновані форми ШПГ –  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$  та  $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ , можуть включати в міжшаровий простір різні аніони ( $\text{A}^{n-}$ ) згідно з наведеними рівняннями реакцій:



Для встановлення зворотності структури Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ у водному розчині наважки їх кальцинованих при 450 °C форм (1,000 г) заливали

дистильованою водою (1 дм<sup>3</sup>). Досліджувані суспензії перемішували протягом 1 год. Отримані осади відокремлювали та висушували при кімнатній температурі.

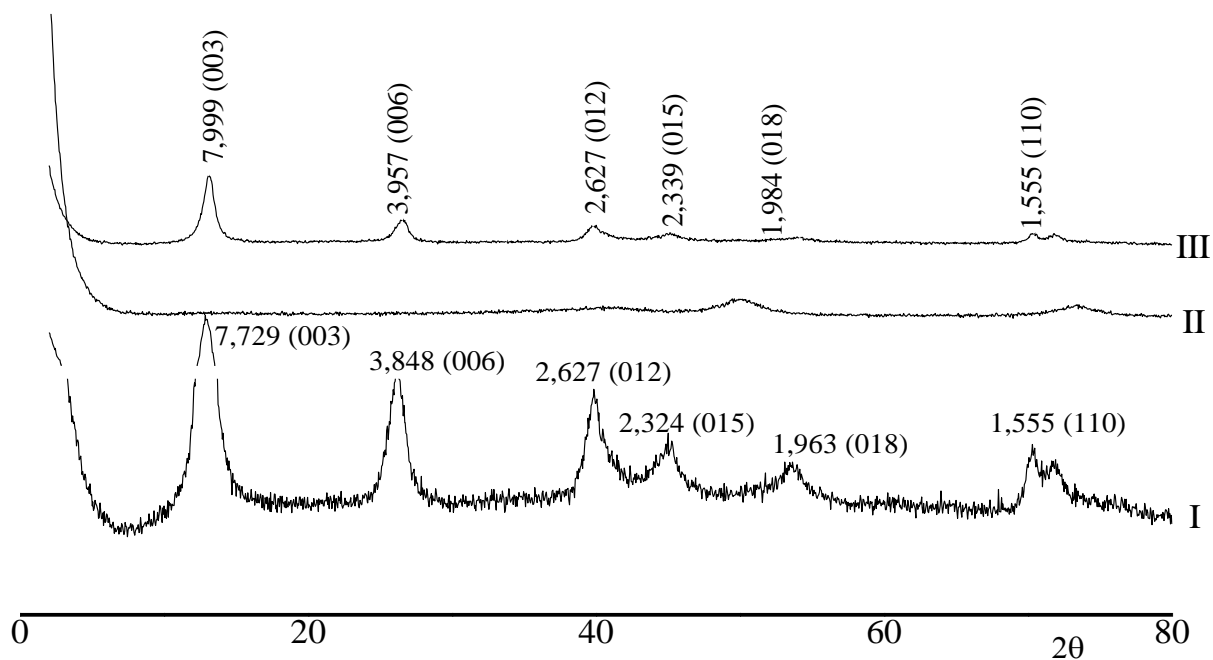
Рентгенографічно підтверджено, що у водному розчині відбувається повне відновлення структури Zn/Al-CO<sub>3</sub> та Mg/Fe-CO<sub>3</sub> (рис. 2.2, 2.3, криві III). Авторами [159] отримано аналогічні результати для Mg/Al-CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.



I – карбонатні форми; II – кальциновані при 450 °С; III – термооброблені після контакту з водою

Рисунок 2.2 – Дифрактограми синтезованого Zn/Al-ШПГ





I – карбонатні форми; II – кальциновані при 450 °C; III – термооброблені після контакту з водою

Рисунок 2.3 – Дифрактограми синтезованого Mg/Fe-IIIГ

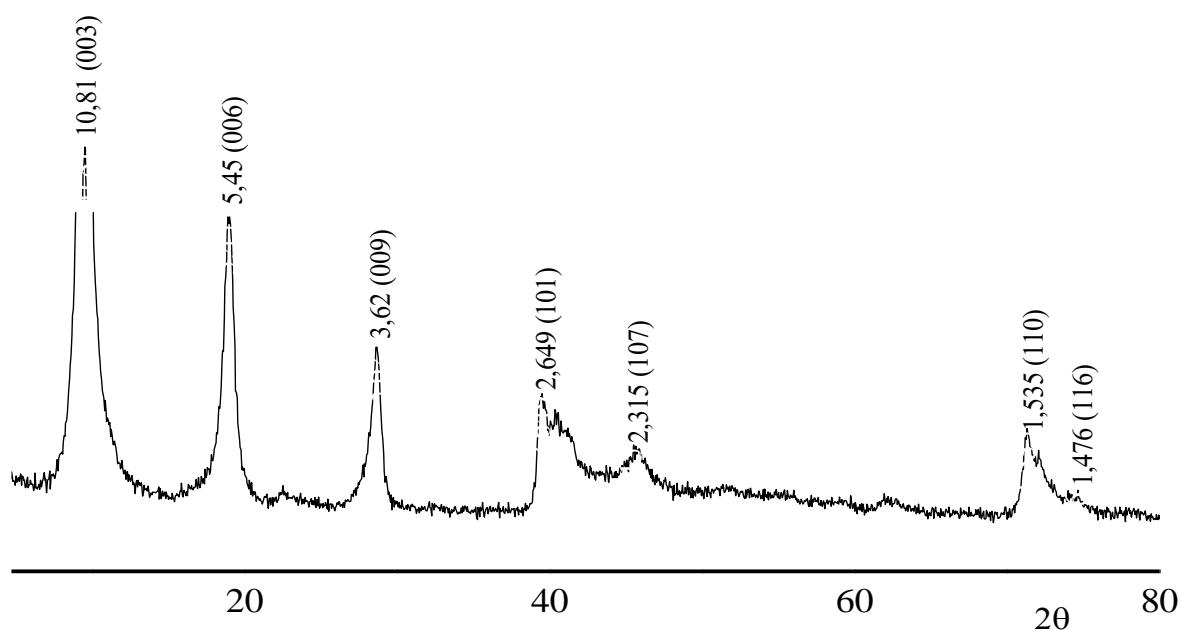


Рисунок 2.4 – Дифрактограма синтезованого Zn/Al-FeCN

## 2.2.9 Кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків

При дослідженні кінетики сорбції застосовували моделі кінетичних реакцій псевдопершого та псевдодругого порядків, наведені в роботах [181, 182].

Модель псевдопершого порядку ґрунтується на рівнянні Лагергрена:

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

Після інтегрування отримуємо:

$$\log(a_p - a_t) = \log a_p - \frac{k_1}{2,303}t, \quad (2.11)$$

де  $t$  – тривалість процесу сорбції, хв;

$a_p$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;

$a_t$  – сорбційна ємність, що досягається за час  $t$ , ммоль/г;

$k_1$  – константа швидкості реакції, хв<sup>-1</sup>.

Модель псевдодругого порядку описується наступним рівнянням:

$$\frac{da}{dt} = k_2(a_p - a_t)^2. \quad (2.12)$$

Інтегрування наведеного рівняння дає (після перетворень) лінеаризовану форму кінетичного рівняння псевдодругого порядку:

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

де  $k_2$  – константа швидкості реакції, хв<sup>-1</sup>·г·ммоль<sup>-1</sup>.

Графічну обробку інтегральних кінетичних кривих наведено в координатах  $\log(a_p - a_t) - t$  та  $t/a_t - t$  (згідно лінійних форм рівнянь псевдопершого та псевдодругого порядків).

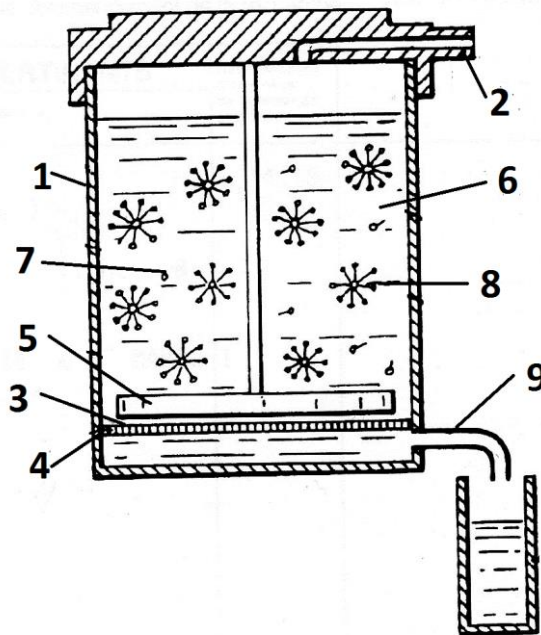
#### 2.2.10 Розрахунок розподілу форм знаходження хрому (VI) та інших важких металів у водних розчинах

При дослідженні вилучення хрому (VI) та інших важких металів із водних середовищ з різним значенням рН необхідно враховувати відносну частку форм знаходження зазначених неорганічних токсикантів.

Розрахунок розподілу форм хрому (VI) та інших важких металів для досліджуваних значень їх концентрацій у модельних водних розчинах здійснювали за допомогою програмного забезпечення MEDUSA [183] та на підставі відповідних констант гідролізу форм існування металів, наведених у роботі [1].

#### 2.2.11 Методи ультра- та нанофільтрації для вилучення урану (VI) і хрому (VI)

Дослідження проводили в непроточній комірці об'ємом 1,0 дм<sup>3</sup> з площею мембрани 0,95 дм<sup>2</sup> при швидкості обертання магнітної мішалки ~300 об/хв. Ультрафільтраційні експерименти виконували при робочому тиску 200 кПа, нанофільтраційні – 400 кПа. Відбирали проби пермеату об'ємом 40 см<sup>3</sup> до отримання стабільних значень коефіцієнтів затримування урану (VI) у них. Ступінь відбору пермеату – 0,6. Діапазон значень рН становив 3,0÷11,0. На рисунках 2.5, 2.6 наведено схему комірки для очистки забруднених вод у тупиковому режимі. Аналогічну комірку застосовували при використанні полімерних комплексоутворюючих лігандів.



1 – комірка; 2 – місце подачі газу для створення тиску; 3 – мембрана; 4 – основа для мембрани; 5 – мішалка; 6 – очищуваний розчин; 7 – речовина, яка вилучається; 8 – міцели; 9 – вихід пермеату

Рисунок 2.5 – Схема комірки для очистки забруднених вод у тупиковому режимі з використанням міцелярних розчинів ПАР [140].

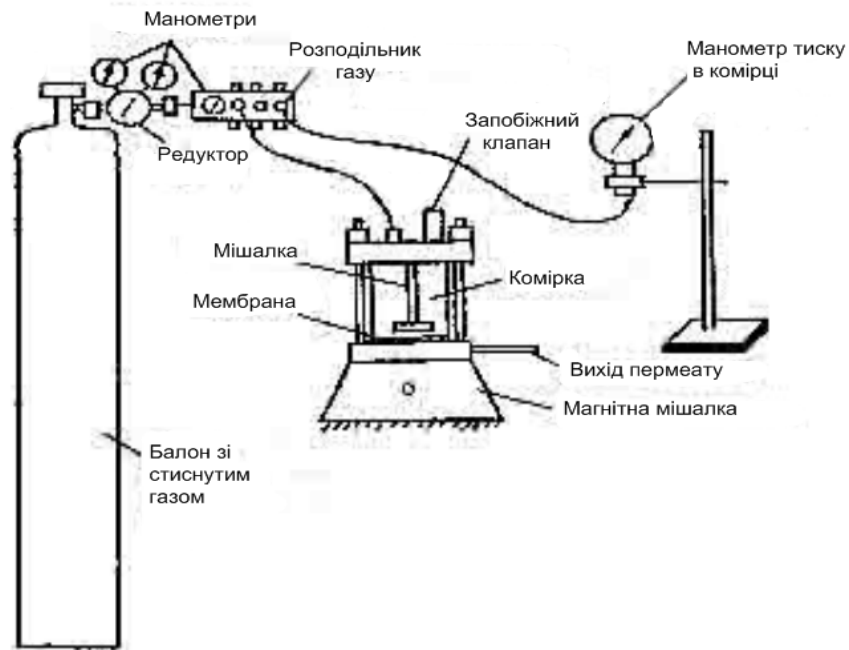


Рисунок 2.6 – Схема установки з тупиковою коміркою для баромембранної очистки води [185]

У роботі використовували полісульфонамідну ультрафільтраційну мембрану УПМ-20 із середнім розміром пор 20 нм, молекулярно-масова межа затримання якої ~20 кДа, та поліамідну нанофільтраційну мембрану ОПМН-П із середнім розміром пор  $\leq 10$  нм, молекулярно-масова межа затримання якої ~10 кДа (обидві мембрани виробництва фірми «Владипор», Росія) [169, 184].

Виходячи з експериментальних результатів, були розраховані основні характеристики баромембранних процесів [186, 187]:

- коефіцієнт затримання (R):

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_0}, \quad (2.14)$$

де  $C_f$  и  $C_0$  – концентрації урану (VI) або хрому (VI), у пермеаті та вихідному розчині, відповідно;

- трансмембранний потік ( $J_v$ ):

$$J_v = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (2.15)$$

де  $V$  – об'єм розчину, що проходить через мембрану площею  $S$  за одиницю часу  $t$ ;

- ступінь відбору пермеату ( $\varphi$ ):

$$\varphi = \frac{V_f}{V_0}, \quad (2.16)$$

де  $V_f$  и  $V_0$  – об'єми відбраного пермеату та вихідного розчину, відповідно.

### 2.2.12 Оцінка точності та достовірності результатів експериментів

Для оцінки точності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів.

Кількість визначень ( $n$ ) у середньому дорівнювала 5 при статистичній вірогідності  $P=0,95$ . Для оцінки точності розраховували відносне стандартне відхилення ( $S_r$ ) та довірчий інтервал ( $\mu$ ).

Відносне стандартне відхилення отриманих величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{x}, \quad (2.17)$$

де  $S$  – стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.18)$$

$\bar{x}$  – середнє арифметичне значення величини, що визначається, а  $x_i$  – її поточне значення.

Довірчий інтервал ( $\mu$ ) визначали із залежності:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.19)$$

де  $t$  – критерій Стьюдента для статистичної вірогідності  $P=0,95$ .

Для оцінки достовірності (правильності) спектрофотометричного визначення урану (VI) та хрому (VI) використовували метод стандартних

добавок, що є різновидом методу порівняння. Визначення концентрації металів (VI) у досліджуваному водному розчині цим методом проводили на підставі порівняння значень оптичної густини розчину без та в присутності добавок відомої кількості металів (VI).

### РОЗДІЛ 3

## ВИЛУЧЕННЯ УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ ТА БАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДАМИ

### 3.1 Сорбційне вилучення урану (VI) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ

Сорбційні методи належать до найбільш поширених та доступних, що застосовуються для вилучення радіонуклідів. Однак внаслідок утворення різних хімічних форм радіонуклідів, а також наявності сторонніх іонів у водних середовищах не завжди вдається досягати необхідного рівня очищення [67]. Так, уран (VI) в природних та стічних водах знаходиться переважно у вигляді аніонних розчинних ди- та трикарбонатуранільних комплексів, навіть за наявності мінеральних та органосуспензій природного походження з високою адсорбційною здатністю. Це обумовлює інтенсивну міграцію урану (VI) в навколишньому середовищі [188] та ускладнює його вилучення.

Для сорбційного очищення водних середовищ від урану (VI) все більше застосування знаходять неорганічні сорбенти – ШПГ. Викликають інтерес роботи по інтеркаляції ШПГ гексаціаноферат(II)-іонами різними методами [171, 189–191] та застосуванню отриманих матеріалів для вилучення радіонуклідів [172, 191]. Відомо [192–194], що гексаціаноферат(II)-іон утворює міцні комплексні сполуки з ураном (VI) у вигляді малорозчинних гексаціанофератів уранілу. Ця властивість використовується при кількісному та якісному визначенні урану. Так, метод відкриття урану з гексаціанофератом калію є навіть більш чутливим, ніж з роданідом калію [193].

Однак мікрокристалічні осади, що утворюються, як у випадку і з гексаціанофератами інших токсичних металів, схильні до пептизації, що ускладнює їх використання (погано фільтруються та важко відмиваються) для дезактивації значних об'ємів вод [192]. Тому більш доцільним для вирішення даної проблеми є модифікування гексаціаноферат(II)-іонами поверхні матриці



різних носіїв, наприклад, целюлозних матеріалів [11]. Розміщення цих аніонів шляхом інтеркаляції у міжшаровий простір сорбентів гарантує більш надійне вилучення радіонуклідів внаслідок їх міцного зв'язування у структурі ШПГ.

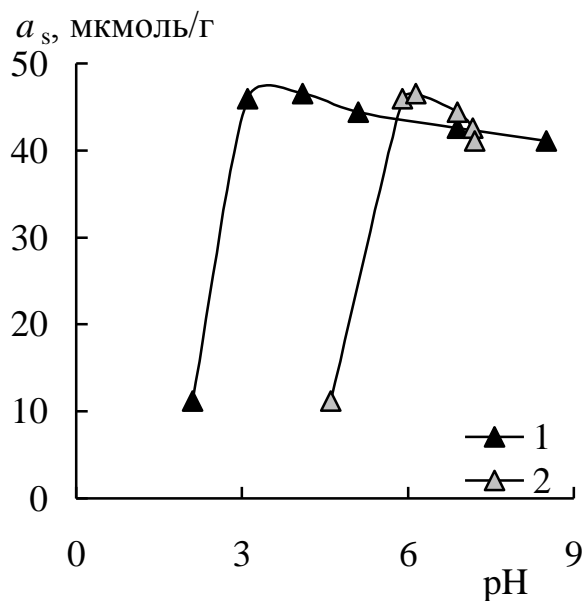
У роботі досліджено застосування гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ для сорбційного вилучення як катіонних, так і аніонних форм урану (VI) з водних розчинів підвищеної мінералізації та значним вмістом гідрокарбонат-іонів [196, 197].

### 3.1.1 Вплив рН водного розчину

Одним з найбільш важливих параметрів, які впливають на процес сорбції, є рН водного розчину. На рис. 3.1 представлена залежність сорбції урану (VI) на зразку Zn/Al-FeCN від рН модельного водного середовища ( $I(\text{NaClO}_4)=0,01$  моль/дм<sup>3</sup>). Як видно, сорбційна здатність зазначеного матеріалу відносно урану (VI) різко зростає зі збільшенням рН<sub>0</sub> від  $\approx 2,0$  (рН<sub>рівн</sub>=4,5) до  $\geq 3,0$  (рН<sub>рівн</sub>=6,0), що пов'язано зі зменшенням часткового розчинення ШПГ та конкуруючого впливу Н<sup>+</sup>-іонів. У кислій та нейтральній областях рН водного розчину уран (VI) переважно знаходиться у вигляді ураніл-іону, мономерних та полімерних катіонних гідроксоформ [7, 8].

Очевидно, що основним механізмом сорбції урану (VI) на Zn/Al-FeCN є утворення комплексних сполук іонів урану (VI) з гексаціаноферат(II)-іонами в міжшаровому просторі ШПГ. Можливо, вилучення досліджуваного іона металу в зазначеній вище області рН також відбувається внаслідок ізоморфного заміщення  $\text{UO}_2^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  у складі сорбенту [116] та за рахунок зв'язування U(VI) з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів.

Зсув рН<sub>рівн</sub> у слабокислу та лужну області рН, що спостерігається, як і у випадку з іншими представниками Zn/Al-ШПГ [131–133], обумовлений наявністю в структурі сорбенту амфотерних елементів – Zn(II) та Al(III).



1 – рН<sub>0</sub>; 2 – рН<sub>рівн</sub>

Рисунок 3.1 – Вплив рН на вилучення U(VI) з водних розчинів сорбентом Zn/Al-FeCN при  $C_{U(VI)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>;  $m_{сорб}=0,100$  г;  $I(NaClO_4)=0,01$ ;  $t_{сорб}=3$  год

Подальше підвищення значення рН<sub>0</sub> до 9,0 (рН<sub>рівн</sub>=7,3) викликає незначне зниження сорбції U(VI) на Zn/Al-FeCN за рахунок збільшення вмісту аніонних форм U(VI) –  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ ,  $[(UO_2(CO_3)_3)]^{4-}$ , що утворюються при контакті водного розчину з повітрям [7, 8], та ОН<sup>-</sup>-іонів.

Ймовірно, в цій області рН вилучення U(VI) відбувається у результаті іонного обміну гексаціаноферат(II)-аніонів з аніонними формами урану (VI) у міжшаровому просторі сорбенту. Однак зазначені аніонні комплекси U(VI), сорбуючись на зовнішній, спочатку позитивно зарядженій, поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, надають їй негативний заряд. До того ж можливий також частковий обмін  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -аніонів у міжшаровому просторі на ОН<sup>-</sup>-аніони з водного розчину [191], що призводить до деякого зниження сорбційної здатності Zn/Al-FeCN.

### 3.1.2 Вплив тривалості сорбції

З метою визначення часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, вивчено вплив тривалості сорбції U(VI) з водного розчину на Zn/Al-FeCN протягом 24 год. Як видно з рис. 3.2, величини сорбції різко зростають у перші 0,5 год, далі поступово збільшуються та через 3 год досягається сорбційна рівновага. Висока швидкість сорбції U(VI) на початковому етапі пов'язана з великою кількістю доступних активних сорбційних центрів Zn/Al-ШПГ, число яких з часом зменшується. Це призводить з часом до уповільнення сорбції.

Слід зазначити, що розміри міжшарового простору ШПГ впливають на швидкість внутрішньої дифузії, яка, ймовірно, є лімітуючою стадією при вилученні U(VI) внаслідок зв'язування іонів токсиканту з гексаціаноферат(II)-іонами у міжшаровому просторі сорбенту.

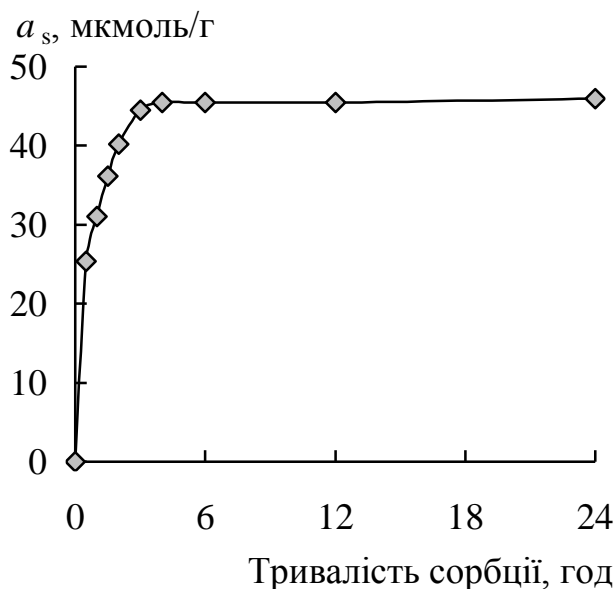
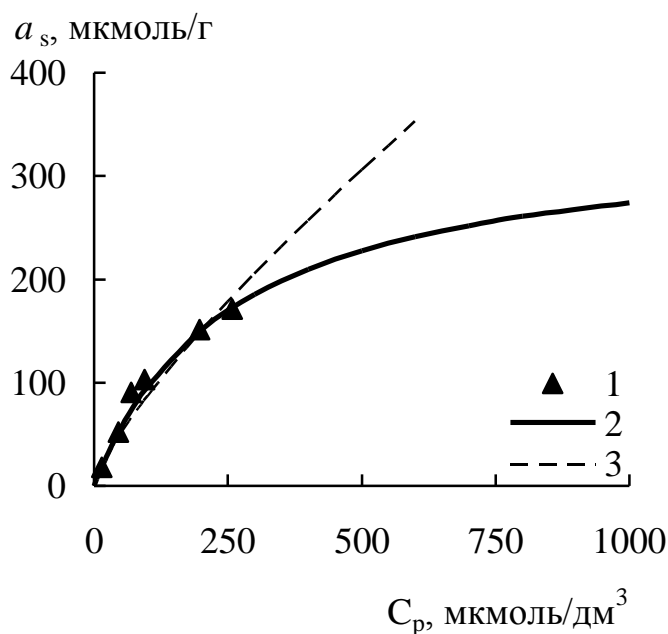


Рисунок 3.2 – Вплив тривалості сорбції на вилучення U(VI) з водних розчинів сорбентом Zn/Al-FeCN при  $pH_0 = 5,0$ ;  $V_{p-ny} = 50 \text{ см}^3$ ;  $m_{сорб} = 0,100 \text{ г}$ ;  $C_{U(VI)} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $I(\text{NaClO}_4) = 0,01$

### 3.1.3 Ізотерми сорбції

Експериментально була отримана ізотерма сорбції U(VI) для сорбенту Zn/Al-FeCN (рис. 3.3). Проведена її обробка відповідно до рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, які є найбільш поширеними для опису систем адсорбції «тверда фаза-рідка фаза» (табл. 3.1).



1 – експериментальні дані; 2 – ізотерма, отримана на підставі рівняння Ленгмюра; 3 – те ж для рівняння Фрейндліха

Рисунок 3.3 – Ізотерми сорбції U(VI) у водних розчинах на Zn/Al-FeCN при  $pH_0=5,0$ ;  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>;  $m_{сорб}=0,100$  г;  $I(NaClO_4)=0,01$ ;  $t_{сорб}=3$  год

Як видно з рис. 3.3, зазначені рівняння задовільно описують експериментальні дані практично у всій області ізотерм (при всіх ступенях заповнення адсорбційного шару). Коефіцієнти кореляції досить високі в обох випадках ( $R>0,99$ ). Значення коефіцієнта  $1/n$  у рівнянні Фрейндліха вказує на енергетичну неоднорідність сорбційних центрів поверхні та наближається до одиниці і становить 0,781. Це свідчить про досить значну однорідність поверхні зразка Zn/Al-FeCN.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти рівнянь сорбції U(VI) на Zn/Al-FeCN при  $pH_0=5,0$ ;  $V_{p-ну}=50 \text{ см}^3$ ;  $m_{сорб}=0,100 \text{ г}$ ;  $I(\text{NaClO}_4)=0,01$ ;  $t_{сорб}=3 \text{ год}$

По Фрейндліху			По Ленгмюру		
$a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
$K$	$1/n$	$R^*$	$k$	$a_\infty, \text{ мкмоль/г}$	$R^*$
2,39	0,781	0,9934	0,004	344,83	0,9974

\*R – коефіцієнт кореляції.

В області низьких концентрацій U(VI) спостерігається практично повне поглинання токсиканту сорбентом; при подальшому збільшенні концентрації іона металу відбувається насичення поверхні Zn/Al-ШПГ. Гранична адсорбція U(VI) сорбентом Zn/Al-FeCN, розрахована виходячи з рівняння Ленгмюра, становить 344,8 мкмоль/г.

#### 3.1.4 Вплив макрокомпонентів вод

Враховуючи високу схильність U(VI) до комплексоутворення та знаходження його в природних і стічних водах переважно в аніонних формах, було досліджено вплив концентрації таких основних макрокомпонентів вод, як катіонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$ , а також аніонів  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  на вилучення U(VI) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ. Встановлено, що іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  не зменшують сорбцію U(VI) у досліджуваному водному розчині в широкому діапазоні їх концентрацій ((25÷200) мг/дм<sup>3</sup>).

На рис. 3.4 показано, що при низьких концентраціях (до 3 мг-екв/дм<sup>3</sup>) гідрокарбонат-іони практично не впливають на вилучення U(VI). Збільшення концентрації  $\text{HCO}_3^-$ -іонів до 5÷15 мг-екв/дм<sup>3</sup> у водному розчині призводить до поступового зниження ступеня очищення водного середовища від U(VI), що пов'язано з домінуванням аніонних карбонатних форм U(VI), особливо  $[(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

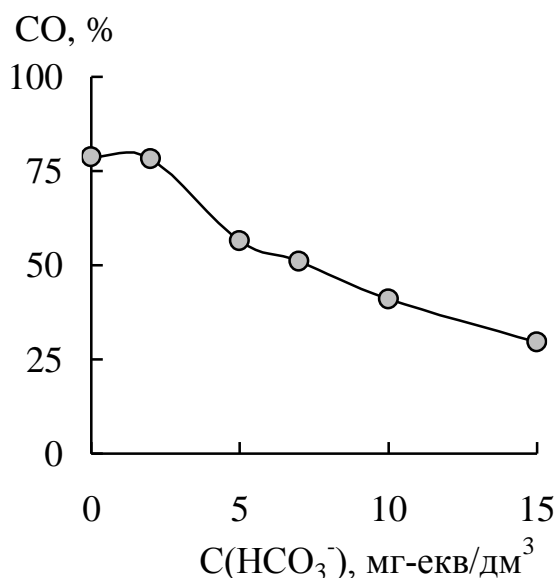


Рисунок 3.4 – Вплив концентрації гідрокарбонат-іонів на ступінь очищення водних розчинів від U(VI) сорбентом Zn/Al-FeCN при рН<sub>0</sub>=5,0; C<sub>U(VI)</sub>=1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>; V=50 см<sup>3</sup>; m=0,100 г; I(NaClO<sub>4</sub>)=0,01; t<sub>сорб</sub>=3 год

Слід відмітити, що згідно [2], U(VI) не утворює комплексів з гідрокарбонат-іонами, проте ці аніони, внаслідок зсуву вуглекислотної рівноваги у водному розчині в присутності іонів металу, відіграють визначальну роль при утворенні міцних аніонних карбонатних комплексів U(VI) при рН, значно нижчих області появи карбонат-іонів (рН=8,3) [8].

### 3.1.5 Вплив дози сорбенту

Для комплексної оцінки ефективності Zn/Al-FeCN у процесах очищення реальної стічної шахтної води (рН≈8,0) складу, наведеного на с. 44, визначено ступінь вилучення U(VI) при різних дозуваннях сорбенту 1÷6 г/дм<sup>3</sup> (табл. 3.2).

Як видно, при дозі Zn/Al-FeCN 6 г/дм<sup>3</sup> спостерігається досить високий ступінь очищення води від токсиканту, що складає 85,5 % (рН<sub>рівн</sub>=7,5). Це суттєво вище ступеня очищення кальцинованою формою Zn/Al-ШПГ (19 %) [131], та вказує на поглинання як катіонних, так і аніонних форм U(VI).

Таблиця 3.2 – Вплив дози сорбенту Zn/Al-FeCN на ступінь очищення реальної стічної шахтної води від U(VI) при  $pH_0 \approx 8,0$ ,  $V=50 \text{ см}^3$

Доза, г/дм <sup>3</sup>	pH <sub>рівн</sub>	CO, %
0,5	7,15	59,1
2,0	7,32	73,3
3,0	7,38	74,3
6,0	7,50	85,5

### 3.2 Вилучення урану (VI) баромембранними методами

Використання баромембранних методів дозволяє створити економічно високоефективні та маловідходні технології переробки водних розчинів неорганічних екотоксикантів. Баромембранні методи обробки вод, порівняно з більш поширеними, мають ряд переваг, зокрема: універсальність процесу; можливість проведення процесу без введення додаткових реагентів; істотне зменшення відходів та шламів, що полегшує їх утилізацію або захоронення; можливість рециклу речовин, які вилучаються; порівняно проста конструкція установок; низькі питомі енергозатрати, які мало залежать від потужності установки. Тому останнім часом у всьому світі спостерігається підвищений інтерес до баромембранних технологій, які набувають все більшого значення в процесах розділення сумішей різного характеру [198–200].

Баромембранний метод, як правило, підбирається залежно від фазово-дисперсного стану та хімічного складу розчинів або сумішей, що розділяються [201–203]. Для зміни фазово-дисперсного стану сумішей в останні роки часто використовують різні хімічні та фізико-хімічні процеси. Поєднання міцелоутворення та УФ- або НФ-методів може бути ефективним для вилучення неорганічних іонів токсичних металів із забруднених вод [204–207]. Застосування МПУФ та МПНФ дозволить істотно розширити можливості баромембранних методів.

У роботах [169, 208] розглянуто можливість використання процесів УФ та НФ, а також МПУФ та МПНФ для очищення забруднених вод від U(VI).

### 3.2.1 Вплив рН на ефективність вилучення урану (VI) методом МПУФ

На рис. 3.5 зображено результати впливу рН на вилучення U(VI) УФ з використанням аніонних ПАР з різною просторовою будовою. Крива 1 характеризує ефективність вилучення U(VI) із забруднених вод при застосуванні NaДДС. Зі збільшенням рН коефіцієнт затримувannya U(VI) дещо зростає. Це може бути пов'язано з тим, що в примембранному шарі за умов експерименту утворюються міцели АПАР, здатні зв'язувати U(VI), комплекси U(VI) з NaДДС та гідросокомплексів U(VI). Також відомо [7, 209], що зі збільшенням рН кількість гідросокомплексів U(VI) зростає, що теж сприяє затримувannya U(VI) мембраною. При використанні NaДДБС характер залежності схожий з попереднім (рис. 3.5, крива 2), однак величини коефіцієнтів затримувannya U(VI) дещо нижчі.

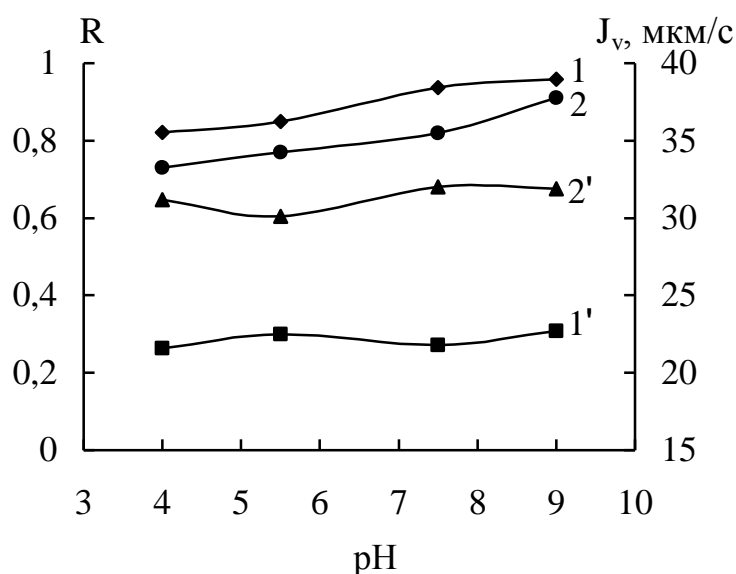


Рисунок 3.5 – Залежність коефіцієнту затримувannya U(VI) (1, 2) мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (1', 2') від рН при використанні NaДДС (1, 1') та NaДДБС (2, 2')



Цей факт можна пояснити тим, що бензольне кільце в молекулах NaДДБС, можливо, стерично перешкоджає доступу ПАР до U(VI), який знаходиться в розчині у вигляді уранілу також розгалуженої просторової будови. Трансміембранний потік в обох випадках практично не змінюється зі збільшенням рН. При використанні NaДДС він перебував на рівні 22 мкм/с, NaДДБС – 32 мкм/с. Така різниця трансміембранних потоків може бути обумовлена тим, що на іонному рівні концентрацій NaДДС лінійної будови, не зв'язаний у міцели, може в більшій мірі, ніж NaДДБС, проникати в пори мембрани, зменшуючи таким чином їх розмір, а, відповідно, і трансміембранний потік.

### 3.2.2 Вплив аніонних ПАР – NaДДС та NaДДБС, на очищення водних розчинів, що містять уран (VI), ультрафільтрацією

На рис. 3.6, 3.7 показано залежність коефіцієнтів затримування U(VI) мембраною УПМ-20 (криві 1, 1') та трансміембранного потоку (криві 2, 2') від концентрації введеного в систему АПАР.

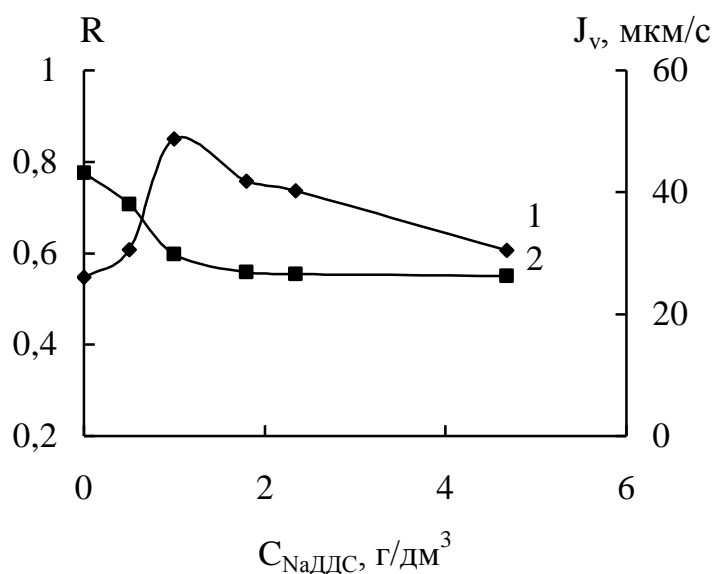
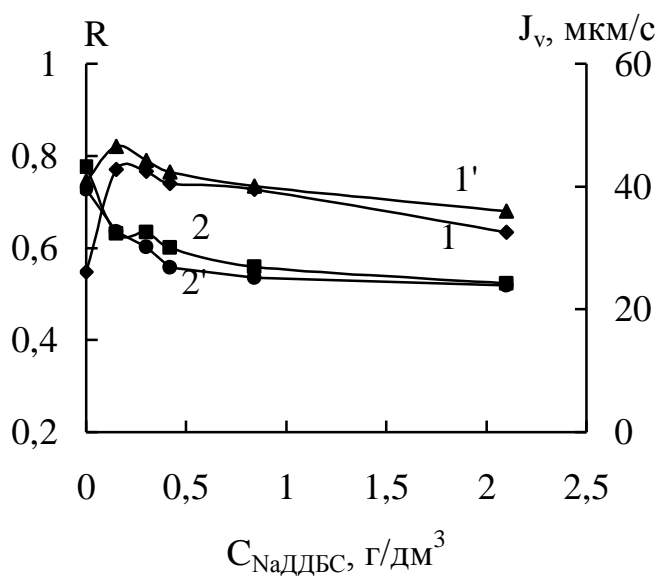


Рисунок 3.6 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) мембраною УПМ-20 та трансміембранного потоку від концентрації NaДДС при тиску 400 кПа та рН=5,5

Представлені результати свідчать про те, що максимальний коефіцієнт затримування  $U(VI)$  – 0,85 для досліджуваної мембрани отриманий при введенні в розчин  $1,0 \text{ г/дм}^3$   $\text{NaДДС}$  при  $\text{pH}=5,5$ . Разом з тим максимальні коефіцієнти затримування  $U(VI)$  – 0,77 та 0,82 для досліджуваної мембрани отримані при введенні в розчин  $0,15 \text{ г/дм}^3$   $\text{NaДДБС}$  при  $\text{pH}=5,5$  та  $7,5$ , відповідно.



1, 2 –  $\text{pH}=5,5$ ; 1', 2' –  $\text{pH}=7,5$

Рисунок 3.7 – Залежність коефіцієнтів затримування  $U(VI)$  (1, 1') мембраною УПМ-20 та трансмембранних потоків (2, 2') від концентрації  $\text{NaДДБС}$  та  $\text{pH}$  при тиску 400 кПа

Варто зазначити, що коефіцієнти затримування  $U(VI)$  мембраною УПМ-20 за відсутності ПАР становлять 0,55 при  $\text{pH}=5,5$  та 0,75 – при  $\text{pH}=7,5$ . Слід зазначити, що на кривих залежностей для досліджуваної мембрани спостерігається максимум при концентраціях ПАР, близьких до ККМ (рис. 3.6, 3.7, криві 1, 1'). Надалі відбувається зниження коефіцієнтів затримування  $U(VI)$ . Це може бути пов'язане з тим, що в діапазоні концентрацій, нижче ККМ,  $\text{NaДДС}$  та  $\text{NaДДБС}$  утворюють комплекси з іоном металу, як наведено в [210]. Крім цього, визначальну роль, ймовірно, відіграє міцелоутворення в

примембранному шарі, оскільки при наведених вище концентраціях ПАР у примембранному шарі ( $1,0 \text{ г/дм}^3$  НаДДС та  $0,15 \text{ г/дм}^3$  НаДДБС) їх концентрація може досягати ККМ внаслідок концентраційної поляризації. Тому коефіцієнт затримування досліджуваного токсиканту збільшується в такому діапазоні. Коли концентрація АПАР дорівнює ККМ або перевищує таку, утворені міцели менше схильні до зв'язування металу, тому його концентрація в пермеаті зростає, а ступінь очищення забрудненої води зменшується. Також частина  $U(VI)$  проходить крізь пори мембрани в пермеат разом з тими молекулами ПАР, які не зв'язані в міцели. Про проходження ПАР крізь УФ-мембрану свідчать результати експериментів, наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Концентрація НаДДС та НаДДБС в пермеатах (С), отриманих при очищенні води від  $U(VI)$  методом МПУФ, при різних вихідних концентраціях НаДДС і НаДДБС ( $C_0$ ) та рН

Проба пермеату	$C_{\text{НаДДС}}, \text{ мг/дм}^3$				$C_{\text{НаДДБС}}, \text{ мг/дм}^3$			
	$C_0=1000 \text{ мг/дм}^3$ (<ККМ)		$C_0=4680 \text{ мг/дм}^3$ (>ККМ)		$C_0=150 \text{ мг/дм}^3$ (<ККМ)		$C_0=840 \text{ мг/дм}^3$ (>ККМ)	
	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5
2	848	597	2000	1325	46	29	132	127
4	790	605	2542	1292	46	38	166	135
6	958	692	2758	1575	62	55	209	145
7	992	800	3817	1583	72	58	228	202

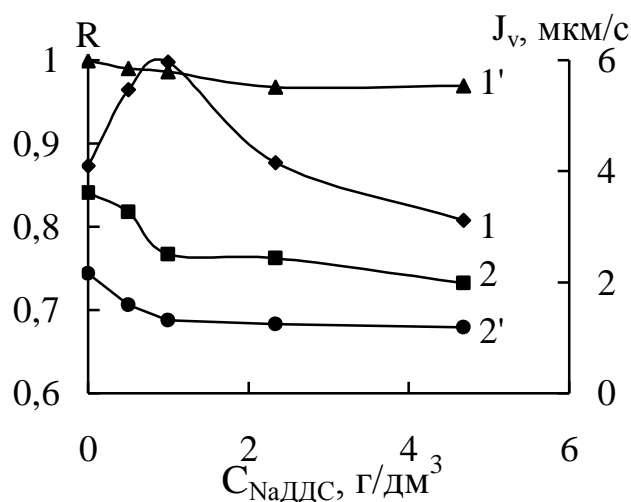
Як видно з представлених результатів, АПАР, незалежно від їх будови та  $M_r$ , присутні в пермеаті, тобто проходять крізь мембрану УПМ-20. НаДДС затримується менше, ніж НаДДБС, що пов'язано, ймовірно, стеричним фактором молекули НаДДБС (наявністю бензольного кільця). Краще затримування досліджуваних АПАР при більш високих рН зумовлено тим, що зі збільшенням рН кількість комплексних форм  $U(VI)$  зростає [7, 209], тому це сприяє затримуванню мембраною не тільки  $U(VI)$ , але й аніонних ПАР.

Визначення трансмембранного потоку мембрани УПМ-20 показало, що при очищенні уранвмісних вод за допомогою NaДДС при концентрації  $1,0 \text{ г/дм}^3$  цей показник зменшується від  $43 \text{ мкм/с}$  до  $26 \text{ мкм/с}$  (рис.3.6, крива 2). При використанні NaДДБС трансмембранний потік зменшується від  $43 \text{ мкм/с}$  до  $24 \text{ мкм/с}$  ( $\text{pH}=5,5$ ) та від  $39 \text{ мкм/с}$  до  $24 \text{ мкм/с}$  ( $\text{pH}=7,5$ ) (рис. 3.7, криві 2, 2') при введенні  $\geq 0,15 \text{ г/дм}^3$  NaДДБС. Варто зазначити, що значне зниження трансмембранного потоку у всіх випадках спостерігається при введенні  $1 \text{ г/дм}^3$  NaДДС або  $0,15 \text{ г/дм}^3$  NaДДБС в уранвмісний водний розчин, що можна пояснити збільшенням в'язкості системи при додаванні АПАР, а також – утворенням на поверхні мембрани шару з міцел, асоціатів АПАР з U(VI) та гідроксокомплексів урану. Подальше збільшення концентрації АПАР практично не впливає на трансмембранний потік, що підтверджується результатами, представленими на рис. 3.6, 3.7.

3.2.3 Вплив NaДДС та NaДДБС на НФ-процес очищення водних розчинів, що містять уран (VI)

На рис. 3.8, 3.9 показано залежність коефіцієнтів затримування U(VI) мембраною ОПМН-П (криві 1, 1') та трансмембранних потоків (криві 2, 2') від концентрації доданих у систему NaДДС (або NaДДБС). Наведені результати свідчать, що максимальний коефіцієнт затримування U(VI) –  $0,99$  для досліджуваної нанофільтраційної мембрани отриманий при  $\text{pH}=5,5$  та  $7,5$  при додаванні в розчин  $1,0 \text{ г/дм}^3$  NaДДС, у той час, як коефіцієнт затримування U(VI) мембраною ОПМН-П за відсутності ПАР становить  $0,87$  при  $\text{pH}=5,5$  та  $0,999$  – при  $\text{pH}=7,5$ , відповідно. Для досліджуваної мембрани при  $\text{pH}=5,5$ , спостерігається максимум при концентраціях NaДДС, близьких до ККМ (рис. 3.8, крива 1). Потім відбувається зменшення величини коефіцієнту затримування U(VI). Як показано вище, це може бути пов'язано з тим, що в діапазоні концентрацій нижче ККМ NaДДС утворює комплекси з досліджуваним іоном металу згідно [210]. Крім цього, головну роль може

відігравати міцелоутворення в примембранном шарі (внаслідок концентраційної поляризації). Тому коефіцієнт затримування  $U(VI)$  зростає у зазначеному діапазоні. При концентраціях  $NaДДС$  рівних ККМ або вище утворені міцели не зв'язують метал, тому концентрація АПАР у пермеаті зростає, а ступінь очищення забрудненої води відповідно знижується. У дослідженнях, проведених при  $pH=7,5$ , отримані значно кращі результати з вилучення  $U(VI)$ , ніж при  $pH=5,5$ . У водних розчинах, що не містять комплексоутворюючих реагентів, при  $pH=7,5$   $U(VI)$  існує переважно у вигляді гідроксокомплексів [7, 209], що сприяє його затриманню досліджуваною мембраною на 99,9 %.



1, 2 –  $pH=5,5$ ; 1', 2' –  $pH=7,5$

Рисунок 3.8 – Залежність коефіцієнту затримування  $U(VI)$  (1, 1') мембраною ОПМН-П та трансмембранного потоку (2, 2') від концентрації  $NaДДС$  та  $pH$  при тиску 400 кПа

Уведення у водні середовища  $NaДДС$  викликає незначне зменшення коефіцієнтів затримування  $U(VI)$ . Це може бути пов'язано з тим, що незв'язаний у міцели  $NaДДС$  може проникати крізь пори навіть НФ-мембран, як самостійно, так і разом з  $U(VI)$ , що підтверджено відповідними експериментами з визначення наявності в пермеаті не тільки  $U(VI)$ , а й  $NaДДС$  (табл. 3.4). Як

видно, NaДДС присутній у пермеаті, тобто він проходить через пори НФ мембрани, але краще затримується при більш високих рН. Це можна пояснити тим, що зі збільшенням рН частка гідроксоформ U(VI) зростає [7, 209], що сприяє затриманню мембраною не тільки U(VI), але і АПАР.

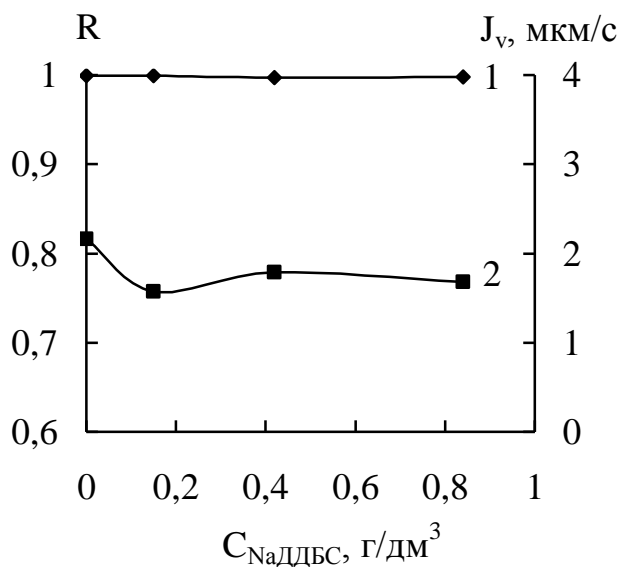


Рисунок 3.9 – Залежність коефіцієнту затримання U(VI) (1) мембраною ОПМН-П та трансмембранного потоку (2) від концентрації NaДДС при тиску 400 кПа та рН=7,5

Визначення трансмембранного потоку мембрани ОПМН-П показало, що у разі очищення уранвмісних вод цей показник зменшується від 3,6 мкм/с до 2,5 мкм/с (рис. 3.8, крива 2) при додаванні NaДДС у концентрації  $\geq 1,0$  г/дм<sup>3</sup> при рН=5,5 та від 2,2 мкм/с до 1,3 мкм/с при рН=7,5 (рис. 3.8, крива 2').

Значне зниження трансмембранного потоку в обох випадках спостерігається при введенні в уранвмісний розчин 1 г/дм<sup>3</sup> ПАР. Подальше збільшення концентрації NaДДС практично не впливає на трансмембранний потік, що підтверджується результатами, представленими на рис. 3.8.

Результати експериментів, проведених із застосуванням NaДДС при рН=7,5 (рис. 3.9) свідчать про те, що U(VI) затримується мембраною ОПМН-П на 99,8–99,9 % у всьому діапазоні концентрацій АПАР. Такі високі коефіцієнти

затримування U(VI) зумовлені тим, що NaДДБС у незначній кількості проходить крізь досліджувану НФ-мембрану (табл. 3.4). Як видно з табл. 3.4, NaДДБС проходить крізь пори мембрани ОПМН-П при рН=5,5, оскільки присутній в пермеаті, та краще затримується при більш високих рН. Це можна пояснити тим, що зі збільшенням рН частка гідросокомплексів U(VI) зростає, що сприяє затримуванню мембраною не тільки U(VI), але і ПАР.

Таблиця 3.4 – Концентрація NaДДС та NaДДБС у пробах пермеату, отриманих при очищенні води від U(VI) методом МПНФ, при різних вихідних концентраціях NaДДС та NaДДБС ( $C_0$ ) та рН

Проба пермеата	$C_{\text{NaДДС}}, \text{мг/дм}^3$				$C_{\text{NaДДБС}}, \text{мг/дм}^3$			
	$C_0=1000 \text{ мг/дм}^3$ (<ККМ)		$C_0=4680 \text{ мг/дм}^3$ (>ККМ)		$C_0=150 \text{ мг/дм}^3$ (<ККМ)		$C_0=840 \text{ мг/дм}^3$ (>ККМ)	
	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5	рН 5,5	рН 7,5
2	221	153	478	328	10,8	5,3	26,1	3,6
4	294	224	412	230	9,5	3,3	21,8	3,3
6	367	251	395	252	7,6	4,9	18,9	2,5
7	437	303	405	348	8,3	5,4	20,1	2,5

При порівнянні результатів, наведених у табл. 3.3 та 3.4, варто зазначити, що NaДДС та NaДДБС краще затримуються НФ-мембраною, ніж УФ-мембраною, що обумовлено, в першу чергу, меншим розміром пор мембрани ОПМН-П. З табл. 3.4 також видно, що NaДДБС затримується НФ-мембраною краще, ніж NaДДС, що обумовлено, ймовірно, наявністю в молекулі NaДДБС бензольного кільця, тобто стеричним фактором. У дослідженнях із застосуванням NaДДБС трансмембранний потік змінюється незначно та перебуває на рівні 1,8 мкм/с.

### 3.2.4 Вплив Тритону X-100 на процес УФ-очищення води від урану (VI)

Отримані результати (рис. 3.10) свідчать про те, що коефіцієнти затримування U(VI) мембраною УПМ-20 при введенні Тритона X-100 менші, ніж у випадку використання АПАР (рис. 3.6, 3.7) у всьому діапазоні їх концентрацій: як при ККМ, так і нижче або вище її.

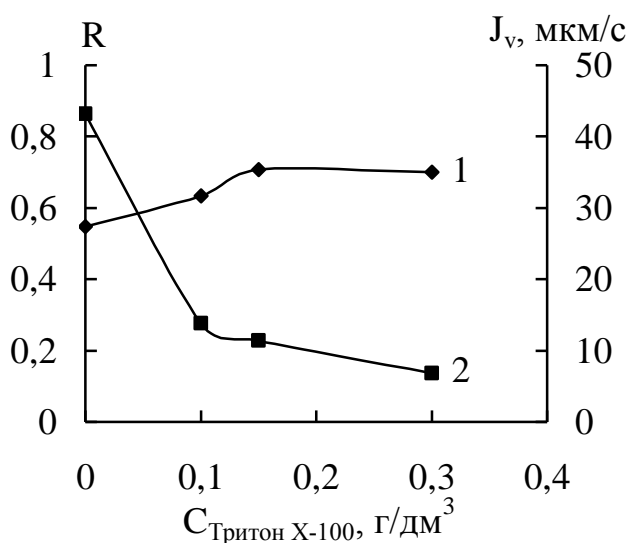


Рисунок 3.10 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1) мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (2) від концентрації Тритону X-100 при тиску 400 кПа та рН=5,5

Погіршення роздільної здатності мембрани УПМ-20 пов'язано з тим, що для міцел неіонних ПАР, представником яких є Тритон X-100, характерна відносно висока  $M_r$  та великі розміри, і їх ККМ набагато нижча, ніж для йонних ПАР з тією ж довжиною вуглеводневого радикалу; а їх солубілізаційна ємність вища аналогічної для йонних ПАР. Однак перевага неіонних ПАР фактично нівелюється утворенням у багатьох випадках дуже стійких макроемульсій, а також тим, що за відсутності специфічних взаємодій між розчиненою речовиною та етиленоксидною групою, відношення ступеня солубілізації, що досягається за неіонними ПАР до аналогічного ступеня для йоногенних ПАР, менше відношення  $M_r$  ПАР. Тому коефіцієнт затримування U(VI) у присутності

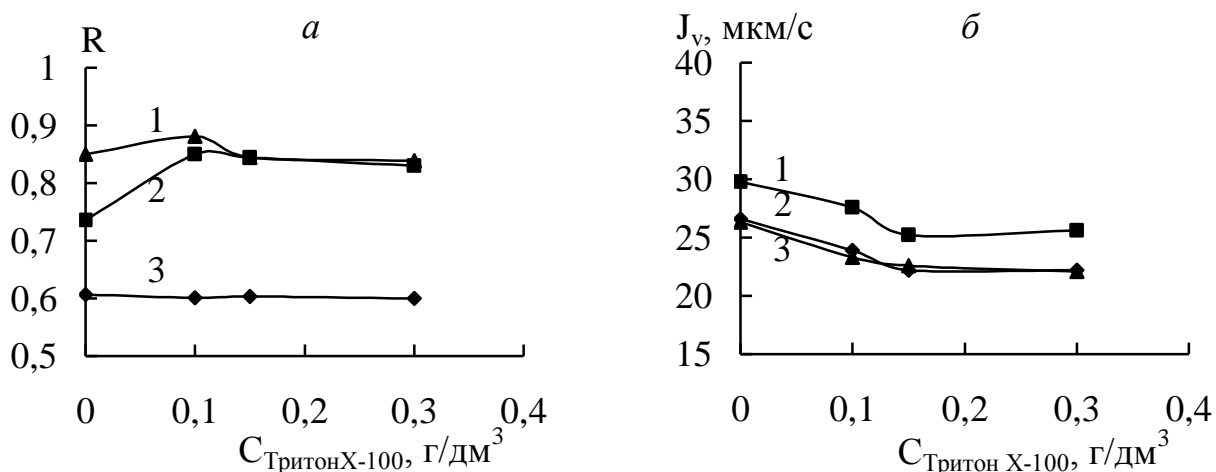


Тритона X-100 значно менший, ніж у випадку використання NaДДС або NaДДБС. У зв'язку з вищенаведеним слід надавати перевагу використанню йонних ПАР у порівнянні з неіонними, особливо у випадку очищення розчинів від іонних забруднень.

Наведені на рис. 3.10 результати отримані при співвідношеннях масових концентрацій U(VI): ТритонX-100 – 1:10, 1:15 та 1:20. Зменшення концентрації U(VI) до 1 мг/дм<sup>3</sup>, тобто збільшення співвідношення «метал: ліганд» до 1:100, 1:150 та 1:200 не приводить до істотного підвищення коефіцієнтів затримування U(VI) мембраною УПМ-20, що узгоджується з даними [207]. При концентрації Тритону X-100 0,1 г/дм<sup>3</sup> спостерігається істотне зниження трансмембранного потоку від 43 до 14 мкм/с для уранвмісних вод (рис. 3.10, крива 2). Подальше збільшення концентрації Тритона X-100 практично не впливає на трансмембранний потік. Різке зменшення трансмембранного потоку можна пояснити тим, що при 0,1 г/дм<sup>3</sup> неіонних ПАР в розчині істотно зростає в'язкість системи. Підвищення концентрації Тритона X-100 не призводить до суттєвої зміни в'язкості системи, тому трансмембранний потік надалі змінюється несуттєво.

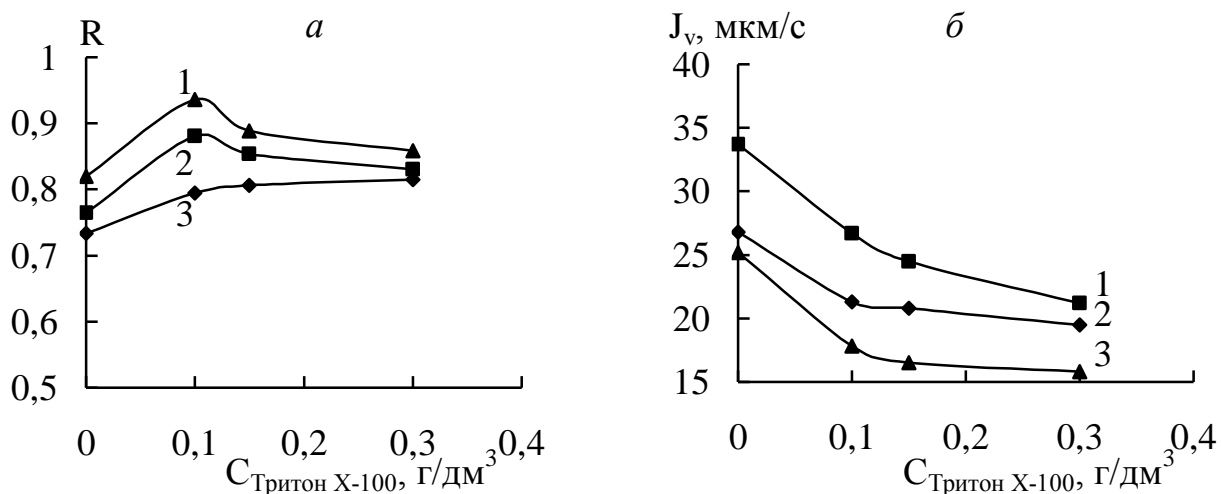
3.2.5 Закономірності затримування урану (VI) із систем «уран (VI)–NaДДС–Тритон X-100» та «уран (VI)–NaДДБС–Тритон X-100» мембраною УПМ-20

Результати впливу Тритону X-100 на затримування урану (VI) при введенні його в розчин NaДДС–U(VI) чи NaДДБС–U(VI) наведено на рис. 3.11, 3.12. У діапазоні концентрацій NaДДС та NaДДБС у розчині нижче ККМ введення Тритону X-100 викликає певне збільшення коефіцієнту затримування U(VI) до 0,88 та 0,94, відповідно (рис. 3.11а, 3.12а, криві 1).



1 –  $C_{\text{NaДДС}}=1,0 \text{ г/дм}^3$ ; 2 –  $C_{\text{NaДДС}}=2,34 \text{ г/дм}^3$ ; 3 –  $C_{\text{NaДДС}}=5,0 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 3.11 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (а) мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (б) від концентрації Тритону X-100 при різних концентраціях NaДДС, тиску 400 кПа та рН=5,5



1 –  $C_{\text{NaДДБС}}=0,15 \text{ г/дм}^3$ , 2 –  $C_{\text{NaДДБС}}=0,42 \text{ г/дм}^3$ , 3 –  $C_{\text{NaДДБС}}=0,84 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 3.12 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (а) мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (б) від концентрації Тритону X-100 при різних концентраціях NaДДБС, тиску 400 кПа та рН=7,5

При концентраціях NaДДС та NaДДБС, рівних ККМ та вище, введення Тритону X-100 несуттєво впливає на затримування U(VI) (рис. 3.11а, 3.12а, криві 2,3). Тобто, введення у систему Тритону X-100 при концентраціях, нижче

ККМ, сприяє процесу зв'язування U(VI) у комплекси та, відповідно, збільшує коефіцієнти його затримувannya. Трансмембранний потік у цих системах зменшується (рис. 3.11б, 3.12б), що обумовлено збільшенням в'язкості системи.

### 3.2.6 Нанofільтраційне вилучення урану (VI) із систем «уран (VI)–НаДДС–Тритон X-100» та «уран (VI)–НаДДБС–Тритон X-100»

Проведено дослідження процесів очищення водних розчинів U(VI) при введенні суміші АПАР–НаДДС ( $C=1$  г/дм<sup>3</sup>) або НаДДБС ( $C=0,15$  г/дм<sup>3</sup>) та неіонного Тритона X-100 ( $C=0,1$  г/дм<sup>3</sup>) при різних рН методом МПНФ. У всіх випадках були отримані високі коефіцієнти затримувannya U(VI). При очищенні уранвмісних вод у присутності Тритона X-100 та НаДДС (рН=5,5 та 7,5) або НаДДБС (рН=7,5), коефіцієнт затримувannya U(VI) досягає 0,999. Трансмембранний потік при цьому знаходиться в межах 1,2–2,0 мкм/с. Це пояснюється тим, що введення Тритону X-100 при концентраціях, нижчих ККМ в систему U(VI)–НаДДС або U(VI)–НаДДБС викликає підвищення ступеню зв'язування U(VI) у комплекси, а, відповідно, і до збільшення коефіцієнтів затримувannya U(VI) НФ-мембраною.

### 3.2.7 Вплив аніонного ПР<sub>2530</sub> на процес УФ-очищення води від урану (VI)

Досліджено вилучення U(VI) УФ при різних концентраціях аніонного ПР<sub>2530</sub> та рН=4,0, при якому досліджуваний радіонуклід у водному розчині знаходиться у вигляді катіонних форм (рис. 3.13). Визначено коефіцієнти затримувannya U(VI) УФ-мембраною УПМ-20 та значення трансмембранного потоку. Як видно, найкращі показники очищення водних розчинів від U(VI) спостерігаються при концентрації ПР<sub>2530</sub>  $\geq 30$  мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3.13, крива 1). Ступінь очищення досягає 0,98. При подальшому збільшенні концентрації ПР<sub>2530</sub> до 50 мг/дм<sup>3</sup>, коефіцієнт затримувannya залишається стабільно високим, що свідчить про практично повне зв'язування ураніл-іонів у комплекси.

Низька ефективність очищення U(VI) при концентрації ПР<sub>2530</sub> < 30 мг/дм<sup>3</sup> зумовлена недостатньо повним зв'язуванням токсиканту в комплекси при зазначених концентраціях ПР<sub>2530</sub>, проте навіть за відсутності реагенту ступінь затримування U(VI) складає 0,18. Трансмембранний потік при підвищенні концентрації до 30 мг/дм<sup>3</sup> полімеру в розчині (рис. 3.13, крива 2) змінюється, зменшуючись від 15,8 до 9,3 мкм/с.

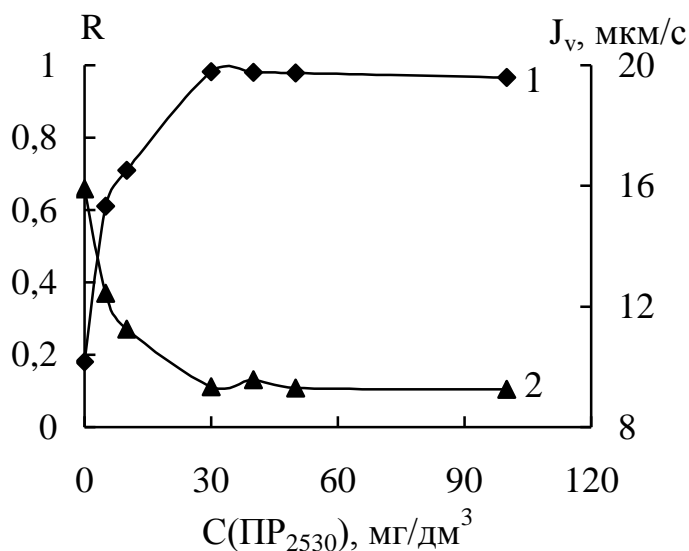


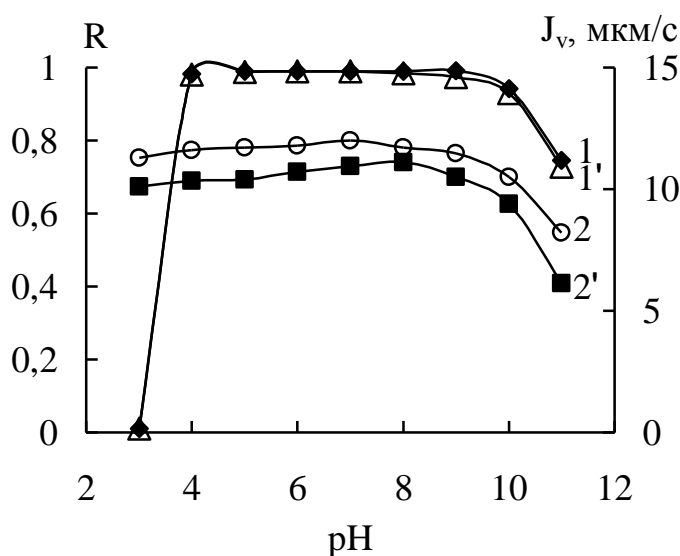
Рисунок 3.13 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1) мембраною УПМ-20 та трансмембранного потоку (2) від концентрації ПР<sub>2530</sub> при рН=4,0

Відомо, що рН водного розчину істотно впливає на ефективність очищення води від сполук U(VI), оскільки (в залежності від кислотності розчину) утворюються його катіонні, нейтральні або аніонні комплекси. На рис. 3.14 представлені результати щодо вибору оптимального рН для вилучення U(VI) з досліджуваних систем. Як видно з рис. 3.14 при концентрації ПР<sub>2530</sub> 30 мг/дм<sup>3</sup> (крива 1) та 40 мг/дм<sup>3</sup> (крива 1') отримані практично однакові результати (R=0,99) в області рН=4,0–9,0.

Трансмембранний потік при обох концентраціях у діапазоні рН=3,0÷9,0 змінювався несуттєво та знаходився на рівні 10–11 мкм/с. Різке зменшення трансмімбранного потоку відбувається при рН>9,0 (J<sub>v</sub> ~ 6–8 мкм/с). Це може

бути обумовлено утворенням більш щільної динамічної мембрани з комплексів  $U(VI)$ – $PP_{2530}$  та утворенням при цих рН гідроксокомплексів  $U(VI)$  [190], що й викликає зменшення трансмембранного потоку. При вмісті  $PP_{2530}$   $40 \text{ мг/дм}^3$  (крива 2') трансмембранний потік дещо нижчий, ніж при  $30 \text{ мг/дм}^3$  (крива 2). Це, можливо, обумовлено збільшенням в'язкості системи внаслідок зростання концентрації  $PP_{2530}$ , що спричиняє зниження трансмембранного потоку.

Отримані результати підтвердили, що оптимальними умовами для УФ-очищення водних розчинів є: концентрація  $PP_{2530}$   $30 \text{ мг/дм}^3$  та  $pH=4,0-9,0$ .



1, 2 –  $30 \text{ мг/дм}^3$ ; 1', 2' –  $40 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок 3.14 – Залежність коефіцієнту затримування  $U(VI)$  мембраною УПМ-20 (1, 1') та трансмембранного потоку (2, 2') від рН при різних концентраціях  $PP_{2530}$

### 3.2.8 Вплив аніонного $PP_{2530}$ на процес НФ-очищення води від урану (VI)

Крім ультрафільтраційного очищення водних розчинів від  $U(VI)$  з застосуванням  $PP_{2530}$ , нами проведені також дослідження з нанофільтраційними мембранами (НФ) (рис. 3.15). Як видно, найвищої ефективності цього процесу з НФ-мембраною ОПМН-П при  $pH=4,0$  (0,95) досягали при концентрації  $PP_{2530}$

30 мг/дм<sup>3</sup>. Варто зазначити, що в даному випадку коефіцієнти затримування U(VI) дещо нижчі аналогічних для УФ-мембрани УПМ-20 (0,99). Це зумовлено тим, що пори мембрани УПМ-20 набагато більші за пори мембрани ОПМН-П. Отже, деякі частинки при УФ-процесі очищення можуть потрапляти в її пори, зменшуючи їх, та, відповідно, збільшуючи коефіцієнт очищення уранвмісних вод і, як показано вище (рис. 3.13, крива 2), стрибкоподібно зменшуючи трансмембранний потік. Тобто, динамічна мембрана при УФ-процесі може утворюватися за змішаним механізмом, коли частки не тільки знаходяться на поверхні мембрани УПМ-20, але й частково – в її порах.

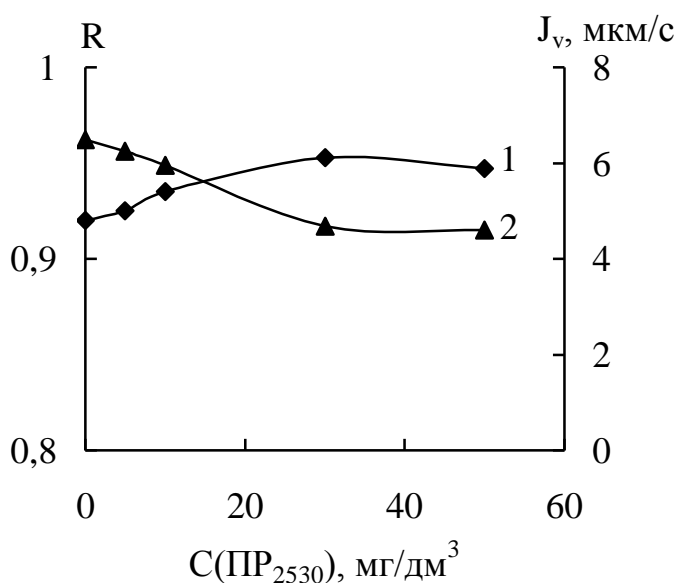
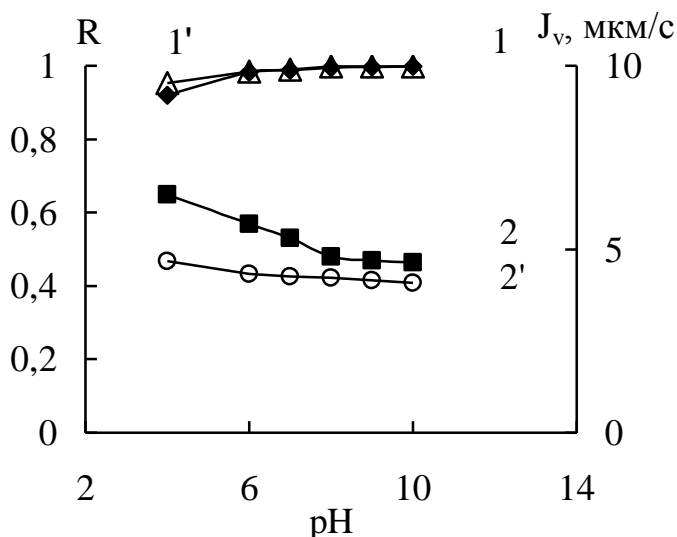


Рисунок 3.15 – Залежність коефіцієнту затримування U(VI) (1) мембраною ОПМН-П та трансмембранного потоку (2) від концентрації ПР<sub>2530</sub> при рН=4,0

У цьому випадку, ймовірно, формується динамічна мембрана на поверхні і в порах досліджуваної НФ, тому концентрація ПР<sub>2530</sub> практично не впливає ні на коефіцієнт затримування (0,93–0,95) (рис. 3.15, крива 1), ні на трансмембранний потік (рис. 3.15, крива 2), оскільки після введення в систему ПР<sub>2530</sub> величина останній змінюється несуттєво: від 6,5 до 4,6 мкм/с.

Нами також досліджено вплив рН на НФ-очищення водних розчинів від U(VI) при оптимальній концентрації ПР<sub>2530</sub> 30 мг/дм<sup>3</sup> у діапазоні рН=4,0÷10,0. Для порівняння, такі ж дослідження проводили без додавання ПР<sub>2530</sub>. Відповідні результати представлені на рис. 3.16. Як видно, коефіцієнти затримування U(VI) мембраною ОПМН-П в діапазоні рН=6,0÷10,0, як з додаванням ПР<sub>2530</sub> (крива 1), так і без нього (крива 1') практично співпадають ( $\approx 0,99$ ). Реагент практично не впливає на трансмембранний потік (криві 2, 2'): в розчинах без ПР<sub>2530</sub> трансмембранний потік дещо вищий тільки в діапазоні рН=4,0÷7,0, в той час як при рН $\geq$ 8,0 значення трансмембранного потоку практично не відрізняються та знаходяться на рівні 4 мкм/с.



1, 2 – в присутності ПР<sub>2530</sub> 30 мг/дм<sup>3</sup>; 1', 2' – у відсутності ПР<sub>2530</sub>

Рисунок 3.16 – Вплив рН на коефіцієнт затримування U(VI) мембраною ОПМН-П (1, 1') та трансмембранний потік (2, 2')

На зменшення трансмембранного потоку в НФ-процесі без ПР<sub>2530</sub> у діапазоні рН=4,0÷7,0, ймовірно, впливає утворення гідроксокомплексів уранілу –  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  [211], що формують динамічну мембрану на поверхні мембрани ОПМН-П. Ці комплекси значно менші за розміром, ніж комплекси U(VI)–ПР<sub>2530</sub>, та можуть частково

перекривати пори мембрани ОПМН-П, зменшуючи тим самим трансмембранний потік.

Нами також були проведені дослідження впливу макрокомпонентів води з використанням солей NaCl та CaCl<sub>2</sub> на УФ-вилучення U(VI) із забрудненої води при концентрації ПР<sub>2530</sub> 30 мг/дм<sup>3</sup> та рН=7,5 (табл. 3.5). Отримані результати свідчать про те, що при збільшенні концентрації Na<sup>+</sup> та Ca<sup>2+</sup> відбувається погіршення показників очищення. Коефіцієнт затримування U(VI) мембраною УПМ-20 зменшується від 0,99 до 0,85 у присутності хлориду натрію та від 0,99 до 0,36 – у присутності CaCl<sub>2</sub>. Трансмембранний потік при цьому також знижується: від 11,8 до 8,9 мкм/с та від 11,8 до 7,9 мкм/с при введенні NaCl та CaCl<sub>2</sub>, відповідно. Погіршення показників очищення при збільшенні концентрації макрокатіонів і, особливо, CaCl<sub>2</sub>, ймовірно, пов'язано з концентраційною поляризацією та збільшенням осмотичного тиску в системі [187]. Крім того, більш різке зниження коефіцієнта затримування U(VI) в присутності CaCl<sub>2</sub> може бути обумовлено екрануванням іонами кальцію фіксованого заряду функціональних груп ПР<sub>2530</sub>[212].

Таблиця 3.5 – Вплив концентрації NaCl та CaCl<sub>2</sub> на коефіцієнт затримування U(VI) із забруднених вод та трансмембранний потік у присутності 30 мг/дм<sup>3</sup> ПР<sub>2530</sub> при рН=7,5

NaCl			CaCl <sub>2</sub>		
Концентрація NaCl, М	R	J <sub>v</sub> , мкм/с	Концентрація CaCl <sub>2</sub> , М	R	J <sub>v</sub> , мкм/с
0	0,99	11,8	0	0,99	11,8
0,01	0,98	11,7	0,005	0,75	9,3
0,1	0,92	9,3	0,01	0,60	8,9
0,2	0,85	8,9	0,02	0,36	7,9



### 3.2.9 Вплив катіонного $\text{PP}_{650\text{TR}}$ на процес УФ-очищення води від урану (VI)

Відомо, що U(VI) у катіонній формі існує в області  $\text{pH}=4,0\div 7,0$  залежно від його концентрації у розчині (рис. 1.1). При більш високих  $\text{pH}$  U(VI) переходить в аніонні форми, тому нами проведено дослідження з визначення впливу катіонного  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  на вилучення U(VI) УФ при  $\text{pH}=7,5$ , при якому вміст аніонних форм досліджуваного радіонукліду майже зрівнюється з вмістом його катіонних форм (табл. 3.6).

Як бачимо, введення  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  сприяє збільшенню коефіцієнта затримування U(VI) мембраною УПМ-20 до максимально можливих значень (0,999) порівняно з  $\text{PP}_{2530}$ . Цей результат досягнутий при концентрації 0,3 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{PP}_{650\text{TR}}$ , тоді як найкращий – при його концентрації 30 мг/дм<sup>3</sup>. Поліпшення може бути пов'язано з тим, що, хоча  $M_r$   $\text{PP}_{650\text{TR}}$  істотно менша, ніж у  $\text{PP}_{2530}$ ,  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  утворює більш розгалужені комплекси з аніонними формами U(VI), ніж  $\text{PP}_{2530}$  з катіонними формами U(VI), що сприяє більш ефективному затримуванню комплексів U(VI)– $\text{PP}_{650\text{TR}}$ . Динамічна мембрана з  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  та його комплексів з U(VI) формується, найімовірніше, на поверхні мембрани УПМ-20. Трансмембранний потік в проведених дослідженнях (табл. 3.6) зменшується від 14,6 до 10,2 мкм/с.

Таблиця 3.6 – Вплив  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  на коефіцієнт затримування U(VI) із забруднених вод і трансмембранний потік при  $\text{pH}=7,5$

Концентрація $\text{PP}_{650\text{TR}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	R	$J_v$ , мкм/с
0	0,75	14,6
0,1	0,99	12,8
0,3	0,999	12,6
30,0	0,99	10,2

Крім того, було досліджено вплив макрокомпонентів води, що створювали введенням у водний розчин NaCl та CaCl<sub>2</sub>, на УФ-вилучення U(VI) із забрудненої води при концентрації ПР<sub>650TR</sub> 0,3 мг/дм<sup>3</sup> та рН=7,5, характерному для природних вод (табл. 3.7).

Як видно, при збільшенні концентрації NaCl та CaCl<sub>2</sub> відбувається погіршення показників очищення. Коефіцієнт затримувannya U(VI) мембраною УПМ-20 зменшується від 0,999 до 0,85 у присутності NaCl та від 0,999 до 0,23 – CaCl<sub>2</sub>. Трансміембранний потік при цьому знижується: від 12,6 до 11,2 мкм/с та від 12,6 до 11,1 мкм/с при введенні NaCl та CaCl<sub>2</sub>, відповідно.

Таблиця 3.7 – Вплив концентрації NaCl та CaCl<sub>2</sub> на коефіцієнт затримувannya U(VI) із забруднених вод та трансміембранний потік у присутності 0,3 мг/дм<sup>3</sup> ПР<sub>650TR</sub> при рН=7,5

Концентрація NaCl, М	R	J <sub>v</sub> , мкм/с	Концентрація CaCl <sub>2</sub> , М	R	J <sub>v</sub> , мкм/с
0	0,999	12,6	0	0,999	12,6
0,01	0,95	12,5	0,01	0,92	12,4
0,1	0,91	12,4	0,02	0,78	12,3
0,2	0,82	11,2	0,2	0,23	11,1

Як зазначено вище, погіршення показників очищення, ймовірно, пов'язано з концентраційною поляризацією та збільшенням осмотичного тиску в системі [187].

## Висновки до розділу 3

У роботі показана перспективність використання гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ для сорбційного вилучення сполук U(VI) у широкому діапазоні рН=3,0÷9,0 водних середовищ з різним солевмістом і наявністю досить високих концентрацій іонів натрію, калію, кальцію та гідрокарбонат-іонів, характерних як для природних, так і для стічних вод.

Досліджено можливість використання МПУФ та МПНФ для очищення водних середовищ від U(VI). Встановлено, що застосування таких процесів для вилучення U(VI) із забруднених вод найбільш ефективно при концентраціях ПАР як йонних, так і неіонних, близьких до їх ККМ.

Визначено оптимальні умови для УФ-очищення водних середовищ від U(VI): концентрація в присутності полімерних реагентів «Праестол» аніонної природи ПР<sub>2530</sub> 30 мг/дм<sup>3</sup> та рН=4,0–9,0. Коефіцієнт затримування U(VI) мембраною УПМ-20 за вказаних умов досягає 0,99.

Показано, що додавання катіонного ПР<sub>650TR</sub> сприяє збільшенню коефіцієнта затримування U(VI) мембраною УПМ-20 у порівнянні з аніонним ПР<sub>2530</sub> до максимально можливих значень (0,999) в області значень рН, характерних для природних вод.

## РОЗДІЛ 4

### ВИЛУЧЕННЯ ХРОМУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ ТА БАРОМЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ

#### 4.1 Сорбційне вилучення хрому (VI) кальцинованими формами Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ

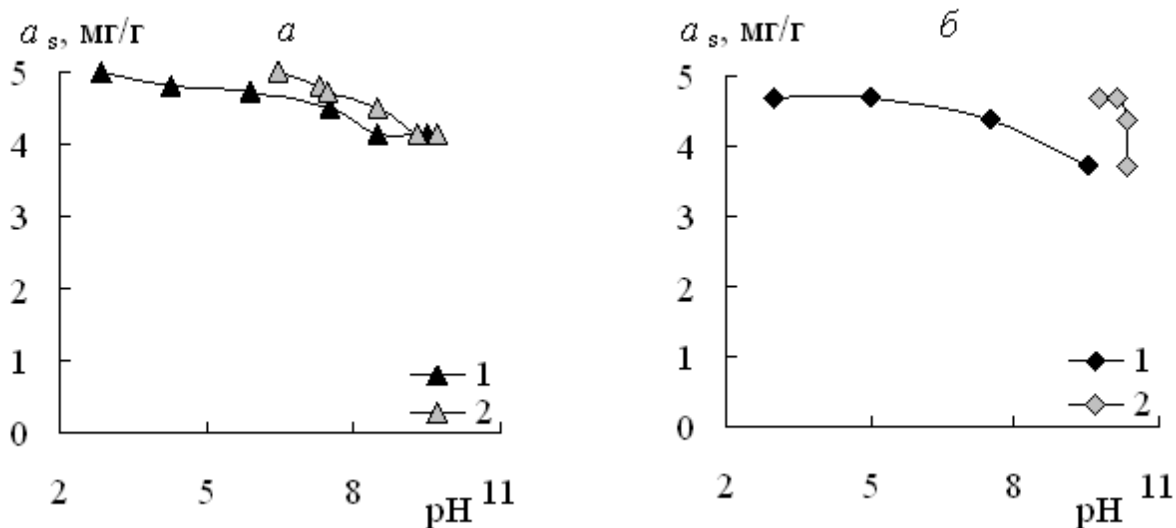
Одним із надзвичайно небезпечних та проблемних для вилучення з водних розчинів токсикантів є хром (VI). У поверхневих та стічних водах хром (VI) присутній у вигляді виключно складних кисневмісних аніонних форм –  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  [1, 25]. Це сприяє значній міграції зазначеного токсиканту в екосистемах та ускладнює його вилучення. Тому для очищення водних середовищ від хрому (VI) сорбційний метод може бути використаний тільки із застосуванням аніонітів.

ШПГ (гідроталькітоподібні матеріали) належать до однієї з поширених груп аніонних неорганічних сорбентів. Відомо, що використання карбонатної форми ШПГ для вилучення хрому (VI) не є ефективним, оскільки карбонат-іони, що знаходяться в міжшаровому просторі, перешкоджають іонному обміну інших аніонів з водних розчинів [119, 213]. Тому для сорбції аніонних форм металів доцільно застосовувати кальциновані ШПГ. Термообробка гідроталькітів при 350–500 °C викликає утворення однорідної суміші подвійних оксидів та підвищує їх сорбційну ємність за рахунок збільшення кількості активних основних центрів. При сорбції аніонів з водного розчину завдяки «ефекту структурної пам'яті» ШПГ [111], тобто при контакті з водним розчином, що містить різні аніони, відбувається регенерація вихідної термообробленої структури вказаних сорбентів.

Нами досліджено процеси сорбції-десорбції Cr(VI) при застосуванні кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Al- та Mg/Fe-ШПГ (гідроталькітів) [214–219].

## 4.1.1 Вплив рН водного розчину на сорбцію хрому (VI)

Досліджено сорбцію хрому (VI) на прикладі кальцинованих форм Zn/Al- та Mg/Al-ШПГ при різних рН водного розчину на (рис. 4.1).

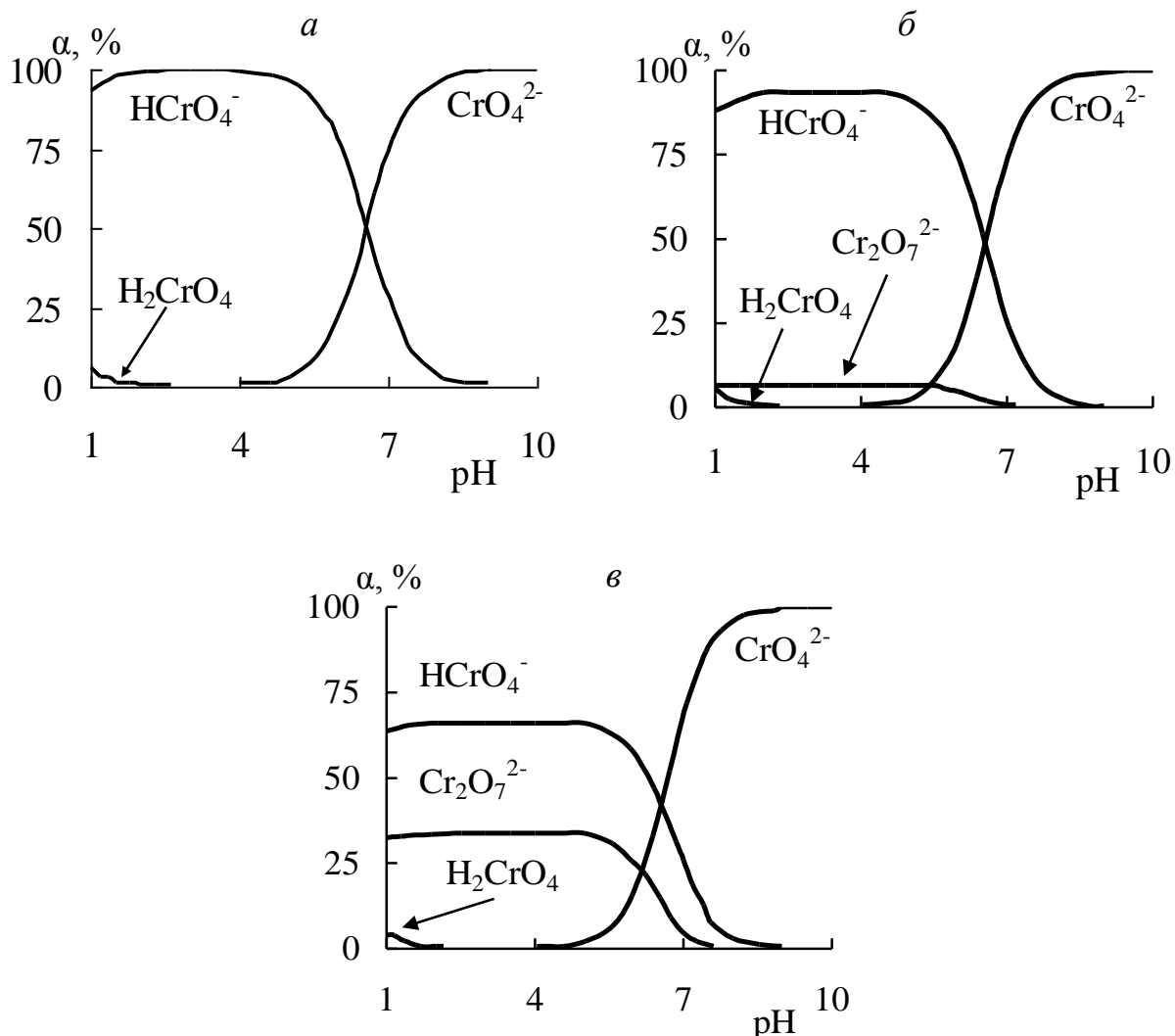


1 – рН<sub>0</sub>, 2 – рН<sub>ривн</sub>

Рисунок 4.1 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції Cr(VI) на Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (а) та Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (б) при C<sub>0</sub><sup>Cr(VI)</sup>=5,2 мг/дм<sup>3</sup>, V<sub>р-ну</sub>=50 см<sup>3</sup>, m<sub>сорб</sub>=0,050 г

Як видно, максимальні величини сорбції Cr(VI) на Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> спостерігаються в області рН<sub>0</sub>≤6,0, що відповідає рН<sub>ривн</sub>=6,4÷7,5, та на Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – при рН<sub>0</sub>≤5,0 (рН<sub>ривн</sub>=9,8÷10,1). При подальшому збільшенні рН<sub>0</sub> вилучення Cr(VI) знижується, особливо на кальцинованій формі Mg/Al-ШПГ. Очевидно, це обумовлено як конкуруючим впливом зростаючої кількості ОН-іонів у водному розчині (блокування зовнішньої поверхні досліджуваних сорбентів, з одного боку, і міжшарового простору – з іншого), так і утворенням різних форм Cr(VI), існування яких залежить від концентрації досліджуваного металу та рН водних середовищ [119]. При концентрації Cr(VI) 5,2 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, і рН=5,0 іон токсичного металу існує переважно (95 %) у вигляді HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, у діапазоні рН=8,0÷10,0 – у вигляді CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рис. 4.2 а).

При більших концентраціях Cr(VI) у кислому та слабкокислому середовищах відбувається протонування хромат-іона і димеризація  $\text{HCrO}_4^-$  з утворенням  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (рис. 4.2 б, в), для лужної області характерне існування  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



$C_{\text{Cr(VI)}}$ , моль/дм<sup>3</sup>:  $1 \cdot 10^{-4}$  (а);  $1 \cdot 10^{-3}$  (б);  $1 \cdot 10^{-2}$  (в)

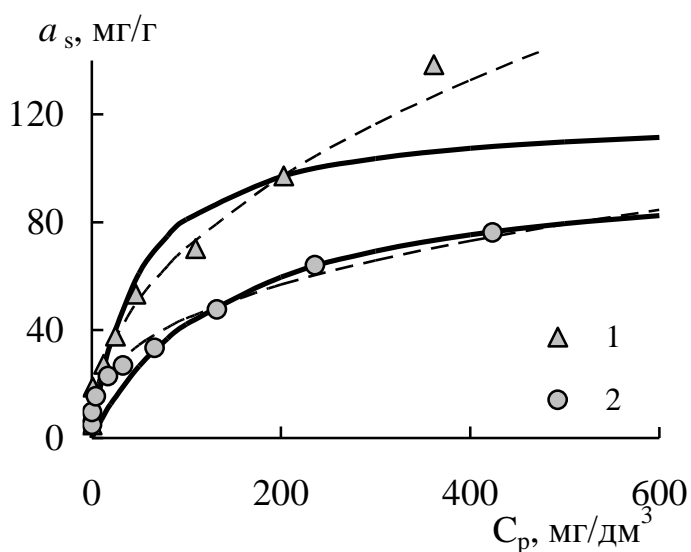
Рисунок 4.2 – Форми знаходження Cr(VI) у водних розчинах в залежності від концентрації іону металу

Це підтверджується даними літератури [1, 220] та розрахунками на підставі констант гідролізу [48] форм існування хрому (VI) у водних середовищах. Відомо, що чим вища валентність аніонів, сорбованих на зовнішній поверхні бруситоподібних шарів ШПГ, яка має спочатку позитивний заряд, тим більш негативного заряду вона набуває, що обумовлює інгібування

подальшої сорбції аніонів [119]. Вилучення хрому (VI) з водних розчинів кальцинованими формами ШПГ відбувається також у результаті іонного обміну в міжшаровому просторі в результаті регідратації сорбційних матеріалів.

#### 4.1.2 Ізотерми сорбції хрому (VI)

Для сорбентів  $Zn_4Al_2O_7$  та  $Mg_4Fe_2O_7$  досліджено сорбцію при різних концентраціях хромат-іонів, ізотерми представлені на рис. 4.3. Проведена їх обробка відповідно за рівняннями Фрейндліха і Ленгмюра (табл. 4.1). Як видно з рис. 4.3, обидва рівняння задовільно описують експериментальні дані практично у всій області ізотерм (при всіх ступенях заповнення адсорбційного шару).



1 –  $Zn_4Al_2O_7$ ; 2 –  $Mg_4Fe_2O_7$

Рисунок 4.3 – Ізотерми сорбції Cr(VI) у водних розчинах на кальцинованих формах ШПГ при  $C_0^{Cr(VI)}=5,2$  мг/дм<sup>3</sup>,  $pH_0=5,0$ ,  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб.}=0,050$  г. Символи – експериментальні дані; пунктир – ізотерми, отримані на основі рівняння Фрейндліха; лінія – те ж для рівняння Ленгмюра

В області низьких концентрацій Cr(VI) спостерігається практично повне його поглинання поверхнею обох досліджуваних сорбентів, однак при подальшому збільшенні концентрації іона металу величини його сорбції досягають більших значень на кальцинованій формі Zn/Al-ШПГ (див. рис. 4.3): граничні адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для  $Zn_4Al_2O_7$  складають 120,5 мг/г, для  $Mg_4Fe_2O_7$  – 102,0 мг/г (див. табл. 4.1). Очевидно, це обумовлено різною величиною зміщення значень  $pH_0=5,0$  у лужну область (для сорбентів на основі гідроксидів Zn(II) та Al(III) –  $pH_{рівн}=7,5-8,2$ ), для сорбентів на основі гідроксидів Mg(II) та Fe(III) –  $pH_{рівн}=9,2-10,4$ ). Раніше нами було встановлено, що чим вище pH, тим нижчий ступінь вилучення Cr(VI), тобто чим більша концентрація OH-іонів, тим суттєвіший спостерігається їх конкуруючий вплив, таким чином зменшуючи сорбцію аніонів Cr(VI) на сорбенті з більш лужними властивостями.

Таблиця 4.1 – Коефіцієнти рівнянь сорбції Cr(VI) на кальцинованих формах Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ при  $pH_0=5,0$ ,  $t_{сорб}=1$  год

Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	$a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
	$K$	$1/n$	$R^*$	$k$	$a_\infty$ , мг/г	$R^*$
$Zn_4Al_2O_7$	8,66	0,456	0,9999	0,020	120,5	0,9969
$Mg_4Fe_2O_7$	8,40	0,361	0,9828	0,007	102,0	0,9985

\* $R$  – коефіцієнт кореляції.

Слід також відмітити, що зі збільшенням вихідної концентрації Cr(VI) у водному розчині підвищується кількість біхромат-аніонів (див. рис. 4.2 б, в), що призводить до уповільнення сорбції на обох сорбентах, оскільки вилучення зазначеного токсиканту у вигляді  $Cr_2O_7^{2-}$  є, очевидно, стерично менш вигідним, ніж у вигляді  $HCrO_4^-$  і  $CrO_4^{2-}$ .



У табл. 4.2 представлено результати впливу тривалості сорбції Cr(VI) на  $Zn_4Al_2O_7$  на коефіцієнти розподілу Cr(VI) при іонній силі розчину (I) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> (фоновий електроліт – NaNO<sub>3</sub>). Як видно, через 30 хв. контакту водного розчину Cr(VI) з кальцинованим Zn/Al-ШПГ значення  $K_d$  значно підвищується і досягає 7390 см<sup>3</sup>/г, що свідчить про високу селективність цього сорбенту по відношенню до досліджуваного іону металу. Зі збільшенням тривалості сорбції Cr(VI) на  $Zn_4Al_2O_7$  значення  $K_d$  зростає і при 240 хв становить 21620 см<sup>3</sup>/г.

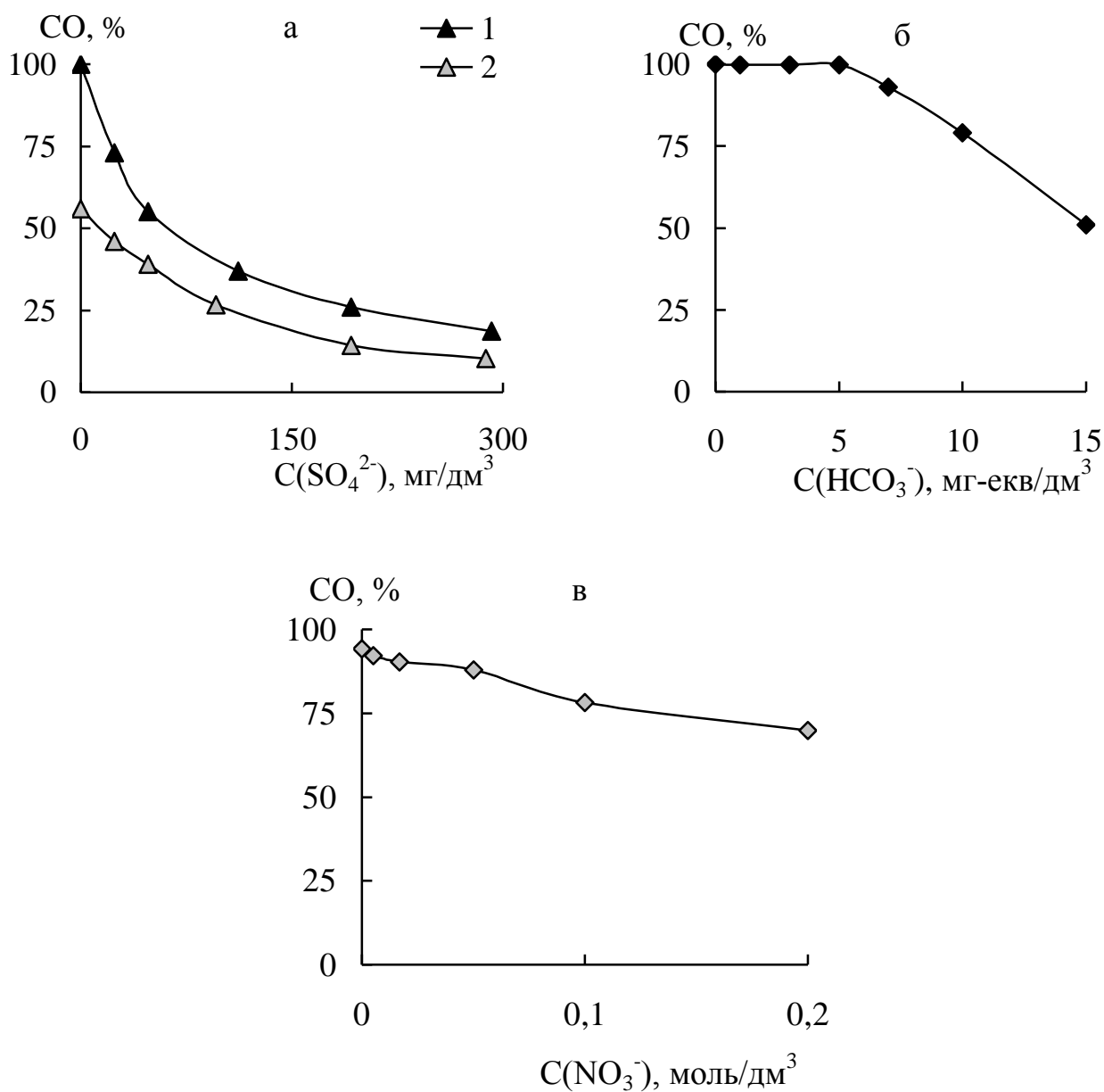
Таблиця 4.2 – Залежність коефіцієнтів розподілу Cr(VI) від тривалості сорбції вказаного іону металу на кальцинованій формі Zn/Al-ШПГ при I(NaNO<sub>3</sub>)=0,01, pH<sub>0</sub>=5,0, C<sub>0</sub><sup>Cr(VI)</sup>=5,2 мг/дм<sup>3</sup>, m<sub>сорб</sub>=0,050 г, V<sub>p-ну</sub>=50 см<sup>3</sup>

Тривалість контакту, хв.	pH <sub>рівн</sub>	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г
1	7,5	1105
10	7,7	4420
30	8,0	7390
60	8,2	10310
90	8,2	13450
120	8,5	15260
180	8,5	17570
240	8,5	21620

#### 4.1.3 Вплив макрокомпонентів води та дози сорбентів на вилучення хрому (VI)

Відомо, що для природних і стічних вод характерна наявність HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> та інших аніонів, які можуть виявляти конкуруючий вплив на ступінь вилучення Cr(VI), оскільки їх розміри (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,240 нм, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,230 нм, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 0,200 нм) між собою дуже близькі [213, 221]. Тому нами

досліджено вплив концентрації даних компонентів на сорбцію іона токсичного металу на  $Zn_4Al_2O_7$  з водних розчинів (рис. 4.4).



1 –  $C_0^{Cr(VI)} = 5 \text{ мг/дм}^3$ ; 2 –  $C_0^{Cr(VI)} = 50 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок – 4.4. Вплив концентрації сульфат- (а), гідрокарбонат- (б) та нітрат-іонів (в) на сорбцію Cr(VI) з водних розчинів кальцинованою формою Zn/Al-ШПГ при  $pH_0=5,0$ ,  $C_0^{Cr(VI)}=5,2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $m_{\text{сорб}}=0,050 \text{ г}$ ,  $V_{p\text{-ну}}=50 \text{ см}^3$

При вихідній концентрації Cr(VI)  $5,2 \text{ мг/дм}^3$  у водному розчині та дозі сорбенту  $1 \text{ г/дм}^3$  сульфат-іони в кількості  $30 \text{ мг/дм}^3$  знижують ступінь

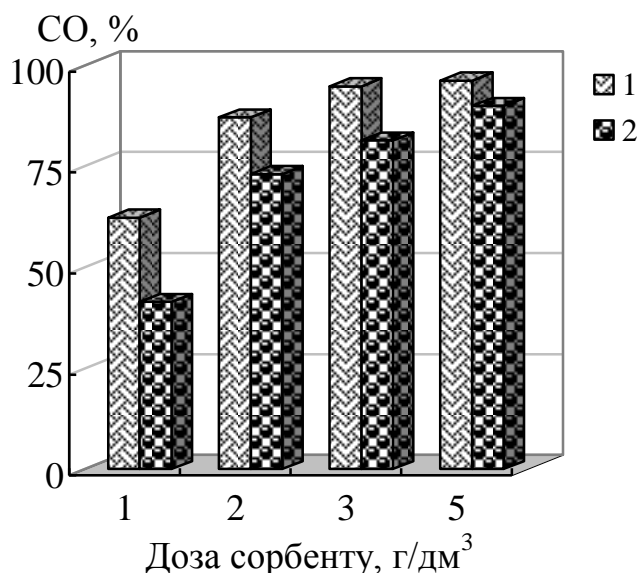
вилучення хромат-іонів сорбентом  $Zn_4Al_2O_7$  на 20 %, а подальше підвищення концентрації сульфат-іонів до  $300 \text{ мг/дм}^3$  призводить до більш різкого зменшення сорбції металу (рис. 4.4 а). Однак при початковій концентрації  $Cr(VI)$   $50 \text{ мг/дм}^3$  конкуруючий вплив  $SO_4^{2-}$ -іона зменшується і при співвідношенні концентрації сульфат- і хромат-іонів 1:1 ступінь очищення від останнього становить 40 %. Вплив однозарядних аніонів на вилучення хрому (VI) кальцинованим  $Zn/Al$ -ШПГ менш істотний (рис. 4.4 б, в): практично не знижують сорбцію  $HCO_3^-$  до  $7 \text{ мг-екв/дм}^3$  та  $NO_3^-$  до  $0,2 \text{ М}$ .

Збільшення дози сорбентів дозволяє зменшити вплив іонів, що заважають, і підвищити ефективність очищення водних розчинів від  $Cr(VI)$  (табл. 4.3, рис. 4.5).

Таблиця 4.3 – Вплив дози кальцинованих форм ШПГ на ступінь очищення водних розчинів від  $Cr(VI)$  при  $pH_0=5,0$ ,  $C_0^{Cr(VI)}=5,2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $V=50 \text{ см}^3$

Сорбент	Доза сорбента, г/дм <sup>3</sup>	Вміст $SO_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	CO, %
$Zn_4Al_2O_7$	1	50	63
	5	50	96
$Mg_4Fe_2O_7$	1	50	38
	5	50	94
$Zn_4Al_2O_7$	1	100	42
	5	100	90
$Mg_4Fe_2O_7$	1	100	24
	5	100	78

Для  $Mg_4Fe_2O_7$  при дозі  $5 \text{ г/дм}^3$  ступінь очищення водних розчинів від  $Cr(VI)$ , що містять  $100$  і  $50 \text{ г/дм}^3$   $SO_4^{2-}$ -іонів, становить  $77$  % і  $90$  %, відповідно. Для  $Zn_4Al_2O_7$  у кількості  $3 \text{ г/дм}^3$  і при концентрації  $SO_4^{2-}$ -іонів  $50 \text{ мг/дм}^3$  у водному розчині спостерігається практично повне вилучення ( $96$  %) токсичного іона металу (рис. 4.5).



$C(\text{SO}_4^{2-})$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 50; 2 – 100

Рисунок 4.5 – Залежність ступеня очищення водних розчинів від Cr(VI) від дози сорбенту  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  та вмісту сульфат-іонів при  $\text{pH}=5,0$ ,  $C_0^{\text{Cr(VI)}}=5,2$  мг/дм<sup>3</sup>,  $V_{\text{р-ну}}=50$  см<sup>3</sup>

При дозі 5 г/дм<sup>3</sup> сорбенту  $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  ступінь очищення водних розчинів від Cr(VI), що містять 100 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів, досягає 90 %.

#### 4.1.4 Вплив природи та концентрації реагентів на десорбцію хрому (VI)

Найбільш витратною частиною технології концентрування є десорбція з подальшою регенерацією або утилізацією сорбенту. Ефективний процес десорбції повинен забезпечувати (по можливості) як відновлення первинних властивостей сорбенту, так і максимальний ступінь десорбції вилученого компонента. Вилуговуюча здатність десорбуючого реагенту визначається його концентрацією, рН розчину та іншими факторами. Тому досліджено вплив різних концентрацій розчинів на десорбцію Cr(VI) у статичних умовах з модельного хроматвмісного зразка кальцинованого Zn/Al-ШПГ (табл. 4.4).

Як видно, при концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> всіх досліджуваних реагентів досягається достатнє вилуговування Cr(VI) з поверхні зразка. Найбільш повно

іон металу десорбується водним розчином  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> NaOH та сумішшю  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> розчинів Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH при співвідношенні 1:1 (ступінь десорбції складає  $\sim 80$  %).

Використання Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в десорбуючих розчинах дозволяє не тільки отримувати Cr(VI), а й регенерувати структуру кальцинованого Zn/Al-ШПГ до його вихідної карбонатної форми. Відомо, що використання зазначених водних розчинів NaOH, а також H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з концентраціями  $\geq 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> та  $\geq 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, відповідно, в якості десорбуючих реагентів у статичних умовах викликає з часом часткове та навіть повне розчинення сорбенту.

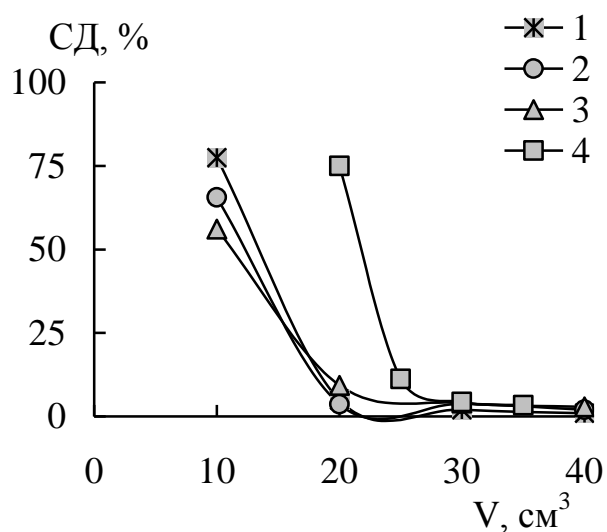
Таблиця 4.4 – Залежність залишкового вмісту Cr(VI) на кальцинованому Zn/Al-ШПГ від концентрації десорбуючих реагентів при  $a_0=1,25$  мг Cr(VI)/г;  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>;  $m_{сорб.}=0,100$  г

Реагент	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>	$a/a_0$ , %
NaOH	0,01	26,96
	0,05	24,35
	0,1	19,74
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,01	29,83
	0,05	27,57
	0,1	24,61
NaOH:Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05:0,05	19,64
	0,02:0,08	24,35
	0,01:0,09	26,96

На рис. 4.6 показана залежність ступеня десорбції Cr(VI) з досліджуваного сорбенту від об'єму вилуговуючих розчинів. Максимальна кількість Cr(VI) вимивається при пропусканні через хроматографічну колонку вже перших  $10$  см<sup>3</sup> розчинів, що свідчить про швидкий іонний обмін між хромат-іонами, які знаходяться у міжшаровому просторі сорбенту і на його зовнішній поверхні, з OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-аніонами реагентів. Найбільш

ефективним в якості десорбуючого реагенту для Cr(VI) є 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH (83,77 % досліджуваного екотоксиканту вимивається після пропускання 40 см<sup>3</sup>), а також суміш 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчинів Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH із співвідношенням 1:1 (93,84 %). Таким чином, за ефективністю десорбції Cr(VI) з кальцинованого Zn/Al-ШПГ у динамічних умовах вилуговуючі реагенти з сумарною концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup> можна розташувати в наступний ряд: (NaOH: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) > NaOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ≥ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

На рис. 4.7 представлені результати впливу тривалості вилуговування 0,1 моль/дм<sup>3</sup> водним розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH (1:1) Cr(VI) з хроматвмісного зразка сорбенту на ступінь його десорбції. Як видно, високий ступінь десорбції Cr(VI) досягається вже через 0,5 год контакту вилуговуючого реагенту з кальцинованим Zn/Al-ШПГ, та зі збільшенням тривалості процесу (до 24 год) його значення практично не змінилося.



1 – NaOH, 2 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
4 – NaOH:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1)

Рисунок 4.6 – Залежність ступеню десорбції Cr(VI) з зразку Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> від об'єму десорбуючих розчинів з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>: m<sub>сорб</sub>=0,500 г

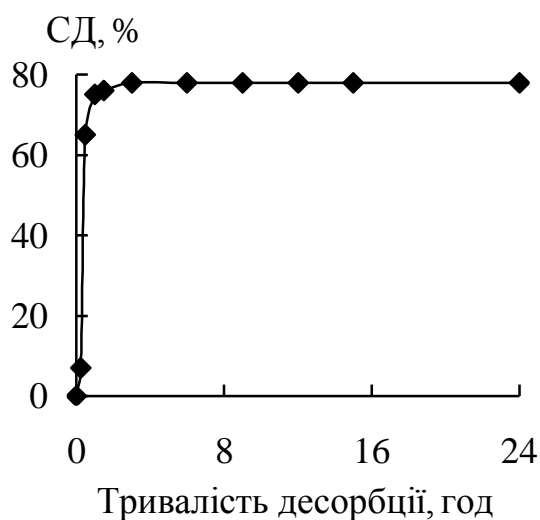


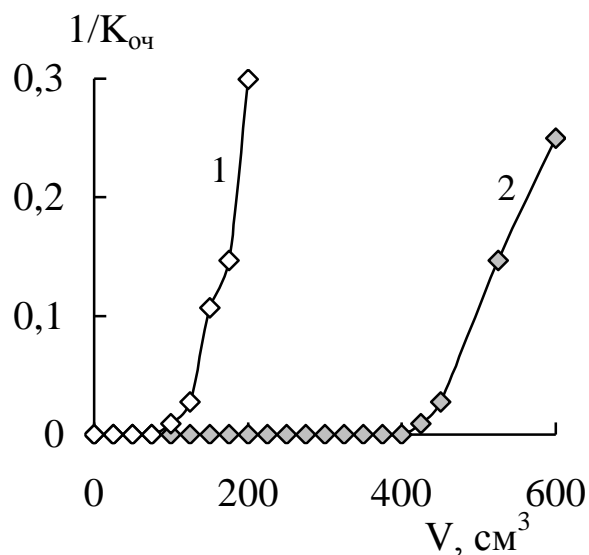
Рисунок 4.7 – Залежність ступеню десорбції Cr(VI) з кальцинованого Zn/Al-ШПГ від тривалості десорбції розчином 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1) при m<sub>сорб</sub>=0,100 г, V<sub>р-ну</sub>=50 см<sup>3</sup>

#### 4.1.5 Концентрування хрому (VI) з природної води для його спектрофотометричного визначення

Сучасні інструментальні методи, такі як ІЗП-МС й атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічною атомізацією, дозволяють визначати концентрацію тільки загального хрому (на рівні одного і менше мкг/дм<sup>3</sup>). Класичними фотометричними методами можна проводити пряме визначення Cr(VI) у водних середовищах, але з невисокою чутливістю (нижня межа складає – 15 мкг/дм<sup>3</sup> [174]). Значне зниження чутливості аналізу водних розчинів на вміст Cr(VI) фотометричними методами в водах можливе шляхом концентрування цього токсиканту на сорбційних матеріалах [121]. Сорбційний метод є досить перспективним і ефективним для селективного вилучення Cr(VI) [220, 222, 223] при очищенні вод з низьким вмістом токсиканту, особливо підземних вод [224, 225], для яких характерний ризик забруднення внаслідок інфільтрації води зі звалищ побутових та промислових відходів.

Кальцинований Zn/Al-ШПГ досліджували для концентрування у динамічних умовах Cr(VI) з природної води, склад якої наведено у п. 2.1.1 та в яку додатково вводили 10 мг/дм<sup>3</sup> зазначеного екотоксиканту (рис. 4.8). Сорбція Cr(VI) з досліджуваної води (рН<sub>0</sub>=6,1) малоефективна. Однак при підкисленні природної води перед концентруванням до рН<sub>0</sub>=3,0 (для зменшення конкуруючого впливу ОН<sup>-</sup> та СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>-іонів) досягаються високі значення коефіцієнтів очищення води від Cr(VI). При початковій концентрації вказаного екотоксиканту 10 мг/дм<sup>3</sup> та швидкості фільтрування 1 см<sup>3</sup>/хв очищується нижче ГДК (1/К<sub>оч</sub>=0,005) від Cr(VI) 400 см<sup>3</sup> води, а при рН<sub>0</sub>=6,1 – тільки 100 см<sup>3</sup>.

Враховуючи високу сорбційну здатність кальцинованого Zn/Al-ШПГ, досліджено можливість його застосування для попереднього концентрування Cr(VI) з поверхневих і підземних вод з низьким рівнем концентрацій останнього (1–10 мкг/дм<sup>3</sup>).



1 – pH<sub>0</sub>=6,1; 2 – pH<sub>0</sub>=3,0

Рисунок 4.8 – Вихідні криві сорбції Cr(VI) в динамічних умовах з кальцинованого Zn/Al-ШПГ при  $C_0^{Cr(VI)}=10$  мг/дм<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=1,000$  г

У табл. 4.5 представлено результати визначення Cr(VI) спектрофотометричним методом [174] з різним вмістом з використанням модельної питної води [226], водопровідної, підземних джерел та поверхневої води р. Десна.

Використання для синтезу досліджуваного сорбенту достатньо дешевих компонентів – солей цинку і алюмінію, дозволяє проводити навіть повне розчинення сірчаною кислотою хроматвмісного зразка. Зазначені складові кальцинованого Zn/Al-ШПГ та багато інших елементів, присутніх у воді, не заважають визначенню Cr(VI) спектрофотометричним методом [174]. Запропонований сорбент дозволяє визначати Cr(VI) у природній воді, яка містить 1 мкг/дм<sup>3</sup> зазначеного іона (маса сорбенту 0,500 г, об'єм проби води 0,5 дм<sup>3</sup>, повне розчинення хроматвмісного зразка 0,1 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> загальним об'ємом 20 см<sup>3</sup>), тоді як без концентрування визначити спектрофотометричним методом вміст досліджуваного іона металу на такому рівні концентрацій не видається можливим. Результати визначення Cr(VI) з концентруванням кальцинованим Zn/Al-ШПГ співставимі з даними елементного аналізу на



ICP-MS без додаткового введення Cr(VI) на прикладі підземної води та з р. Десна.

Таблиця 4.5 – Результати фотометричного визначення Cr(VI) у модельній та природній водах з використанням методу добавок ( $n^*=5$ ;  $P^*=0,95$ )

Зразки води	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування	$S_r^*$
	мкг/дм <sup>3</sup>		дм <sup>3</sup>	
модельна	1,8	1,7±0,03	6,0	0,02
модельна	7,0	7,1±0,29	2,0	0,01
модельна	10,0	10,1±0,30	0,5	0,02
підземна	-	1,8±0,11	5,0	0,05
підземна**	-	1,93	без концентрування	
водопровідна	1,0	0,9±0,08	5,0	0,09
водопровідна	2,5	2,6±0,03	1,0	0,01
р. Десна	-	2,2±0,09	5	0,03
р. Десна	1,0	3,2±0,15	5	0,04
р. Десна**	-	2,31	без концентрування	

\* $n$  – кількість паралельних визначень,  $P$  – статистична імовірність,  $S_r$  – відносне стандартне відхилення.

\*\*Результати отримані методом ІЗП-МС.

#### 4.2 Вилучення хрому (VI) баромембранними методами

Застосування комплексоутворюючих реагентів, високомолекулярних флокулянтів (або ПАР) в УФ-процесах підвищує показники очищення водних середовищ [227, 228]. Метод КУУФ запропоновано переважно для вилучення катіонних форм металів [229, 230]. У роботі [230] досліджено можливість

використання високомолекулярних комплексоутворюючих речовин для вилучення також і неорганічних аніонних форм із забруднених вод. Варто зазначити, що ефективність даного методу очищення залежить від вибраного реагенту та способу обробки концентрату з метою його повернення у систему [230, 231].

У роботах [169, 232] показано можливість використання полімерного реагенту катіонної природи –  $\text{PP}_{650\text{TR}}$ , та ПЕІ для УФ-очищення водних розчинів від аніонних форм  $\text{Cr(VI)}$ .

#### 4.2.1 Вплив $\text{PP}_{650\text{TR}}$ на УФ-вилучення хрому (VI)

На рис. 4.9 наведено результати УФ-вилучення  $\text{Cr(VI)}$  з водних розчинів при різних концентраціях  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  (0–50 мг/дм<sup>3</sup>). Показано, що при рН=5,5 максимальний коефіцієнт затримування  $\text{Cr(VI)}$  мембраною УПМ-20 досягається при концентрації  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  30 мг/дм<sup>3</sup>. При рН=7,5 коефіцієнт затримування  $\text{Cr(VI)}$  вищий, ніж при рН=5,5, однак цей показник зменшується від 0,76 (у відсутності  $\text{PP}_{650\text{TR}}$ ) до 0,55 (при концентрації  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  50 мг/дм<sup>3</sup>). На трансмембранний потік додавання  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  практично не впливає. В обох випадках (рис. 4.9, криві 2, 2') він знаходиться на рівні 17 мкм/с, тобто, додавання  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  у досліджуваний водний розчин не сприяє поліпшенню УФ-процесу.

На рис. 4.10 представлені результати дослідження впливу рН на вилучення  $\text{Cr(VI)}$  при концентрації  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  30 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальне значення коефіцієнта затримування  $\text{Cr(VI)}$  (0,65) досягається при рН=7,0÷9,0. Відомо, що у водних розчинах, залежно від рН, хром (VI) знаходиться у вигляді різних аніонів (див. рис. 4.2) [25, 220]. Аніони  $\text{HCrO}_4^-$  затримуються мембраною УПМ-20 у  $\approx 2$  рази гірше, ніж  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

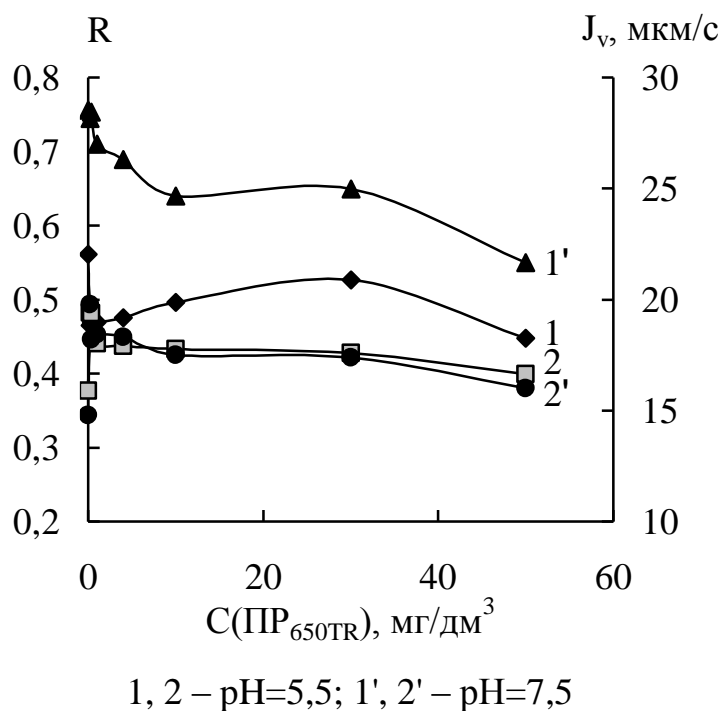


Рисунок 4.9 – Залежність коефіцієнта затримування  $\text{Cr(VI)}$  мембраною УПМ-20 (1,  $1'$ ) та трансмембранного потоку (2,  $2'$ ) від концентрації  $\text{PP}_{650\text{TR}}$

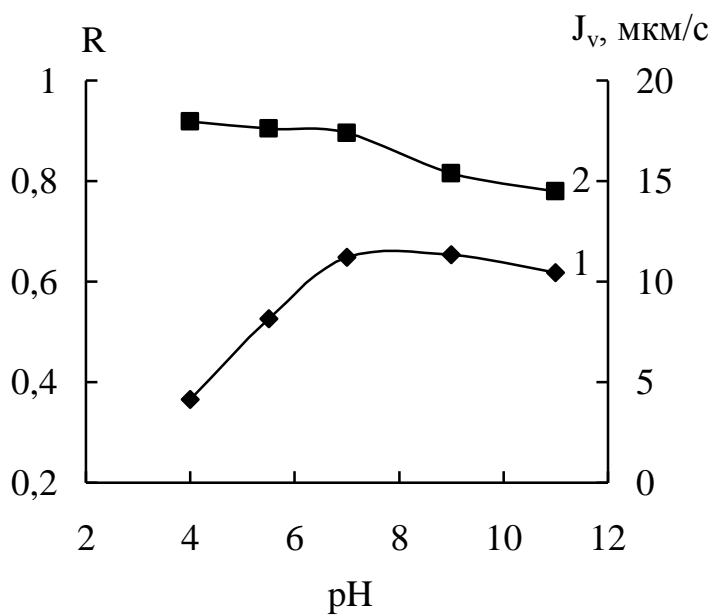


Рисунок 4.10 – Залежність коефіцієнта затримування  $\text{Cr(VI)}$  мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від  $\text{pH}$  при концентрації  $\text{PP}_{650\text{TR}}$   $30 \text{ mg/dm}^3$

Монотонне зниження трансмембранного потоку від 18 до 15 мкм/с у процесі УФ-очищення забрудненої води при  $\text{pH}=4,0\div 11,0$  спричинено, ймовірно, утворенням динамічної мембрани внаслідок сорбції сполук  $\text{Cr(VI)}$  на поверхні мембрани УПМ-20 та, частково, в її порах, що й перешкоджає потоку розчину [233].

Таким чином, додавання у досліджувану систему катіонного  $\text{PP}_{650\text{TR}}$  не викликає поліпшення УФ-процесу очищення води від  $\text{Cr(VI)}$ . Це обумовлено тим, що  $\text{Cr(VI)}$  не утворює стійких комплексів з  $\text{PP}_{650\text{TR}}$ .

#### 4.2.2 Вплив ПЕІ на УФ-вилучення хрому (VI)

$\text{PEI}_{10}$  та  $\text{PEI}_{60}$  розгалуженої структури викликають суттєве збільшення ступеня очищення води від  $\text{Cr(VI)}$  при УФ-процесі (рис. 4.11, 4.12). Хромат-аніони можуть утворювати асоціати з четвертинними аміногрупами ПЕІ за рахунок сил електростатичної взаємодії, особливо в області  $\text{pH}=5,5\text{--}8,0$ . Фотометрично також підтверджено, що найбільш міцні комплекси хромат-аніонів з ПЕІ утворюються в області  $\text{pH}=5,5$  (рис. 4.13). Коефіцієнт затримання  $\text{Cr(VI)}$  при  $\text{pH}=6,0$  збільшується до максимально можливого – 0,999. Це пов'язано з тим, що при  $\text{pH}=5,0\text{--}6,0$  аміногрупи полімерного ланцюга ПЕІ протоновані (рис. 4.14 [232]), що сприяє утворенню його асоціатів з хромат-аніоном [235]. У значно кислій області  $\text{pH}$  відбувається переважно утворення більш протонованих груп ПЕІ, що не зв'язуються з хромат-аніонами належною мірою за рахунок більш конкурентного зв'язування з  $\text{H}^+$ -іонами. Таким чином, зменшується доступність атомів азоту для утворення асоціатів  $\text{Cr(VI)}\text{--PEI}$ .

Встановлено, що коефіцієнти затримання хромат-аніонів за допомогою  $\text{PEI}_{10}$  дещо більші, ніж з  $\text{PEI}_{60}$ . Це, ймовірно, пов'язано з тим, що  $M_r$   $\text{PEI}_{10}$  відповідає молекулярно-масовій межі затримання мембрани УПМ-20 (~ 20 кДа).

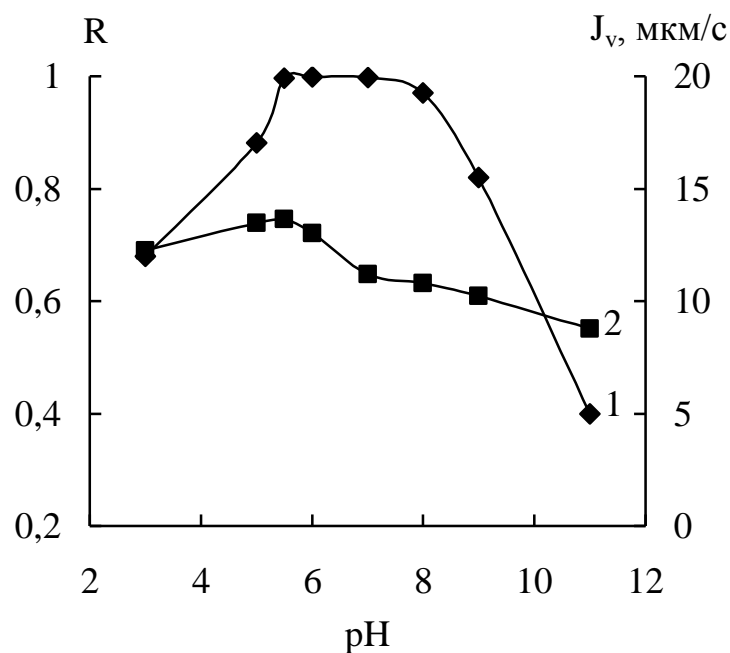


Рисунок 4.11 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПІМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від рН при співвідношенні масових концентрацій  $C(\text{PEI}_{10}):C(\text{Cr(VI)})$ , рівному 20:1

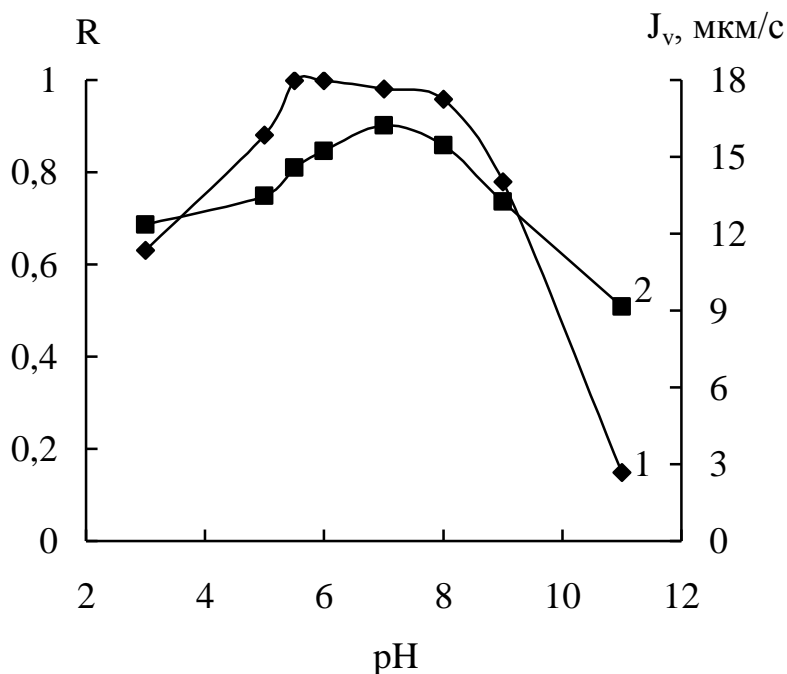


Рисунок 4.12 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПІМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від рН при співвідношенні масових концентрацій  $C(\text{PEI}_{60}):C(\text{Cr(VI)})$ , рівному 20:1

PEI<sub>10</sub> та його асоціати Cr(VI)–PEI можуть потрапляти в пори мембрани УПМ-20 та частково перекривати їх, підвищуючи ступінь очищення води від Cr(VI). Також поліпшенню процесу очищення сприяє утворення динамічної мембрани з PEI та асоціатів Cr(VI)–PEI безпосередньо на поверхні мембрани УПМ-20. При застосуванні PEI<sub>60</sub> основну роль відіграє динамічна мембрана на поверхні полімерної мембрани, оскільки а ні реагенти, а ні асоціати в пори мембрани не потрапляють. Внаслідок цього трансмембранні потоки крізь мембрану УПМ-20 дещо більші для PEI<sub>60</sub>.

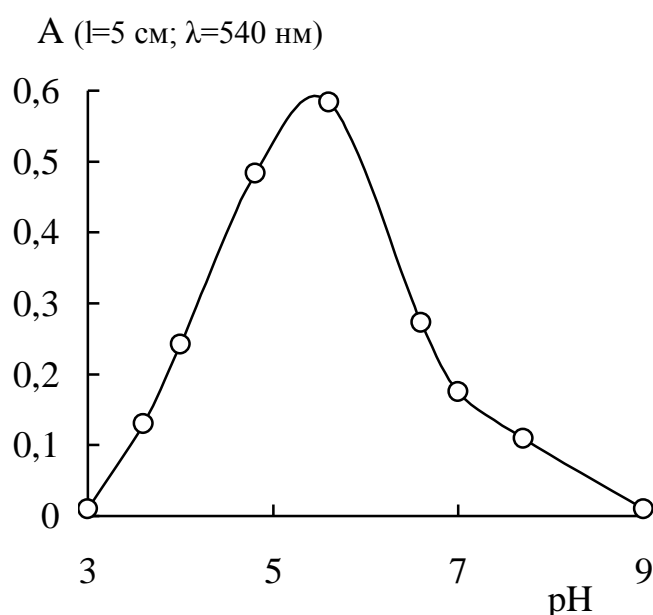


Рисунок 4.13 – Вплив pH водного розчину на комплексотворення Cr(VI) з PEI

Вплив співвідношення масових концентрацій C(PEI):C(Cr(VI)) на процес очищення водних розчинів, від Cr(VI), наведено на рис. 4.15, 4.16. Найвищі коефіцієнти затримування Cr(VI) (0,997–0,998) отримані при співвідношеннях концентрацій PEI:Cr(VI), рівних 20:1, та більших як для PEI<sub>10</sub>, так і для PEI<sub>60</sub>. При встановлених співвідношеннях відбувається найбільш повне зв'язування хромат-аніонів з PEI. Наведене співвідношення масових концентрацій істотно перевищує стехіометричне, що пов'язане з невисокою стійкістю асоціатів Cr(VI)–PEI [236].

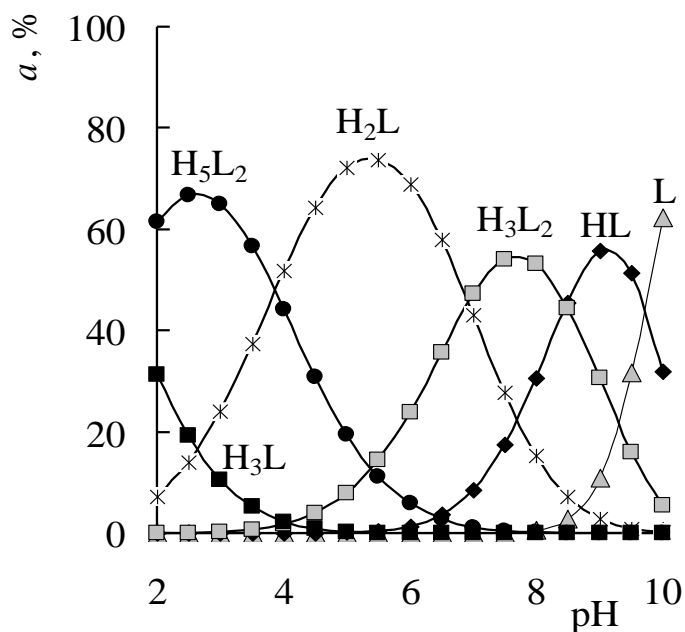


Рисунок 4.14 – Розподіл форм ПЕІ розгалуженої структури (L) залежно від рН [232]

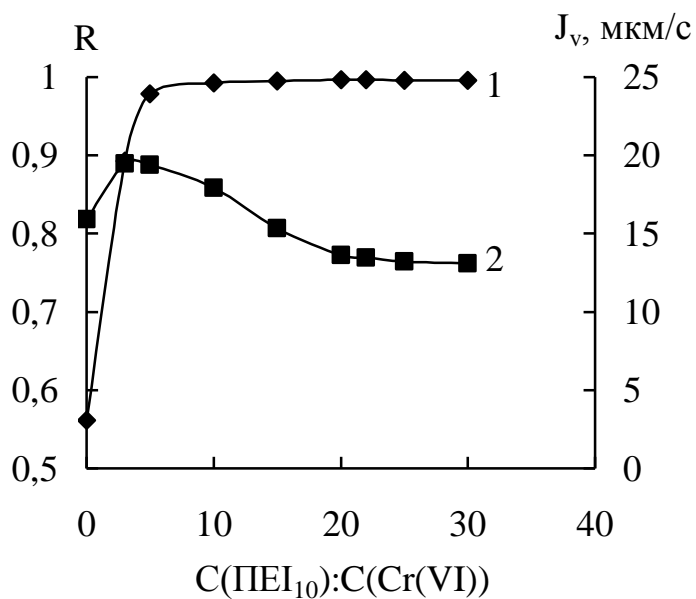


Рисунок 4.15 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від співвідношення масових концентрацій  $C(\text{PEI}_{10}):C(\text{Cr(VI)})$  при рН=5,5

При співвідношенні масових концентрацій ПЕІ:Cr(VI) > 20:1 зберігаються високі коефіцієнти затримування Cr(VI), однак збільшення

концентрації високомолекулярного полімеру є недоцільним через підвищення в'язкості розчинів. При цьому зменшується трансмембранний потік (від 19,5 до 13 мкм/с – для ПЕІ<sub>10</sub> та від 18 до 14 мкм/с – для ПЕІ<sub>60</sub>), що видно з рис. 4.15, 4.16, криві 2.

Більш суттєве зменшення трансмембранного потоку при використанні ПЕІ<sub>10</sub>, у порівнянні з ПЕІ<sub>60</sub>, спричинено, як показано вище, як можливим потраплянням ПЕІ<sub>10</sub> та його асоціатів з Cr(VI) у пори мембрани УПМ-20 та частковим їх перекриванням, так і утворенням динамічної мембрани з ПЕІ та асоціатів Cr(VI)–ПЕІ безпосередньо на поверхні УФ-мембрани.

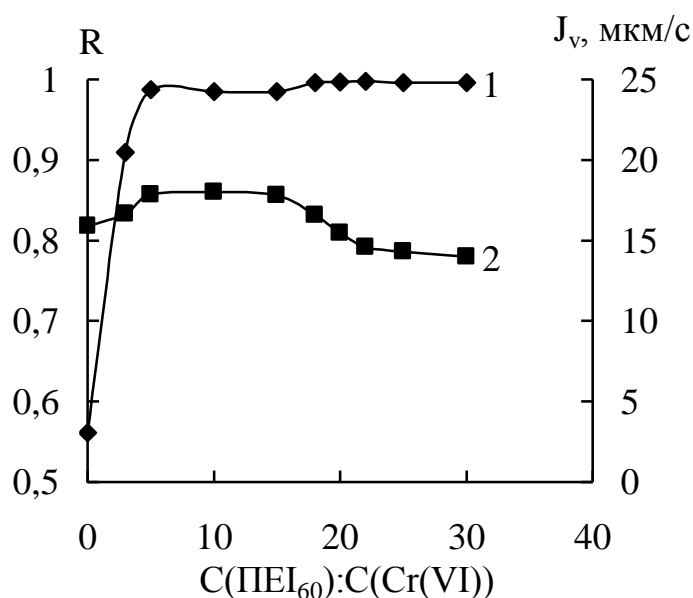


Рисунок 4.16 – Залежність коефіцієнта затримування Cr(VI) мембраною УПМ-20 (1) та трансмембранного потоку (2) від співвідношення масових концентрацій C(ПЕІ<sub>60</sub>):C(Cr(VI)) при рН=5,5

У результаті проведених досліджень встановлено, що  $M_r$  ПЕІ практично не впливає на ступінь очищення води від Cr(VI): у випадку застосування ПЕІ<sub>10</sub> та ПЕІ<sub>60</sub> при співвідношенні масових концентрацій ПЕІ:Cr(VI), рівному 20:1 та вище, та рН=5,0–6,0 досягаються високі коефіцієнти затримування Cr(VI) – 0,998–0,999. Водночас трансмембранний потік дещо збільшується для ПЕІ<sub>60</sub>.



Таким чином, при рН=5,0–8,0 для отримання більш високих коефіцієнтів затримання хромат-аніонів доцільно застосовувати ПЕІ<sub>10</sub>, а для більш швидкого процесу, що не вимагає максимального ступеня очищення води від Cr(VI), – ПЕІ<sub>60</sub>.

## Висновки до розділу 4

Встановлено, що кальциновані при 450 °С Zn/Al-, Mg/Al та Mg/Fe-ШПГ є ефективними сорбентами для вилучення розчинних аніонних сполук Cr(VI) з водних розчинів в кислій та слабокислій областях рН. Для кальцинованого сорбенту на основі оксидів Zn(II) та Al(III) характерні більші величини сорбції по відношенню до вказаного іону токсичного металу, ніж для сорбентів на основі оксидів Mg(II) та Fe(III) і Mg(II) та Al(III), що обумовлено лужними властивостями досліджуваних сорбційних матеріалів, що узгоджується з описаними в літературі [237].

Показано, що основними механізмами сорбції Cr(VI) на термооброблених формах ШПГ є іонний обмін у міжшаровому просторі та сорбція на зовнішній поверхні досліджуваних матеріалів.

Встановлено, що на сорбційне вилучення Cr(VI) з водних розчинів кальцинованою формою Zn/Al-ШПГ більше впливають двозарядні  $\text{SO}_4^{2-}$ -аніони, ніж однозарядні  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{NO}_3^-$ -аніони. При концентрації у водному розчині конкуруючих сульфат-іонів 50 та 100 мг/дм<sup>3</sup> збільшення дози досліджуваних сорбентів до 3÷5 г/дм<sup>3</sup> забезпечує ступінь очищення 90÷96 %.

Серед вивчених реагентів для десорбційного вилучення Cr(VI) найбільш доцільне застосування 0,1 моль/дм<sup>3</sup> водних розчинів NaOH (ступінь десорбції становить 83,77 %), а також суміші 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і NaOH при співвідношенні 1:1 (93,84 %).

Високі значення коефіцієнтів очищення природної води в динамічних умовах і використання для синтезу сорбенту достатньо дешевих компонентів – солей цинку і алюмінію, дозволяють проводити процес очищення (доочищення) природних вод у великих об'ємах, а також концентрувати Cr(VI) з наступним його селективним аналітичним визначенням на рівні ГДК і нижче.

Показано, що використання катіонного ПР<sub>650TR</sub> не викликає суттєвого поліпшення УФ-процесу очищення води від Cr(VI): максимальне значення коефіцієнта затримування Cr(VI) (0,65) досягається при рН=7,0÷9,0.

Застосування методу реагентно-підсиленої УФ з використанням ПЕІ<sub>10</sub> та ПЕІ<sub>60</sub> для вилучення Cr(VI) із забруднених вод найбільш ефективно при співвідношенні масових концентрацій ПЕІ:Cr(VI)  $\geq 20:1$  та рН=5,0–8,0: максимальне значення коефіцієнта затримання Cr(VI) становить 0,999.

Встановлено, що ступінь очищення води від Cr(VI) УФ-методом практично не залежить від  $M_r$  ПЕІ.

## РОЗДІЛ 5

### ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

#### 5.1 Сорбційне вилучення іонів важких металів (II) карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ

Забруднення водних ресурсів планети іонами металів (II), токсичними по відношенню до живих організмів, є наслідком технологічних та промислових досягнень сучасного суспільства. Забруднюючі компоненти через їх значну розчинність у водному середовищі здатні до високого ступеня біоаккумуляції та біомагніфікації [238]. Тому важливим завданням екологічної безпеки є вилучення цих неорганічних токсикантів для запобігання забрудненню ними поверхневих і підземних вод та зниження негативного впливу на функціонування водних екосистем.

Сорбційний метод є поширеним і досить ефективним, особливо на стадії доочищення водних середовищ від іонів токсичних металів (II). Серед сорбційних матеріалів, які використовуються для очищення водних середовищ від екотоксикантів, провідне місце, завдяки великій різноманітності, можливості цілеспрямованої зміни властивостей, а також невисокій вартості, займають неорганічні ШПГ.

Раніше авторами [135, 239] були запропоновані сорбенти на основі Zn/Al-ШПГ, інтеркальовані аніонами етилендіамінтетраоцтової та диетилентриамінпентаоцтової кислот – комплексонів, для вилучення Cu(II), Ni(II), Co(II) та Pb(II) з водних розчинів.

Відомо [192, 194, 240], що іони токсичних металів (II), зокрема, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II), проявляють високу реакційну здатність до гексаціаноферат(II)-іонів та утворюють міцні неорганічні комплексні сполуки у вигляді малорозчинних гексаціанофератів. Однак недоліком утворених мікрочастинних осадів, як показано вище у випадку з

гексаціанофератом уранілу, є їх схильність до пептизації [192]. Тому створення композиційних сорбційних матеріалів шляхом іммобілізації  $[\text{FeCN}_6]^{4-}$ -іонів на різних матрицях є більш доцільним.

Нами досліджено сорбційну здатність гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ по відношенню до Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) у водних розчинах у порівнянні з карбонатною [241, 242].

### 5.1.1 Вплив рН водного розчину на сорбцію іонів важких металів (II) карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ

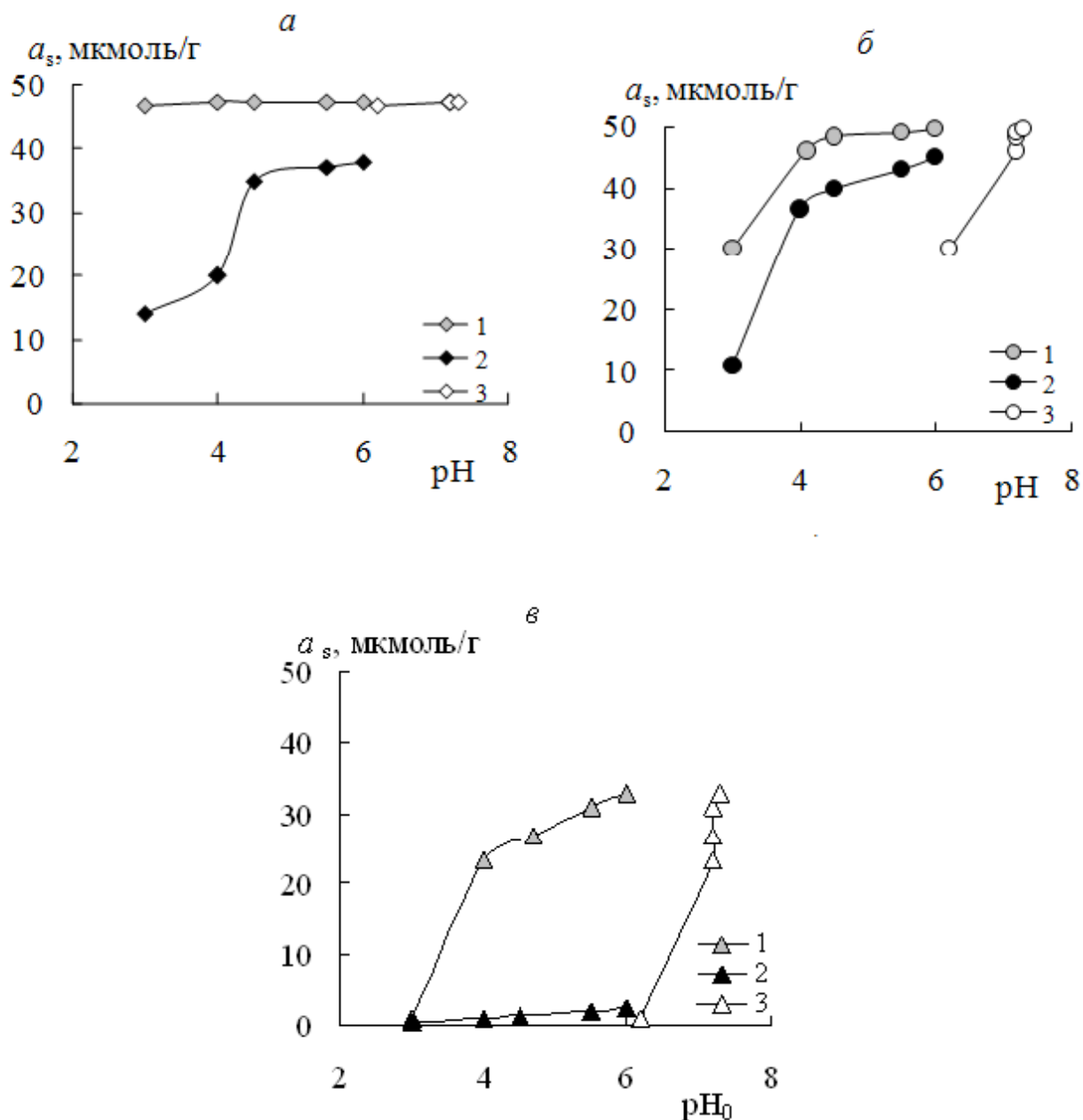
На рис. 5.1, 5.2 наведено залежності величин сорбції іонів токсичних металів (II) з модельного водного середовища (іонна сила рівна 0,01), зразками Zn/Al- $\text{CO}_3$  (на прикладі вилучення Cu(II), Pb(II) та Co(II)) та Zn/Al-FeCN від рН. Як видно, сорбція вказаних токсикантів на досліджуваних матеріалах по-різному залежить від рН.

Практично повне вилучення гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ з водного розчину характерно для Cu(II) вже при  $\text{pH}_0 > 2,8$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,2$ ) та для Pb(II) при  $\text{pH}_0 > 3,5$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,9$ ). Максимальні величини сорбції інших досліджуваних іонів двовалентних металів на Zn/Al-FeCN досягаються в діапазоні  $\text{pH}_0 = 4,0 \div 6,0$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 7,2 \div 7,3$ ). Варто зазначити, що у вказаному діапазоні рН спостерігається незначна сорбція Ni(II), Zn(II) та Mn(II) з водних розчинів у порівнянні з Cu(II), Co(II), Cd(II) та Pb(II).

В інтервалі  $\text{pH}_0 = 4,5 \div 6,0$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,3 \div 6,5$ ) максимальний ступінь сорбції Cu(II) на зразку Zn/Al- $\text{CO}_3$  становить 75 % (рис. 5.1). Для Pb(II) значні величини сорбції характерні при  $\text{pH}_0 > 4,0$  ( $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,9$ ) як на Zn/Al- $\text{CO}_3$ , так і на Zn/Al-FeCN. Для Co(II) величини сорбції істотно нижчі на карбонатній формі Zn/Al-ШПГ у порівнянні з такими на гексаціанофератній.

У кислій та нейтральній областях рН водного розчину досліджувані іони токсичних металів (II), за винятком Pb(II), переважно знаходяться у вигляді катіонів і мономерних катіонних гідроксоформ [1, 48, 135], що підтверджується

розрахованими формами знаходження зазначених іонів металів (II) (рис. 5.3, 5.4).



1, 2 – pH<sub>0</sub>, 3 – pH<sub>ривн</sub>

Рисунок 5.1 – Вплив pH водного розчину на величини сорбції Cu(II) (а), Pb(II) (б) та Co(II) (в) на зразках Zn/Al-FeCN (1, 3) та Zn/Al-CO<sub>3</sub> (2) при  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $I(NaCl)=0,01$ ,  $t_{сорб}=3$  год

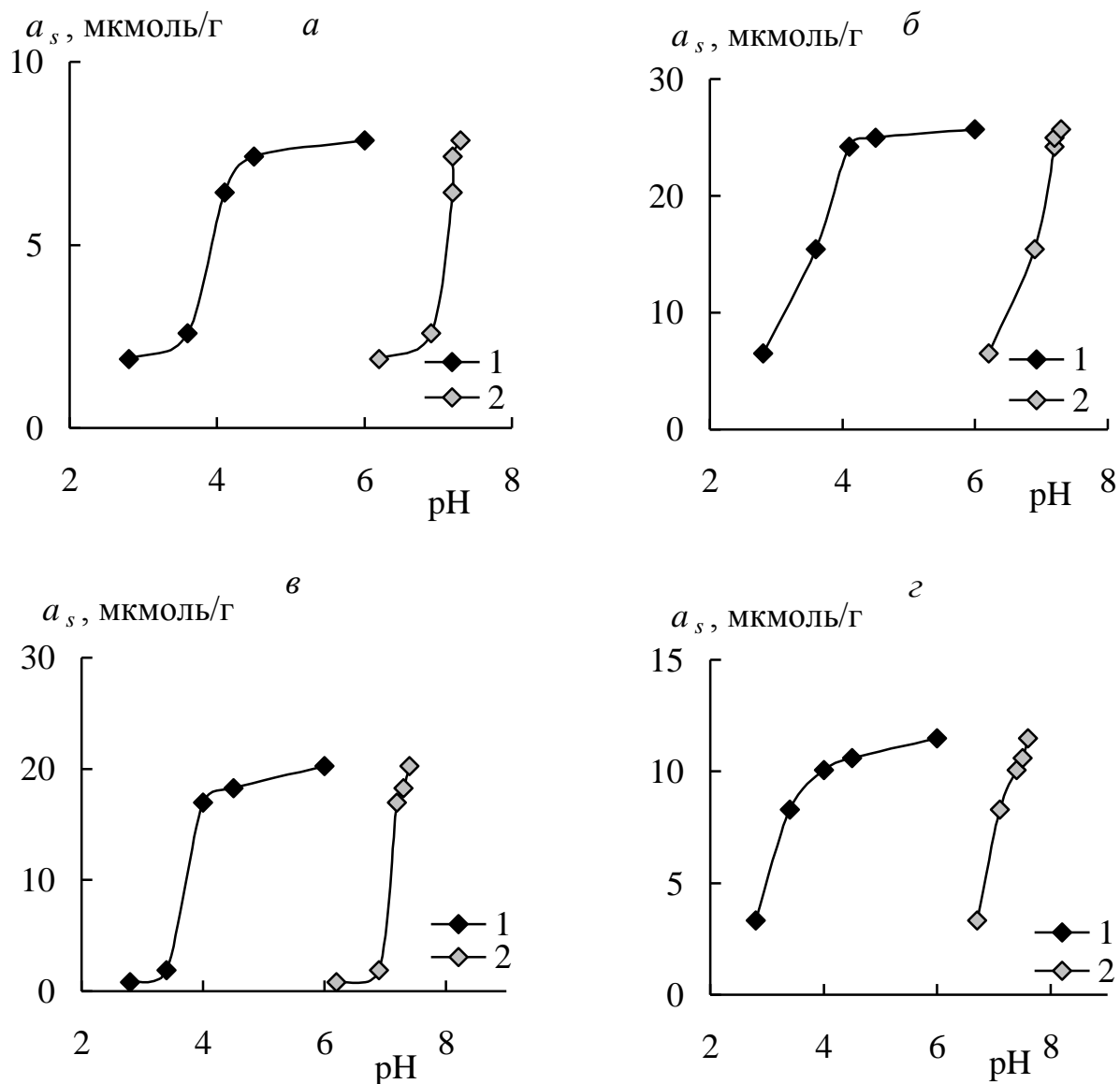


Рисунок 5.2 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції Ni(II) (а), Cd(II) (б), Zn(II) (в) та Mn(II) (г) на зразку Zn/Al-FeCN при  $V_{p-ny}=50 \text{ см}^3$ ,  $m_{сорб}=0,100 \text{ г}$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ,  $I(\text{NaCl})=0,01$ ,  $t_{сорб}=3 \text{ год}$

Ймовірно, основним механізмом вилучення екотоксикантів на Zn/Al-FeCN є утворення їх комплексних сполук з гексаціаноферат(II)-іонами в міжшаровому просторі досліджуваного сорбенту. Наприклад, у випадку сорбції Cu(II) (при її вихідній концентрації в розчині  $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ) спостерігається зміна забарвлення твердої фази сорбенту з білого кольору на червоно-бурий, характерний для гексаціаноферату міді (II), що є додатковим підтвердженням процесу комплексоутворення.

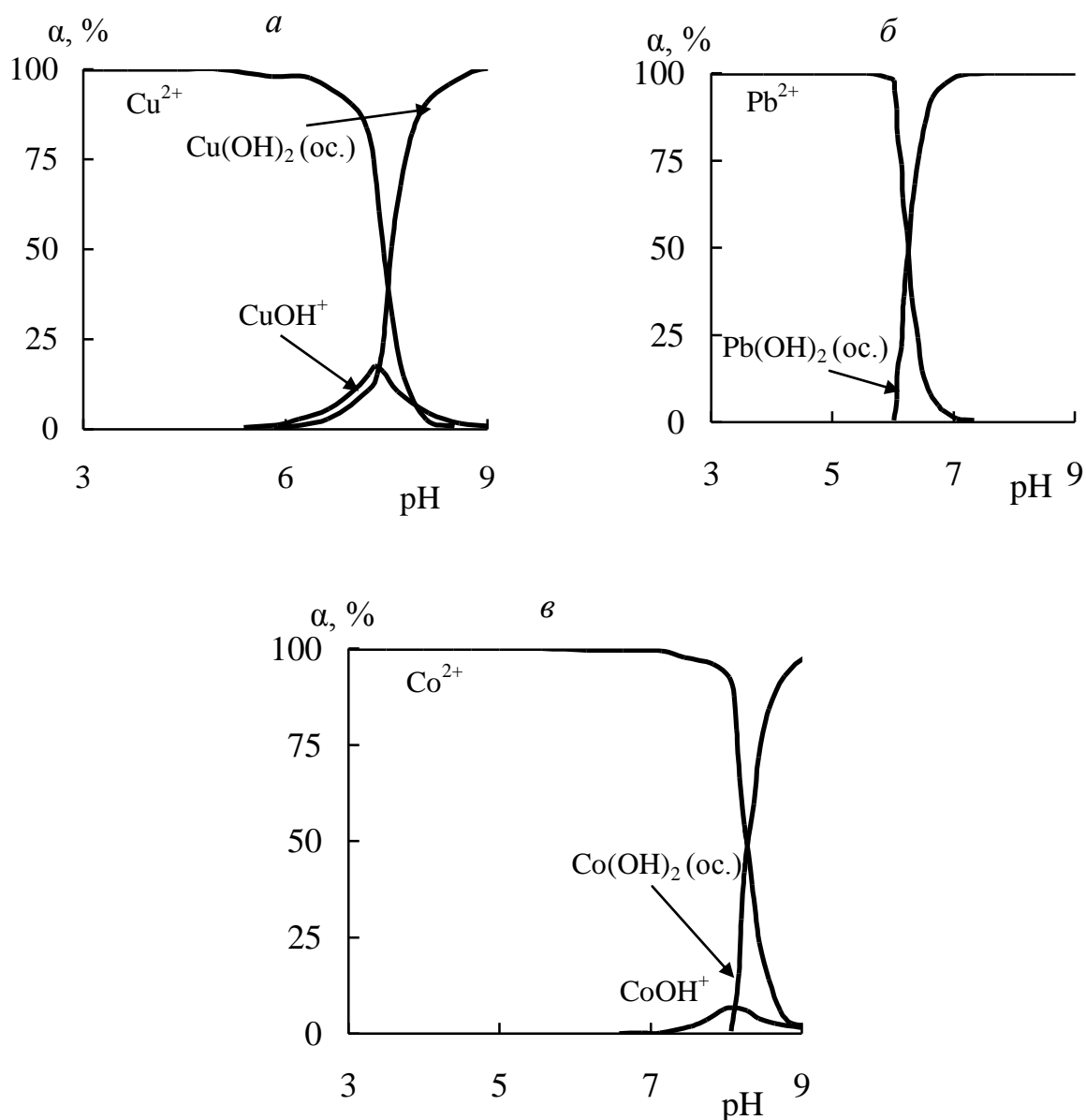


Рисунок 5.3 – Форми знаходження Cu(II) (а), Pb(II) (б) та Co(II) (в) у водних розчинах при  $C_0^{\text{Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Вилучення Pb(II) на Zn/Al-FeCN, очевидно, відбувається також за рахунок осадження Pb(OH)<sub>2</sub> [243] (константа утворення осадів  $\lg K_s = 15,2$  [1, 48]), викликаного зміщенням  $\text{pH}_0 = 2,8$  водного розчину до значення  $\text{pH}_{\text{рівн}} = 6,2$ . Гідроксид свинцю (II), випадаючи в осад, згідно даних [128, 244], може осаджуватись як у вигляді окремої фази на поверхні сорбційного матеріалу, так і ставати частиною структури ШПГ за механізмом заміщення.



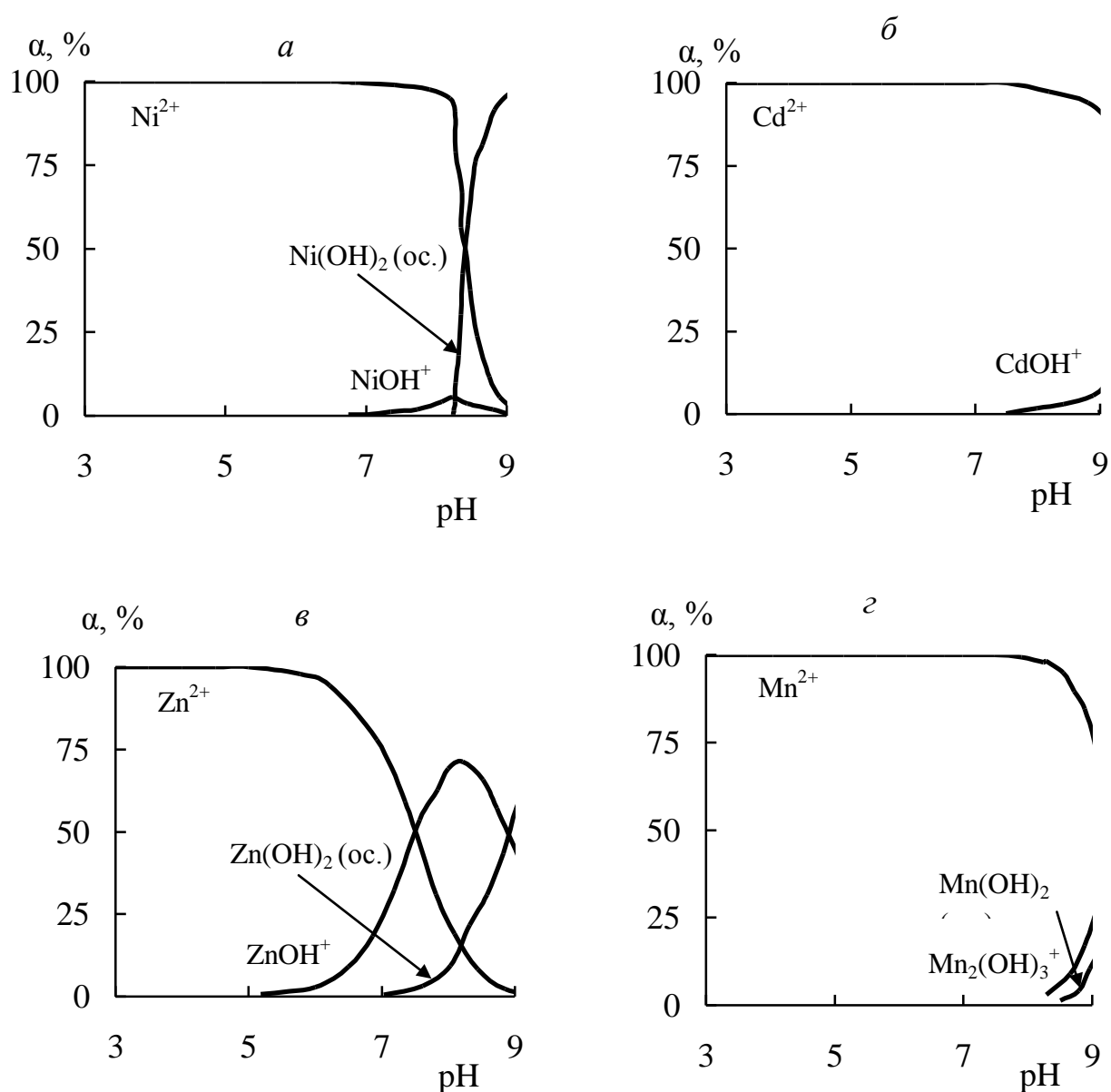


Рисунок 5.4 – Форми знаходження Ni(II) (а), Cd(II) (б), Zn(II) (в) та Mn(II) (г) у водних розчинах при  $C_0^{\text{Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Слід відмітити, що для Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II) при досліджених концентраціях  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> початок осадження нерозчинних гідроксидів відбувається при  $\text{pH} \approx 7,5 \div 8,0$  (для  $\text{Cu(OH)}_2 - \lg K_s = 14,7$ ,  $\text{Co(OH)}_2 - \lg K_s = 14,8$ ,  $\text{Ni(OH)}_2 - \lg K_s = 14,5$ ,  $\text{Cd(OH)}_2 - \lg K_s = 14,61$ ,  $\text{Zn(OH)}_2 - \lg K_s = 15,0$  та  $\text{Mn(OH)}_2 - \lg K_s = 12,9$  [48]), тому повного їх гідролізу не спостерігається. Це підтверджується розрахованими формами знаходження іонів токсичних металів

у водних розчинах (рис. 5.3, 5.4). Тому для запобігання утворенню гідроксидів металів та випадання їх в осад експерименти проводили при величині  $pH_0 \leq 6,0$ .

Крім того, вилучення досліджуваних іонів металів у зазначеній області рН на зразках Zn/Al-FeCN та Zn/Al-CO<sub>3</sub> відбувається, очевидно, внаслідок зв'язування їх з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також можливого ізоморфного заміщення Me(II) на Zn(II) у структурі Zn/Al- ШПГ [128], особливо для Co(II), Ni(II) та Cu(II), розміри іонних радіусів яких близькі до розмірів Zn(II) ( $r_{Zn(II)}=83$  пм,  $r_{Co(II)}=82$  пм,  $r_{Ni(II)}=78$  пм,  $r_{Cu(II)}=72$  пм [245]). Згідно з даними авторів [127] заміщення Zn(II) на Pb(II) ( $r_{Pb(II)}=132$  пм [245]) у структурі ШПГ є просторово утрудненим процесом у зв'язку зі значною величиною його іонного радіуса.

Збільшення кількості сорбованих на Zn/Al-CO<sub>3</sub> іонів Cu(II) та Pb(II) при  $pH_{рівн} > 6,0$  обумовлено, очевидно, також осадженням їх у вигляді гідроксокарбонатів (добуток розчинності (ДР) для Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> становить  $7,8 \cdot 10^{-34}$  та Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> – ДР= $1,5 \cdot 10^{-31}$  [246]), що узгоджується з даними [243] та підтверджується розрахованими формами знаходження металів у водних розчинах у присутності карбонат-іонів (рис. 5.5). Для Co(II) утворення малорозчинних гідроксокарбонатів у зазначеній області рН водного розчину не є характерним.

Наявність у складі Zn/Al-FeCN елементів з амфотерними властивостями – Zn(II) та Al(III), надає йому буферні властивості, характерні як для Zn/Al-CO<sub>3</sub>, так і для інших представників Zn/Al-ШПГ [135, 239], в результаті яких спостерігається зсув значень  $pH_{рівн}$  в слабокислу та лужну області рН.

### 5.1.2 Вплив тривалості сорбції на вилучення іонів важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ

З метою визначення часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, вивчено кінетику сорбції іонів важких металів з водного розчину на Zn/Al-FeCN протягом 6 год (рис. 5.6).

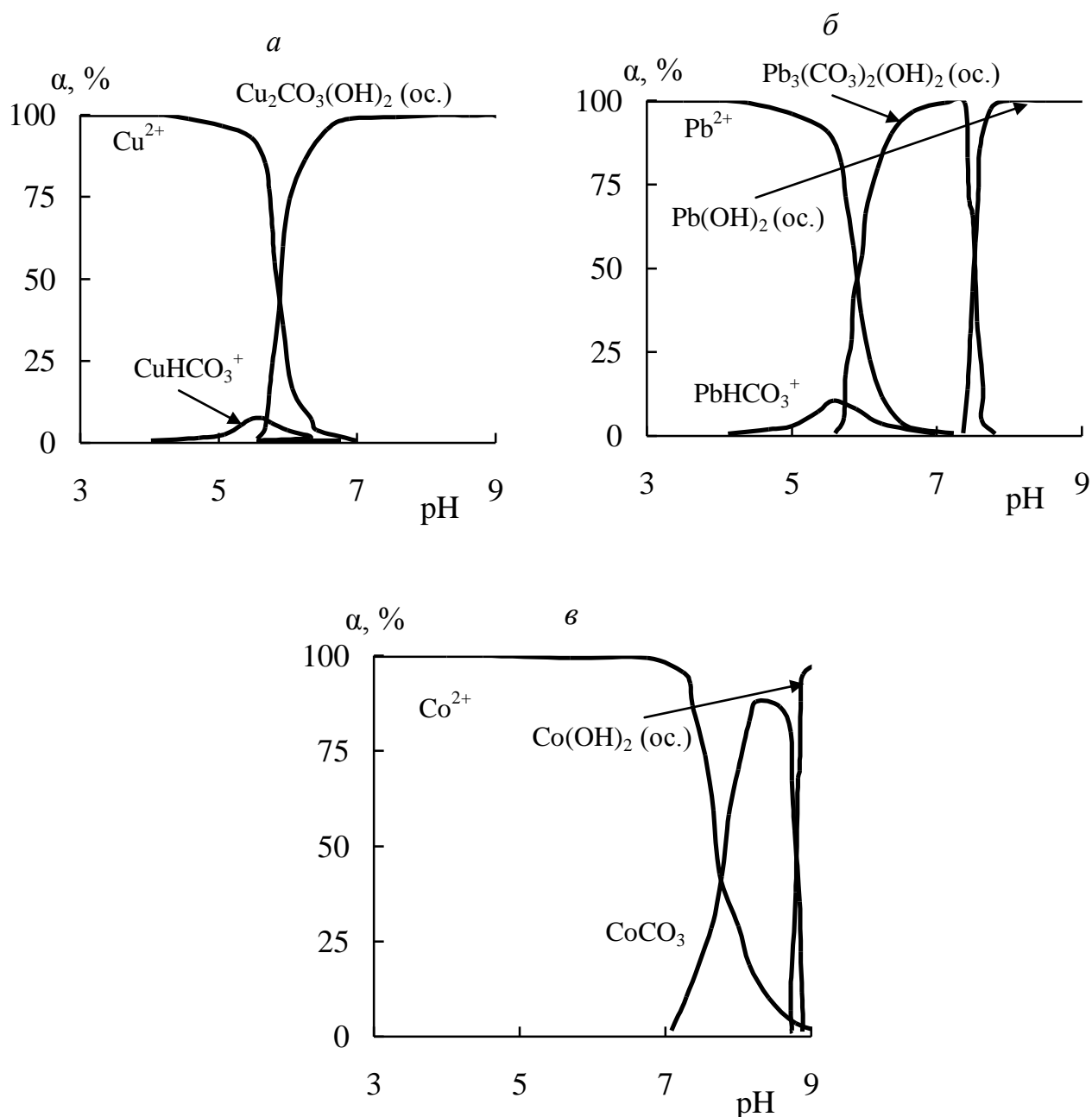
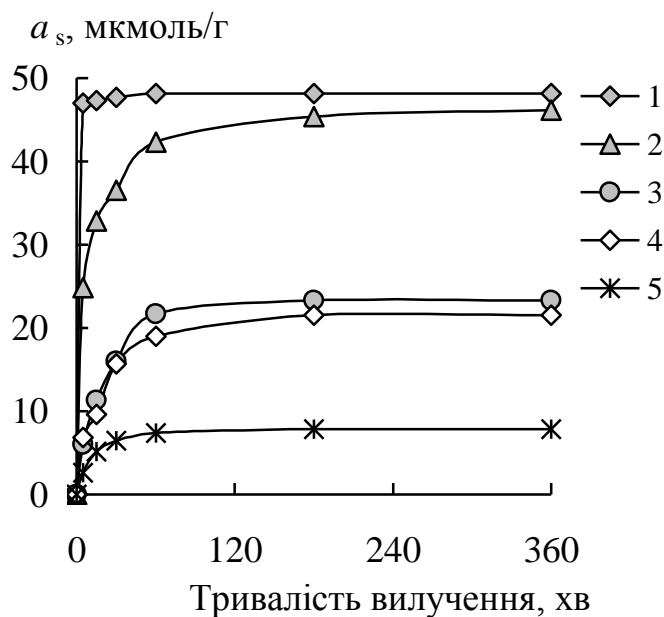


Рисунок 5.5 – Форми знаходження Cu(II) (а), Pb(II) (б) та Co(II) (в) у водних розчинах в присутності карбонат-іонів (L) при  $C_0^{\text{Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_0^L = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>

Як видно, величини сорбції різко зростають для Cu(II) вже через 5 хв. та досягають максимальних значень, що свідчить, в першу чергу, про високу селективність цього сорбенту по відношенню до вказаного токсиканту. Величини сорбції інших досліджуваних іонів токсичних металів (II) теж різко збільшуються в перші 15 хв, надалі поступово підвищуються.



1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Cd(II), 4 – Co(II), 5 – Ni(II)

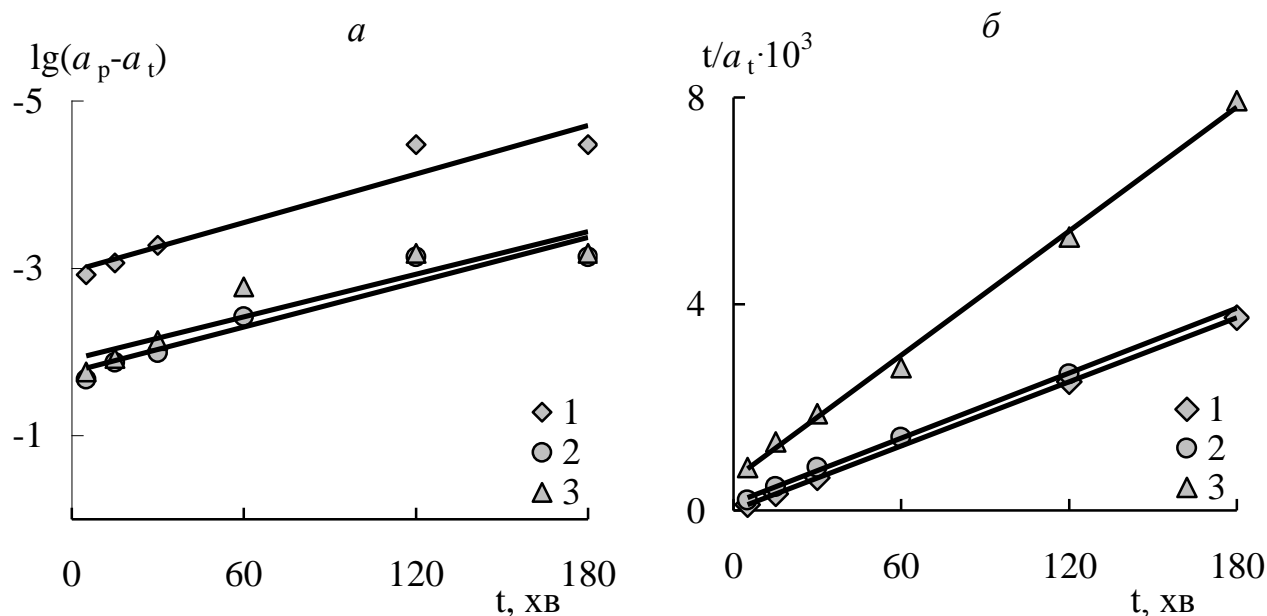
Рисунок 5.6 – Вплив тривалості вилучення іонів токсичних металів (II) із водних розчинів зразком Zn/Al-FeCN на величини сорбції при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г,  $I=0,01$

Таким чином, для всіх досліджених металів – Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) і Ni(II), протягом 3 год сорбції з водного розчину на Zn/Al-FeCN досягається сорбційна рівновага.

### 5.1.3 Кінетика сорбції іонів важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ

На рис. 5.7 наведено моделі кінетики сорбції іонів токсичних металів (II) на Zn/Al-FeCN псевдопершого (а) та псевдодругого порядку (б). Як видно з рис. 5.7а, модель кінетики псевдопершого порядку недостатньо добре описує кінетику сорбції іонів токсичних металів (II) на зразку Zn/Al-FeCN, про що свідчать порівняно невисокі коефіцієнти кореляції, отримані при обробці кінетичних кривих у координатах  $\log(a_p - a_t) - t$ : 0,9216 для Cu(II), 0,9118 для Pb(II), 0,8457 для Co(II) (табл. 5.1).

На рис. 5.7б наведено графіки залежностей  $t/a_t - t$  для сорбції токсикантів на зразку Zn/Al-FeCN, що мають вигляд прямої лінії.



1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Co(II)

Рисунок 5.7 – Моделі кінетики сорбції іонів токсичних металів (II) Zn/Al-FeCN псевдопершого (а) та псевдодругого порядку (б) при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г,  $I=0,01$

Таблиця 5.1 – Кінетичні характеристики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на Zn/Al-FeCN для моделі псевдопершого порядку при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г

Іон металу (II)	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_I \cdot 10^{-3}$ , хв <sup>-1</sup>	$a_p$ (експ.), ммоль/г	$a_p$ (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

Модель псевдодругого порядку найбільш точно описує кінетику сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ. Значення

коефіцієнтів кореляції моделі псевдодругого порядку вище (0,9999 для Cu(II), 0,9993 для Pb(II), 0,9972 для Co(II)) (табл. 5.2), ніж при використанні моделі псевдопершого порядку.

Таблиця 5.2 – Кінетичні характеристики сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на Zn/Al-FeCN для моделі псевдодругого порядку при  $pH_0=4,0$ ,  $V_{p-ну}=50 \text{ см}^3$ ,  $m_{\text{сорб}}=0,100 \text{ г}$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

Іон металу (II)	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	$k_2$ , $\text{хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$a_p$ (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

Теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції близькі до експериментально отриманих. Константи швидкості реакції  $k_2$  моделі псевдодругого порядку зростають в ряду: Cu(II) > Pb(II) > Co(II). Отримані результати вказують на те, що лімітуючою стадією процесу сорбції, ймовірно, є хемосорбція (хімічна взаємодія сорбенту та сорбату) [182].

#### 5.1.4 Вплив іонної сили водного розчину на вилучення важких металів (II) гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ

На прикладі Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) та Pb(II) вивчена залежність коефіцієнтів розподілу іонів металів на Zn/Al-FeCN від іонної сили водного розчину при  $pH_0=4,0$  (табл. 5.3). Як видно, значення  $I=0,01$  практично не впливає на ефективність сорбції Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) та Pb(II), що свідчить про їх вилучення переважно за рахунок комплексоутворення з гексаціаноферат(II)-іонами.

Крім того, для Pb(II) вилучення зумовлено також осадженням його гідроксиду у зв'язку з сильним зміщенням  $pH_{рівн}$  досліджуваного водного розчину після внесення до нього сорбенту, як вже показано вище.

Таблиця 5.3 – Вплив іонної сили водного розчину на коефіцієнти розподілу іонів токсичних металів (II) на Zn/Al-FeCN при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г

Іон металу (II)	I	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г
Cu(II)	0	13140
	0,01	13140
	0,1	7400
Pb(II)	0	9500
	0,01	9200
	0,1	2215
Cd(II)	0	470
	0,01	460
	0,1	200
Co(II)	0	440
	0,01	420
	0,1	320
Ni(II)	0	75
	0,01	70
	0,1	30

Тільки при збільшенні іонної сили до 0,1 коефіцієнти розподілу вказаних іонів токсичних металів (II) зменшуються. Це свідчить про те, що в даному випадку переважаючим механізмом вилучення досліджуваних токсикантів є іонний обмін на поверхні бруситоподібних шарів Zn/Al-FeCN [243].

### 5.1.5 Вплив дози Zn/Al-ШПГ на вилучення іонів важких металів (II)

Продуктивність та вартість процесу сорбційного очищення вод істотно залежить від витрат сорбційного матеріалу. Тому нами досліджено вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) з багатокомпонентних водних розчинів, що містили суміш зазначених іонів важких металів у концентрації  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, гексаціанофератною формою Zn/Al-ШПГ при дозі сорбенту 2÷14 г/дм<sup>3</sup> (рис. 5.8).

Як видно, при введенні Zn/Al-FeCN у кількості 2 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення води від Cu(II) становить 99,7 %. Підвищення дози сорбенту до 6÷14 г/дм<sup>3</sup> приводить практично до повного вилучення Pb(II), що обумовлено осадженням свинцю у вигляді гідроксиду ( $pH_{\text{рівн}}=7,4\div 7,6$ ), спостерігається також суттєве підвищення ступеня очищення для Cd(II) – 78÷93 % та Co(II) – 53÷79 %. При максимальній кількості Zn/Al-FeCN вилучається до 62 % Ni(II) та 52 % Zn(II), а також 46 % Mn(II).

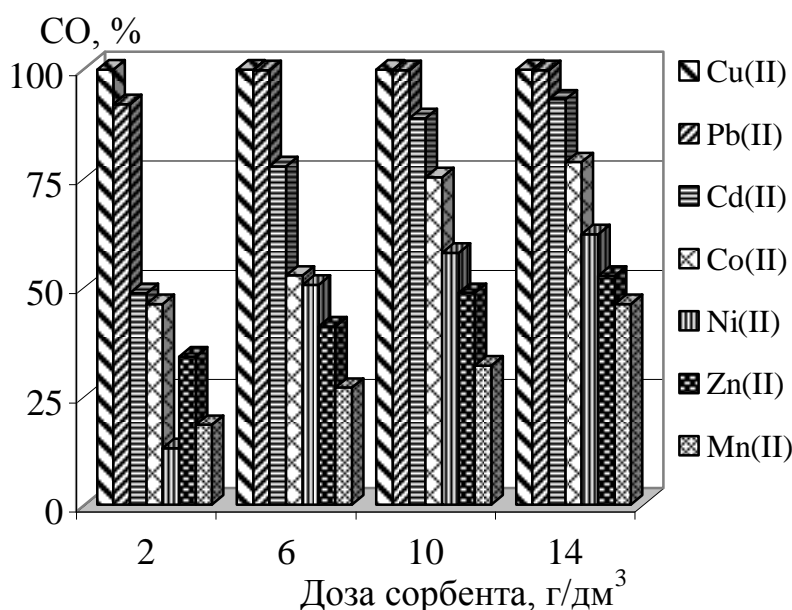


Рисунок 5.8 – Вплив дози сорбенту Zn/Al-FeCN на ступінь очищення багатокомпонентних водних розчинів від іонів токсичних металів (II) при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{\text{сорб}}=0,100$  г,  $I=0,01$



Для порівняння ефективності очищення водних середовищ при  $pH_0=4,0$  карбонатною та гексаціанофератною формами Zn/Al-ШПГ нами досліджено вплив дози сорбентів (2 та 6 г/дм<sup>3</sup>) на ступінь очищення водних розчинів на прикладі вилучення Cu(II), Pb(II) та Co(II) (табл. 5.4). Як видно, при дозі 2 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення водного розчину становить: у разі використання Zn/Al-CO<sub>3</sub> для Cu(II) – 52,0 %, для Pb(II) – 44,7 %, для Co(II) – 9,7 %, при використанні Zn/Al-FeCN для Cu(II) – 99,7 %, для Pb(II) – 91,8 % та для Co(II) – 21,0 %.

Таблиця 5.4 – Вплив дози Zn/Al-FeCN та Zn/Al-CO<sub>3</sub> на ступінь очищення водних розчинів від Cu(II), Pb(II) та Co(II) при  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ну}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г

Сорбент	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	pH <sub>рівн</sub>	Ступінь очищення, %		
			Cu(II)	Pb(II)	Co(II)
Zn/Al-FeCN	2	6,9	99,7	91,8	21,0
	6	7,4	99,7	99,5	52,5
Zn/Al-CO <sub>3</sub>	2	6,5	52,0	44,7	9,7
	6	6,8	96,1	90,5	16,1

Підвищення дози сорбентів до 6 г/дм<sup>3</sup> приводить практично до повного вилучення Cu(II) та Pb(II) як на Zn/Al-CO<sub>3</sub>, що обумовлено осадженням іонів токсичних металів (II) у вигляді подвійних солей – гідроксокарбонатів при  $pH_0=4,0$  ( $pH_{рівн}=6,8$ ), так і на Zn/Al-FeCN за рахунок утворення у випадку Cu(II) гексаціаноферату міді (II), а для Pb(II) – переважно осадження гідроксиду свинцю (II) ( $pH_{рівн}=7,4$ ). Для Co(II) значне збільшення ступеня очищення (у 2,5 рази) спостерігається для Zn/Al-FeCN у порівнянні з Zn/Al-CO<sub>3</sub>, що свідчить про переважаючий механізм вилучення досліджуваного токсиканту в результаті зв'язування з гексаціаноферат(II)-іонами в міжшаровому просторі сорбенту.

### 5.1.6 Вплив рН багатоконцентного водного розчину на вилучення іонів важких металів (II)

У табл. 5.5 представлені результати порівняльного дослідження сорбційної ефективності Zn/Al-FeCN при  $pH_0=4,0$  та  $6,5$  багатоконцентного водного розчину та вихідній концентрації екотоксикантів  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 5.5 – Вплив рН багатоконцентного водного розчину на ступінь очищення від іонів токсичних металів (II) сорбентом Zn/Al-FeCN  $pH_0=4,0$ ,  $C_0^{Me(II)}=1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{p-ny}=50$  см<sup>3</sup>,  $m_{сорб}=0,100$  г,  $I=0,01$ ,  $t_{сорб}=3$  год

Іон металу (II)	$pH_0$	$pH_{рівн}$	CO, %	$C_p$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Нормативні показники		
					[21]*, мкг/дм <sup>3</sup>	[22], мг/дм <sup>3</sup>	[23], мг/дм <sup>3</sup>
Cu(II)	4,0	6,9	99,7	0,2	< 1	1	$\leq 1$
	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	$\leq 0,1$
	6,5	7,4	63,0	21,8			
Mn(II)	4,0	6,9	18,3	44,9	< 10	0,05	$\leq 0,05$
	6,5	7,4	20,5	43,6			
Ni(II)	4,0	6,9	12,9	51,1	< 20	0,02	$\leq 0,02$
	6,5	7,4	35,5	37,7			
Pb(II)	4,0	6,9	91,8	17,0	< 5	0,01	$\leq 0,01$
Cd(II)	4,0	6,9	48,4	58,0	< 0,1	0,001	$\leq 0,001$
	6,5	7,4	56,6	49,0			

\*Нормативні показники приведені для I класу якості вод.

Як видно, для гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ характерний високий ступінь вилучення Cu(II), що дозволяє досягати значень, які

відповідають нормативним показникам для I класу якості поверхневих вод джерел централізованого питного водопостачання [21].

Застосування Zn/Al-FeCN для вилучення Co(II) та Zn(II) також надає можливість досягати нормативних показників очищення [22, 23] наведених в табл. 5.5 рН<sub>0</sub>. При підвищенні рН<sub>0</sub> з 4,0 (рН<sub>рівн</sub>=6,9) до 6,5 (рН<sub>рівн</sub>=7,4) спостерігається незначне збільшення ступеня очищення вод від досліджуваних іонів токсичних металів (II), обумовлене, ймовірно, початком їх осадження у вигляді гідроксидів.

## Висновки до розділу 5

У результаті проведених досліджень встановлено, що гексаціанофератна форма Zn/Al-ШПГ є ефективним сорбентом для вилучення сполук іонів токсичних металів (II) з водних розчинів у слабнокислій та нейтральній областях рН у порівнянні з карбонатною. Встановлено, що вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) і Mn(II) з водних розчинів на фероціанідній формі ШПГ відбувається за рахунок комплексоутворення з  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами, іонного обміну та осадження гідроксидів металів.

Показано, що при дозі сорбенту  $14 \text{ г/дм}^3$  вилучається 99,7 % Cu(II), 99,5 % Pb(II), 93 % Cd(II), 79 % Co(II), 62 % Ni(II) та 52 % Zn(II), а також 46 % Mn(II) з багатокомпонентного водного розчину. Крім того, при наведеній дозі сорбентів досягаються у  $\approx 2,0$  рази більші ступені очищення води для Cu(II) (99,7 %) та Pb(II) (91,8 %) на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ, ніж на карбонатній формі Zn/Al-ШПГ (Cu(II) – 52,0 %, Pb(II) – 44,7 %).

На підставі розрахованих коефіцієнтів кореляції встановлено, що кінетика сорбції Cu(II), Pb(II) та Co(II) на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ краще описується моделлю псевдодругого порядку, ніж псевдопершого.

Особливо перспективним є застосування сорбенту – Zn/Al-FeCN, – з метою селективного вилучення Cu(II) при його вихідній концентрації у воді більше  $300 \text{ мкг/дм}^3$ , що дозволяє досягати значень, які відповідають нормативним показникам для питної води.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива екологічна задача – запропоновано ефективне вилучення урану (VI), хрому (VI) та інших токсичних металів з водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками сорбційними методами з використанням шаруватих подвійних гідроксидів – кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-, інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном Zn/Al-форми, а також методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації з застосуванням аніонних поверхнево-активних речовин, поліакриламідів аніонної та катіонної природи та поліетиленімінів різної молекулярної маси.

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. Встановлена висока ефективність сорбційного вилучення урану (VI) та інших токсичних металів – Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) та Mn(II), з водних середовищ та визначено умови досягнення максимально можливого ступеня очищення вод від досліджених екотоксикантів при використанні гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ.

2. Вперше показано, що гексаціанофератна форма Zn/Al-ШПГ є ефективним сорбентом для вилучення різних форм урану (VI) у широкому діапазоні  $pH=3,0\div 9,0$  з водних середовищ різного солемісту, в т.ч. з шахтних вод уранопереробної промисловості. Визначено сорбційну ємність вказаного матеріалу по відношенню до урану (VI): граничне значення адсорбції, виходячи з рівняння Ленгмюра, становить 344,8 мкмоль/г.

3. Встановлено, що ефективність вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) з водних середовищ на гексаціанофератній формі Zn/Al-ШПГ в значній мірі визначається значенням  $pH$  розчину і формами знаходження досліджених екотоксикантів у водному розчині та відбувається за рахунок комплексоутворення з  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , іонного обміну та осадження гідроксидів металів. Уперше показано перспективність використання гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ з метою селективного вилучення

міді (II) при її вихідній концентрації у воді  $\sim 300$  мкг/дм<sup>3</sup>, що дозволяє досягати значень ( $<1$  мкг/дм<sup>3</sup>), які відповідають нормативним показникам для джерел питної води 1 класу.

4. Запропоновано вилучення з водних середовищ сполук хрому (VI) сорбційним методом з використанням кальцинованих форм Zn/Al-, Mg/Fe- та Mg/Al-ШПГ, що здійснюється за механізмом іонного обміну та сорбції на зовнішній поверхні досліджуваних матеріалів. Зроблено оцінку сорбційної ємності вказаних матеріалів по відношенню до хрому (VI): граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для  $Zn_4Al_2O_7$  становлять 120,5 мг/г, для  $Mg_4Fe_2O_7$  – 102,0 мг/г. Показано, що для хрому (VI) кальцинована форма шаруватого подвійного гідроксиду цинку (II) та алюмінію (III) є значно ефективнішою, ніж магнію (II) та заліза (III), що обумовлено більш лужними властивостями сорбційних матеріалів на основі  $Mg_4Fe_2O_7$ .

5. Результати дослідження десорбції хрому (VI) з поверхні зразка кальцинованої форми Zn/Al-ШПГ показали, що за ефективністю десорбції хрому (VI) у динамічних умовах реагенти з сумарною концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup> можна розташувати в ряд: (гідроксид натрію:карбонат натрію)  $>$  гідроксид натрію  $>$  карбонат натрію  $\geq$  сірчана кислота. Використання карбонату натрію дозволяє регенерувати структуру кальцинованої форми Zn/Al-шаруватого подвійного гідроксиду до його вихідної карбонатної форми.

6. На основі проведених систематичних досліджень вилучення урану (VI) та хрому (VI) з водних середовищ методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації встановлено, що для урану (VI) ефективними є аніонні поверхнево-активні речовини при концентраціях, близьких до їх ККМ (що є особливо важливим для очищення стічних радіоактивно забруднених вод спецпралень та душових). Крім того, показано, що катіонний поліакриламід з молекулярною масою 6000 кДа є високоефективним (коефіцієнт затримування урану (VI) мембраною УПМ-20 становить 0,999) в області рН, характерних для природних вод, на відміну від аніонної його форми. Ефективне вилучення

хром(VI) з використанням катіонного поліакриламід з молекулярною масою 6000 кДа досягається при рН=7,0÷9,0, а при застосуванні поліетиленімінів різної молекулярної маси – при рН=5,0÷6,0.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 269 с.
2. Grenthe I. Chemical thermodynamics of uranium / I. Grenthe. – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
3. Froideval A. pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study / A. Froideval, M. Del Nero, R. Barillon [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 266, N 1. – P. 221–235.
4. Brown P.L. The hydrolysis of uranium (VI) / P.L. Brown // Radiochim. Acta. – 2002. – Vol. 90, N 9–11. – P. 589.
5. Несмеянов А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1978. – 560 с.
6. Pagenkopf G.K. Introduction to natural water chemistry / G.K. Pagenkopf. – New York, Basel: Marcel Dekker, inc., 1978. – 272 p.
7. 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.
8. 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.
9. Vilks P. Characterization of organics in whiteshell research area groundwater and the implications for radionuclide transport / P. Vilks, D.B. Bachinski // Appl. Geochem. – 1996. – Vol. 11, N 3. – P. 403–408.
10. Hudson E.A. The structure of  $U^{6+}$  sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite / E.A. Hudson, L.J. Terminello, B.E. Viani // Clays Clay Miner. – 1999. – Vol. 47, N 4. – P. 439–457.
11. Bernhard G. Speciation of uranium in environmental relevant compartments II / G. Bernhard // Landbauforschung Völkenrode. – 2005. – Vol. 55. – P. 139–148.



12.Kohler M. 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.

13.Read D. The migration of uranium through Clashach Sandstone: the role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport / D. Read, D. Ross, R.J. Sims // *J. Contam. Hydrol.* – 1998. – Vol.35, N 1–3. – P. 235–248.

14.Mason C.F.V. Carbonate Leaching of Uranium from Contaminated Soils / C.F.V. Mason, W.R.J.R. Turney, B.M. Thomson [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31, N 10. – P. 2707–2711.

15.Zhang H. Synthesis of a hydrotalcite-like compound from oil shale ash and its application in uranium removal / H. Zhang, J. Wang, B. Zhang [et al.] // *Colloids Surf. A.* – 2014. – Vol. 444. – P. 129–137.

16.Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.

17.Логановський К.Н. Нейротоксичність урану та трансуранових елементів / К.Н. Логановський, С.Ю. Нечаєв, І.В Перчук // *Укр. мед. часопис.* – 2007. – Т. 2, № 64. – С. 135–143.

18.Skwarzec B. The radionuclides  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}$  in drinking water in Gdansk agglomeration (Poland) / B. Skwarzec, D.I Struminska, A. Borylo // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2001. – Vol. 250, N 2. – P. 315–318.

19.Handbook on the Toxicology of Metals / Ed. by G.F. Nordberg, V.A. Fowler, M. Nordberg [et al.]. – Imprint: Elsevier, 2007. – 1381 p.

20.Wagner S.E. Hypertension and hematologic parameters in a community near a uranium processing facility / S.E. Wagner, J.B. Burch, M. Bottai [et al.] // *Environmental Research.* – 2010.– Vol. 110, N 8. – P. 786–797.

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

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

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

24.Hsu L.C. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH) / L.C. Hsu, S.L. Wang, Y.M. Tzou [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 142. – P. 242–249.

25.Лаврухина А.Н. Аналитическая химия хрома / А.Н. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1979. – 218 с.

26.Mohan D. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water / D. Mohan, C.U. Pittman Jr. // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. B 137. – P. 762–811.

27.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.

28.Li Chen T. 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.

29.Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. – 2002. – L. 37. – P. 19–23.

30.Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) // Official Journal of the European Union. – 2011. – L. 174. – P. 88–110.

31.Технічний регламент обмеження використання деяких небезпечних речовин в електричному та електронному обладнанні. – Затвердж. постановою Кабінету Міністрів України від 3 грудня 2008 р., № 1057 // Офіційний вісник України. – 2008. – № 94. – С. 13.

- 32.Большаков К.А. Химия и технология кобальта / К.А. Большаков. – М.: МИТХТ, 1981. – 84 с.
- 33.Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems (an analytical approach) / J. Buffle. – New York: John Wiley & Sons, 1988. – 692 p.
- 34.Синицын В.И. Радиоактивный кобальт  $^{60}\text{Co}$  / В.И. Синицын. – М.: Атомиздат, 1967. – 111 с.
- 35.Lasfargues G. Comparative study of the acute lung toxicity of pure cobalt powder and cobalt-tungsten carbide mixture in rat / G. Lasfargues, D.Lison, P. Maldague, R. Lauwerys // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1992. – Vol.112, N 1. – P. 41–50.
- 36.Szokmáry E. Effects of cobalt sulfate on prenatal development of mice, rats, and rabbits, and on early postnatal development of rats / E. Szokmáry, G. Ungváry, A. Hudák // *J. Toxicol. Environ. Health A.* – 2001. – Vol. 62, N 5. – P. 367–386.
- 37.Wagemann R. Speciation and rate of loss of copper from lakewater with implications to toxicity / R. Wagemann, J. Barica // *Water Res.* – 1979. – Vol. 13, N 6. – P. 515–523.
- 38.Baughman George L. Fate of copper in copper-complexed dyes during biological waste treatment III / George L. Baughman // *Dyes Pigm.* – 2001. – Vol. 48, N 3. – P. 179–186.
- 39.Slavek J. The effect of pH on the retention of Cu, Pb, Cd and Zn by clay-fulvic acid mixtures / J. Slavek, W. Pickering // *Water, Air, Soil Pollut.* – 1981. – Vol. 16, N 2. – P. 209–221.
- 40.Laborda F. A speciation methodology to study the contributions of humic-like and fulvic-like acids to the mobilization of metals from compost using size exclusion chromatography–ultraviolet absorption–inductively coupled plasma mass spectrometry and deconvolution analysis / F. Laborda, E. Bolea, M.P. Górriz [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 606, N 1. – P. 1–8.
- 41.Gamble D.S. Light scattering measurements of Cu(II)-fulvic acid complexing: The interdependence of apparent complexing capacity and aggregation /

D.S. Gamble, C.H. Langford, A.W. Underdown // *Organic Geochemistry*. – 1985. – Vol. 8, N 1. – P. 35–39.

42. Химия окружающей среды / Под ред. Бокриса Дж. – М: Химия, 1982. – 672 с.

43. Lutsenko S. Human copper homeostasis: a network of interconnected pathways / S. Lutsenko // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2010. – Vol. 14, N 2. – P. 211–217.

44. Wills N.K. 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.

45. 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.

46. Степаненко О.М. Загальна та неорганічна хімія / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледевських, С.В. Іванов. – К.: Пед. преса, 2000. – 784 с.

47. Nriagu J.O. Cadmium in the environment. Part I. Ecological cycling / J.O. Nriagu. – New York: Wiley-Interscience, 1980. – 682 p.

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

49. Mench M.J. Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems / M.J. Mench // *Agricult. Ecosyst. Environ.* – 1998 – Vol. 67. – P. 175–187.

50. 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.

51. Prozialeck W.C. Interaction of cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) with a 13-residue polypeptide analog of a putative calcium-binding motif of E-cadherin / W.C. Prozialeck, P.C. Lamar // *Biochim. Biophys. Acta*. – 1999. – Vol. 1451, N 1. – P. 93–100.

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

53. Andersen A. Exposure to nickel compounds and smoking in relation to incidence of lung and nasal cancer among nickel refinery workers / A. Andersen, S.R. Berge, A. Engeland, T. Norseth // *Occup. Environ. Med.* – 1996. – Vol. 53, N 10. – P. 708–713.

54. Lee Y.W. Carcinogenic nickel silences gene expression by chromatin condensation and DNA methylation: a new model for epigenetic carcinogens / Y.W. Lee, C.B. Klein, B. Kargacin [et al.] // *Mol. Cell. Biol.* – 1995. – Vol. 15, N 5. – P. 2547–2557.

55. 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.

56. Dally H. Induction and repair inhibition of oxidative DNA damage by nickel (II) and cadmium (II) in mammalian cells / H. Dally, A. Hartwig // *Carcinogenesis.* – 1997. – Vol. 18, N 5. – P. 1021–1026.

57. Lu C.A. Assessment of soil contamination with Cd, Pb and Zn and source identification in the area around the Huludao Zinc Plant / C.A. Lu, J.F. Zhang, H.M. Jiang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 182, N 1–3. – P. 743–748.

58. Fosmire G.J. Zinc toxicity / G.J. Fosmire // *Am. J. Clin. Nutr.* – 1990. – Vol. 51, N 2. – P. 225–227.

59. Cruywagen J.J. The hydrolysis of lead (II). A potentiometric and enthalpimetric study / J.J. Cruywagen, R.F. van der Water // *Talanta.* – 1993. – Vol. 40, N 7. – P. 1091–1095.

60. Kim N.D. The concentrations, distribution and sources of cadmium, copper, lead and zinc in the atmosphere of an urban environment / N.D. Kim, J.E. Fergusson // *Sci. Total Environ.* – 1994. – Vol. 144, N 1–3. – P. 179–189.

61. Rossi E. Low level environmental lead exposure—a continuing challenge / E. Rossi // *Clin. Biochem. Rev.* – 2008. – Vol. 29, N 2. – P. 63–70.

62.Зербино Д.Д. Свинец – этиологический фактор поражения сосудов: основные доказательства / Д.Д. Зербино, Т.И. Соломенчук, Ю.А. Поспишил // Мистецтво лікування. – 2009. – Т. 64, № 8. – С. 44–46.

63.Patil D.S. A review of technologies for manganese removal from wastewaters / D.S. Patil, S.M. Chavan, J.U. Kennedy Oubagaranadin // J. Environ. Chem. Engin. – 2016. – Vol. 4, N 1. – P. 468–487.

64.Gerke T.L. Manganese deposition in drinking water distribution systems / T.L. Gerke, B.J. Little, J.B. Maynard // Sci. Total Environ. – 2016. – Vol. 541. – P. 184–193.

65.Alvarez-Bastida C. The corrosive nature of manganese in drinking Water / C. Alvarez-Bastida, V. Martínez-Miranda, G. Vázquez-Mejía [et al.] // Sci. Total Environ. – 2013. – Vol. 447. – P. 10–16.

66.Bourchard M.F. 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.

67.Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусков – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.

68.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.

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

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

71.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.

72.Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves / R.M. Barrer. – London: Academic Press, 1978. – 497 p.

73. Barrer R.M. Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review / R.M. Barrer // *Clays Clay Miner.* – 1989. – Vol. 37, N 5. – P. 385–395.

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

75. Боголепов А. Процессы сорбции – десорбции в системе уран (VI)–монтмориллонит в присутствии комплексообразователей / А. Боголепов, Г. Пшинко, Б. Корнилович // *Abstracts of the third international conference «Ecological Chemistry 2005»*, Chisinau, Moldova, 20-21 May 2005. – Chisinau, 2005. – P. 79–80.

76. da Fonseca M.G. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral / M.G. da Fonseca, M.M. de Oliveira, L.N.H. Arakaki // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 137, N 1. – P. 288–292.

77. Borovec Z. The adsorption of uranyl species by fine clay / Z. Borovec // *Chem. Geol.* – 1981. – Vol. 32, N 1–4. – P. 45–58.

78. Olivera P. Uptake of lanthanides by vermiculite / P. Olivera, E. Rodriguez–Castellon, A. Rodrigues // *Clays Clay Miner.* – 1988. – Vol. 36, N 1. – P. 68–72.

79. Кобец С.А. Влияние природной модификации глинистых компонентов почв на сорбционно-десорбционное поведение U(VI) и Ce(III) в окружающей среде: дис. ... канд. хим. наук: 21.06.01 / Кобец Светлана Алексеевна. – К.:, 2010. – 146 с.

80. Беркович С.Е. Особенности ионного обмена стронция на различных катионных формах природного клиноптилолита / С.Е. Беркович, В.А. Никашина // *Неорг. материалы.* – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 1035–1037.

81. Can Ö. Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff / Ö. Can, D. Balköse, S. Ülkü // *Desalination.* – 2010. – Vol. 259, N 1–3. – P. 17–21.

82. Никифоров А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.С. Куличенко, М.И. Жихарев. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.

83. 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.

84. 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.

85. Misaelides P. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials / P. Misaelides, A. Godelitsas, A. Filippidis [et al.] // *The Science of the Total Environment.* – 1995. – Vol. 173-174. – P. 237–246.

86. Abollino O. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances / O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino [et al.] // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37. – P. 1619–1627.

87. Bradbury M.H. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides / M.H. Bradbury, B. Baeyens // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – Vol. 69, N. 4. – P. 875–892.

88. Пшинко Г.Н. 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.

89. Гончарук В.В. Удаление тяжелых металлов из водных растворов монтмориллонитом, модифицированным полиэтиленiminaми / В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды.* – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 125–134.

90. Гончарук В.В. Сравнительное исследование извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов монтмориллонитом, модифицированным полиэтиленiminaми / В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия и технология воды.* – 2011. – Т. 33, № 3. – С. 256–264.



91. Faghihian H. Sorption performance of cysteine-modified bentonite in heavy metals uptake / H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 74, N 7. – P. 833–843.

92. Wang G. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin / G. Wang, X. Wang, X. Chai [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – Vol. 47. – P. 448–451.

93. Aytas S. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite / S. Aytas, M. Yurtlu, R. Donat // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 172. – P. 667–674.

94. Şimşek S. Uranium and lead adsorption onto bentonite and zeolite modified with polyacrylamidoxime / S. Şimşek, U. Ulusoy // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 292. – P. 41–51.

95. Haggerty G.M. Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite / G.M. Haggerty, R.S. Bowman // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 28. – P. 452–458.

96. Li Z. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite / Z. Li, R.S. Bowman // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31. – P. 2407–2412.

97. Yi Z. Kinetic and equilibrium study of uranium(VI) adsorption by *Bacillus licheniformis* / Z. Yi, J. Yao // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 293. – P. 907–914.

98. Bai S.R. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. / S.R. Bai, E.T. Abraham // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36. – P. 1224–1236.

99. Srividya K. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies / K. Srividya, K. Mohanty // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 155, N 3. – P. 666–673.

100. Ajjabi L.C. Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum* / L.C. Ajjabi, L. Chouba // *J. Environ. Management.* – 2009. – Vol. 90. – P. 3485–3489.

101. Лызлова Е.В. Изучение сорбции урана на неорганическом катионите – фосфате циркония / Е.В. Лызлова, В.А. Боровинский, Л.М. Рамазанов // Радиохимия. – 2001. – Т.43, № 1. – С.77–79.

102. Стрелко В.В. Сорбция урана титаносиликатными ионитами / В.В. Стрелко, Т.С. Псарева, О.И. Закутевский [и др.] // Доповіді НАН України. – 2005. – № 7. – С. 142–147.

103. Псарева Т.С. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана / Т.С. Псарева, О.И. Закутевский, В.В. Стрелко // Доповіді НАН України. – 2003. – № 12. – С. 130–135.

104. Um W. Synthesis of nanoporous zirconium oxophosphate and application for removal of U(VI) / W. Um, S. Mattigod, R.J. Serne [et al.] // Water Res. – 2007. – Vol. 41, N 15. – P. 3217–3226.

105. Cardoso V.A. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates / V.A. Cardoso, A.G. Souza, P.P.C. Sartoratto, L.M. Nunes // Colloids Surf., A. – 2004. – Vol. 248, N 1. – P. 145–149.

106. Милютин В.В. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Р.А. Пензин // Радиохимия. – 1993. – Т. 35, № 3. – С. 76–82.

107. Karve M. Sorption studies of U(VI) on Amberlite XAD-2 resin impregnated with Cyanex272 / M. Karve, K. Pandey // J Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – Vol. 293. – P. 783–787.

108. Clifford D. Modifying ion exchange for combined removal of uranium and radium / D. Clifford, Z. Zhang // J. Am. Water Works Assoc. – 1994. – Vol. 86, N 4. – P. 214–227.

109. Alyüz B. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins / B. Alyüz, S. Veli // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167. – P. 482–488.

110. Kang S.-Y. Competitive adsorption characteristics of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater / S.-Y. Kang, J.-U. Lee, S.-H. Moon, K.-W. Kim // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 56. – P. 141–147.

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

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

113. 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.

114. Воронцова О.А. Синтез и свойства железосодержащих слоистых гидроксидов / О.А. Воронцова, О.Е. Лебедева // *Научные ведомости*. – 2006. – № 3(23), вып. 4. – С. 24–30.

115. Timoshenko T.G. 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.

116. 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.

117. Кулюхин С.А. Влияние комплексообразующих лигандов на сорбцию U(VI),  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  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.

118. Goswamee R.L. 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.

119. Lazaridis N.K. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al- $\text{CO}_3$  hydrotalcite / N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, N 12. – P. 2875–2882.

120. Álvarez-Ayuso E. Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>-hydrotalcite / E. Álvarez-Ayuso, H.W. Nugteren // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39. – P. 2535–2542.

121. 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.

122. Kaneyoshi M. Formation of Mg/Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions / M. Kaneyoshi, W. Jones // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 805–811.

123. Tarasov K.A. Solid state chelation of metals ions by ethylenediaminetetraacetate intercalated in a layered double hydroxide / K.A. Tarasov, D. O'Hare, V.P. Isupov // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 1119–1127.

124. Pérez M.R. Uptake of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> 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.

125. Rojas R. EDTA modified LDHs as Cu<sup>2+</sup> 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.

126. Pavlovic I. Adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> 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.

127. González M.A. Removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> 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.

128. 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.

129. 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.

130. Zhang X. 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 Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2012. – Vol. 414. – P. 220–227.

131. 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.

132. Kosorukov A.A. Extraction of U(VI) from aqueous media by layer double hydroxides intercalated by chelating agents / A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets // J. Water Chem. Techn. – 2013. – Vol. 35, N 3. – P. 104–111.

133. Pshinko G.N. 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.

134. Goncharuk V.V. Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA / V.V. Goncharuk, L.N. Puzyrnaya, G.N. Pshinko [et al.] // J. Water Chem. Techn. – 2011. – Vol. 33, N 5. – P. 288–292.

135. Puzyrnaya L.N. Removal of toxic metals from aqueous solutions by layered double hydroxides / L.N. Puzyrnaya, A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, V.Ya. Demchenko // J. Water Chem. Techn. – 2014. – Vol. 36, N 2. – P. 62–69.

136. Kameda T. Kinetics of uptake of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  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.

137. Ho W.S.W. *Membrane Handbook* / W.S.W. Ho., K.K. Sirkar, R.G. Castle. – New York: Van Nostrand Reinhold. – 1992. – 954 p.

138. 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.

139. Zakrzewska-Trznadel G. Membrane processes in nuclear technology-application for liquid radioactive waste treatment / G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A.G. Chmielewski // *Sep. Purif. Technol.* – 2001. – Vol. 22–23. – P. 617–625.

140. Юрлова Л.Ю. Вилучення U(VI) та важких металів із забруднених вод методами ультра- і нанофільтрації у поєднанні з комплексоутворенням: дис. ... канд. хім. наук: 21.06.01 / Юрлова Людмила Юріївна. – К., 2006. – 175 с.

141. Bohdziewicz J. Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process/ J. Bohdziewicz // *Desalination*. – 2000. – Vol. 129. – P. 227–235.

142. Aroua M.K. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration / M.K. Aroua, F.M. Zuki, N.M. Sulaiman // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 147. – P. 752–758.

143. Landaburu-Aguirre J. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments / J. Landaburu-Aguirre, V. García, E. Pongrácz, R.L. Keiski // *Desalination*. – 2009. – Vol. 240. – P. 262–269.

144. Sampera E. Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS) / E. Sampera, M. Rodríguez, M.A. de la Rubia, D. Prats // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – Vol. 65. – P. 337–342.

145. Molinari R. Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process / R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 70. – P. 341–348.

146. Muthukrishnan M. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration / M. Muthukrishnan, B.K. Guha // *Desalination*. – 2008. – Vol. 219. – P. 171–178.

147. Cséfalvay E. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis / E. Cséfalvay, V. Pauer, P. Mizsey // *Desalination*. – 2009. – Vol. 240. – P. 132–142.

148. Ahmad A.L. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane / A.L. Ahmad, B.S. Ooi // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 56. – P. 257–263.

149. Murthy Z.V.P. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters / Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 160. – P. 70–77.

150. Murthy Z.V.P. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model / Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 150. – P. 181–187.

151. Nataraj S.K. Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal / S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi // *Desalination*. – 2007. – Vol. 217. – P. 181–190.

152. Mohsen-Nia M. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes / M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress // *Desalination*. – 2007. – Vol. 217. – P. 276–281.

153. Prabhakar S. Studies on the reverse osmosis treatment of uranyl nitrate solution / S. Prabhakar, S.T. Panicker, B.M. Misra, M.P.S. Ramani // *Sep. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 27. – P. 349–359.

154. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии / Л.В. Милованов. – М.: Металлургия, 1971. – 383 с.

155. Charemtanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation / L. Charemtanyarak // *Water Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 39 (10-11). – P. 135–138.

156. Плотников В.И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В.И. Плотников, И.И. Сафонов // *Радиохимия.* – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 161–170.

157. Samrani El A.G. Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization / A.G. El Samrani, B.S. Lartiges, F. Villiéras // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 951–960.

158. Heredia J.B. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent / J.B. Heredia, J.S. Martín // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 165. – P. 1215–1218.

159. Тимошенко Т.Г. Фізико-хімічні методи захисту водних середовищ від екологічно небезпечних іонів U(VI),  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{F}^-$  : дис. ... канд. хім. наук: 21.06.01 / Тимошенко Тетяна Григорівна. – К.:, 2010. – 190 с.

160. Barrera-Díaz C.E. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction / C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 223–224. – P. 1–12.

161. Rodríguez M.G. Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes / M.G. Rodríguez, V. Mendoza, H. Puebla, S.A. Martínez // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 163. – P. 1221–1229.

162. Mukhopadhyay B. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II) / B. Mukhopadhyay, J. Sundquist, R.J. Schmitz // *J. Environ. Management.* – 2007. – Vol. 82. – P. 66–76.

163. Rodriguez-Valadez F. Electroreduction of Cr(VI) to Cr(III) on reticulated vitreous carbon electrodes in a parallel-plate reactor with recirculation / F. Rodriguez-Valadez, C. Ortiz-Éxiga, J.G. Ibañez [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 1875–1879.



164. Dermentzis K. Nickel removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes / K. Dermentzis, E. Valsamidou, A Lazaridou. // JESTEC, Review. – 2011. – Vol. 4, N 2. – P. 188–192.

165. Chang, J.H. The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound / J.H. Chang, A.V. Ellis, C.T. Yan, C.H. Tung // Sep. Purif. Technol. – 2009. – Vol. 68. – P. 216–221.

166. Timoshenko T.G. Treatment of radioactively contaminated waters with an increased content of salts / T.G. Timoshenko, A.A. Bogolepov, G.N. Pshinko // J. Water Chem. Techn. – 2009. – Vol. 31, N 1. – P.46–52.

167. 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. – С. 3 – 13.

168. Надеждин И.Н. Влияние полиакриламида, его анионных и катионных производных на флокуляцию и стабилизацию суспензий карбоната кальция: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Надеждин Игорь Николаевич. – Казань:, 2008. – 148 с.

169. Яцик Б.П. Производные полиакриламида как реагенты для очистки вод от U(VI) и Cr(VI) / Б.П. Яцик, Л.Ю. Юрлова, Г.Н. Пшинко, А.П. Криворучко // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 482 – 496.

170. Мчедлов-Петросян Н.О. Коллоидные поверхностно-активные вещества / Н.О. Мчедлов-Петросян, А.В. Лебедь, В.И. Лебедь. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина. – 2009. – 72 с.

171. Béres A. 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.

172. Pshinko G.N. 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.

173. 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.

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

175. Pshinko G.N. Layered Double Hydroxides as Effective Adsorbents for U(VI) and Toxic Heavy Metals Removal from Aqueous Media [Электронный ресурс] / G.N. Pshinko // *J. Chem.* – 2013. – Режим доступа: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/347178/>.

176. Gastuche M.C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides / M.C. Gastuche, G. Brown // *Clay miner.* – 1967. – Vol. 7, N 2. – P. 177–192.

177. Pausch I. Sinteses 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.

178. Misra C. Composition and properties of synthetic hydrotalcites / C. Misra, J. Perrotta // *Clays Clay Miner.* – 1992. – Vol. 40, N 2. – P.145–150.

179. Ulibarri M.A. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity / M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga // *Appl. Clay Sci.* – 2001. – Vol. 18, N 1. – P. 17–27.

180. Crespo I. 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, N 2. — P. 729–735.

181. 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.

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

183. 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).

184. Криворучко А.П. Влияние структуры анионогенных ПАВ на ультра- и нанофильтрационные процессы очистки урансодержащих вод / А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова, Б.П. Яцик // *Радиохимия.* –2013. – Т. 55, № 1. – С. 82–87

185. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности/ М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твердый. – К.: Техника, 1990. – 247 с.

186. Tsapiuk E.A. Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one and two solutes / E.A. Tsapiuk // *J. Membr. Sci.* – 1997.– Vol. 124. – P. 107–117.

187. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. / М.Т. Брик. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т. 2. – 684 с.

188. Pshinko G.N. Impact of humic matter on sorption of radionuclides by montmorillonite / G.N. Pshinko // *J. Water Chem. Techn.* – 2009. – Vol. 31, N 3. – P. 163–171.

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

190. Carpani I. Study on the intercalation of hexacyanoferrate(II) in a Ni, Al based hydrotalcite / I. Carpani, M. Berrettoni, B. Ballarin [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2004. – Vol. 168. – P. 167–175.

191. Kulyukhin S.A. Sorption of  $^{137}\text{Cs}$  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.

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

193. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 433 с.

194. 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.

195. Galysh V.V. Composite cellulose-inorganic sorbents for  $^{137}\text{Cs}$  recovery / V.V. Galysh, M.T. Kartel, V.V. Milyutin [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – Vol. 301, N 2. – P. 315–321.

196. 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.

197. Пузырна Л.М. Сорбційне вилучення урану (VI) з водних середовищ шаруватим подвійним гідроксидом цинку та алюмінію, інтеркальованим гексацианоферрат(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.

198. Андрианов А.П. Водоснабжение промышленных объектов и населенных мест с помощью мембранных ультрафильтрационных установок / А.П. Андрианов // *Сантехника, отопление, кондиционирование*. – 2004. – № 8. – С. 30–34.

199. Vittoz C. Techniques séparatives sur membranes: des méthodes écologiques pour le traitement des eaux / C. Vittoz // *Eau, ind., nuisances*. – 2000. – Vol. 1, N 228. – P. 29–34.

200. Гончарук В.В. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / В.В. Гончарук. – К.: Наукова думка. – 2005. – 399 с.

201. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. Пер. с англ. М.: Мир, 1999. – 513 с.

202. Kryvoruchko A. The effect of dispersed materials on baromembrane treatment of uranium-containing waters / A. Kryvoruchko, I. Atamanenko // *Desalination*. – 2007. – Vol. 204. – P. 307–315.

203. Свитцов А.А. Мицеллярно усиленная (реагентная) ультрафильтрация / А.А. Свитцов, Т.Ж. Абылгазиев // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2463–2468.

204. Talents-Alesson F.I. Behaviour of SDS micelles bound to mixtures of divalent and trivalent cations during ultrafiltration / F.I. Talents-Alesson // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – Vol. 299, № 1–3. – P. 169–179.

205. Li C.-W. Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) with mixed surfactants for removing Cu (II) ions / C.-W. Li, C.-K. Liu, W.-S. Yen // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 63. – P. 353–358.

206. Das C. Separation of cation-anion mixture using micellar-enhanced ultrafiltration in a mixed micellar system / C. Das, P. Maity, S Das Gupta. [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 144. – P. 35–41.

207. Криворучко А.П. Удаление U(VI) и CO(II) из загрязненных вод методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации / А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова // *Химия и технология воды*. – 2006. – Т. 28, № 2. – С. 163–171.

208. Криворучко А.П. Влияние полиэтиленimina на ультрафильтрационное извлечение Cr(VI) из загрязненных вод / А.П. Криворучко, Л.Ю. Юрлова, Б.П. Яцик // *Химия и технология воды*. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 211–219.

209. Morris D.E. Spectroscopic evidence for discrete multiple sorption sites for  $UO_2^{2+}$  species on a reference smectite / D.E. Morris, C.J. Chisholm-Brause, M.E. Barr [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1994. – Vol. 58. – P. 3613–3623.

210. Moulin C. Time-resolved laser-induced spectrofluorometry for study of uranium/sodium dodecyl sulfate interactions / C. Moulin, P. Reiller, C. Beaucaire [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 1993. – Vol. 157. – P. 411–417.

211. Kryvoruchko A.P. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water / A.P. Kryvoruchko, L.Yu. Yurlova, I.D. Atamanenko [et al.] // *Desalination*. – 2004. – Vol. 162. – P. 229–236.

212. Цапюк Е.А. Влияние структуры макромолекул крахмала и желатина на свойства формируемых из них динамических мембран / Е.А. Цапюк, В.В. Манк // *Коллоидный журнал*. – 1987. – Т. 49, №2. – С. 397–401.

213. Châtelet L. 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.

214. 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 [и др.] // *Химия и технология воды*. – 2014. – Т. 36, № 6. – С. 479–490.

215. 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.

216. 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.

217. 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.

218. 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.

219. 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.

220. Аникин В.Ю. 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.

221. 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.

222. Khezami L. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies / Khezami L., Capart R. // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 123. – P. 223–231.

223. Thanos A.G. Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions / A.G. Thanos, E. Katsou, S. Malamis [et al.] // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 211–212. – P. 77–88.

224. Kimbrough D.E. Critical assessment of chromium in the environment / D.E. Kimbrough, Y. Cohen, A.M. Winer [et al.] // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 29. – P. 1–46.

225. Stanin F.T. The transport and fate of chromium (VI) in the environment / Eds. J. Guertin, J.A. Jacobs, C.P. Avakian // Chromium (VI) Handbook. – Boca Raton: CRC Press. – 2005. – P. 165–214.

226. Пилипенко А.Т. Хемилюминесцентное определение серебра в минерализованной воде / А.Т. Пилипенко, А.В. Терлецкая, Т.А. Богословская, Н.М. Луковская // Журн. Аналит. химии. – 1983. – Т. 38, №5. – С. 807–810.

227. Ghosh G. Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration / G. Ghosh, P.K. Bhattacharya // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 119, N 1. – P. 45–53.

228. Bade R. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) and activated carbon fibre (ACF) hybrid processes for chromate removal from wastewater / R. Bade, S.H. Lee, S. Jo [et al.] // *Desalination.* – 2008. – Vol. 229, N 1–3. – P. 264–278.

229. Kryvoruchko A.P. Purification of copper-containing aqueous solutions by the method of complexation-ultrafiltration / A.P. Kryvoruchko, I.D. Atamanenko, L.Yu. Yurlova, V.V. Goncharuk // *Desalin. Water Treat.* – 2009. – Vol. 4. – P. 281–286.

230. Geckeler K.E. Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers / K.E. Geckeler, K. Volchek // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30, № 3. – P. 725–734.

231. Делалио А. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом комплексообразования/ ультрафильтрации / А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович [и др.] // *Химия и технология воды.* – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 564–573.

232. Юрлова Л.Ю. Влияние полиэтиленimina на ультрафильтрационное извлечение Cr(VI) из загрязненных вод / Л.Ю. Юрлова, А.П. Криворучко, Б.П. Яцик // *Химия и технология воды.* – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 211–219.

233. Yurlova L.Yu. The use of cationogenic SAS in pressure-driven processes of purification of water contaminated with Cr(VI) salts / L.Yu. Yurlova, A.P. Kryvoruchko, S.O. Dolenko, I.Yu. Romaniukina // *J. Water Chem. Technol.* – 2013. – Vol. 35, № 1. – С. 8–14.

234. 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.

235. Jarvis N.V. Mechanistic studies of metal ion binding to water-soluble polymers using potentiometry / N.V. Jarvis, J.M. Wagener. // *Talanta.* – 1995. – Vol. 42, № 2. – P. 219–226.



236. Гембицкий П.А. Полиэтиленимин / П.А. Гембицкий, Д.С. Жук, Д.А. Каргин. – М.: Наука, 1971. – 104 с.

237. Li Y. Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U(VI) and Cr(VI) adsorption / Y. Li, J. Wang, Z. Li [et al.] // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 218.– P. 295–302.

238. Мур Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка их влияния / Дж.В. Мур, С. Рамамурти/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.

239. Goncharuk V.V. Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA / V.V. Goncharuk, L.N. Puzyrnaya, G.N. Pshinko [et al.] // J. Water Chem. Technol. – 2011. – Vol. 33, N 5. – P. 288–292.

240. Harrache Z. Metal ions sorption on insoluble ferrocyanides and other sorbent materials / Z. Harrache, M.O. Mecherri, M. Hadioui [et al.] // J. Environ. Eng. Manage. – 2009. – Vol. 19, N 1. – P. 29–38.

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

242. 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 [и др.] // Химия и технология воды. – 2016. Т. 38, № 4. – С. 366–377

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

244. 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.

245. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

246. Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.