

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Б. П. Яцика  
**«Вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ сорбційними та баромембранними методами»,**  
яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата  
хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

**Актуальність проблеми.** Розробка ефективних методів очищення радіоактивно-забруднених об'єктів навколишнього середовища – актуальна та складна проблема сьогодення. Токсичні важкі метали, потрапляючи на земну поверхню, включаються в усі процеси, що відбуваються в ґрунтах і природних водоймах. На ці процеси впливає дуже багато факторів: фізико-хімічні особливості водних середовищ, мінералогічний склад ґрунтів, здатність важких металів і радіонуклідів до гідролізу, сорбції, колоїдо- та комплексоутворення з органічними та неорганічними лігандами.

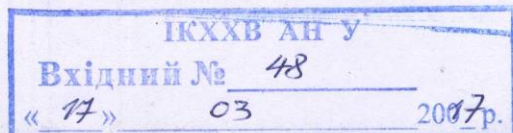
Важливими та недостатньо вивченими в цьому плані є питання, пов'язані з розробкою нових процесів і вдосконалення існуючих технологій очищення об'єктів навколишнього середовища. Особливо актуальна ця проблема для вилучення з води не тільки катіонних, а й аніонних форм токсикантів, зокрема карбонатних комплексів урану (VI), які є переважаючими формами знаходження його в довкіллі, а також хромат-іонів, які значно токсичніші, ніж сполуки хрому (III). У представленій дисертації розглядаються саме підходи, присвячені вирішенню проблеми вилучення токсичних важких металів і аніонних форм U(VI) і Cr(VI), оскільки зараз важко переоцінити значення досліджень, спрямованих на відновлення якості водних систем України, та глибоке очищення стічних вод, які є потенційними забруднювачами поверхневих вод.

У зв'язку з цим, тему дисертаційної роботи Б.П. Яцика, пов'язану з вилученням урану (VI) та важких металів із забруднених водних середовищ сорбційним методом, з використанням різних форм шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), та реагентно-підсиленими баромембранними методами, встановленню ефективності та селективності їхньої дії у процесах очищення вод, залежно від стану знаходження в них токсичних компонентів, безумовно, слід вважати **актуальною та своєчасною**. Не менш актуальним є використання селективних сорбентів щодо концентрування токсикантів для їх аналітичного визначення в природних середовищах.

### Короткий аналіз змісту дисертації.

У Вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, задачі дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведені відомості про апробацію роботи, публікації за темою і особистий внесок здобувача.

У першому розділі «Очищення водних об'єктів від екотоксикантів та їх поведінка в природних умовах» проведено аналіз даних літератури



стосовно проблеми, яка вирішувалася. Розглянуто форми знаходження урану, хрому та інших важких металів, проаналізовано існуючі методи їх вилучення, де показано, що найбільш перспективними для вилучення важких металів і радіонуклідів є сорбційні та баромембранні. На основі проведеного аналізу чітко сформульовано *мету роботи та завдання дослідження*.

У другому розділі «Об'єкти та методи дослідження» представлено деталі постановки експериментів – головні методики проведення сорбційно-десорбційних (у статичних і динамічних умовах) і баромембранних процесів з використанням так званої "тупікової комірки", а також характеристику об'єктів, що досліджувалися. Описано методи визначення концентрації токсикантів у водних розчинах.

Третій розділ «Вилучення урану (VI) з водних розчинів сорбційним та баромембранним методами» цілком присвячений дослідженню процесів вилучення як катіонних, так і аніонних форм U(VI) з водних розчинів сорбційними з використанням зразків "Zn/Al-FeCN" та реагентно-підсиленими баромембранними методами. Оцінку ефективності вилучення U(VI) сорбентом "Zn/Al-FeCN" здійснено на основі досліджень впливу рН, концентрацій типових макрокомпонентів водних середовищ, дози сорбентів, а також досліджено видалення вказаного токсиканту з шахтної води уранопереробного комбінату.

Із застосуванням баромембранних методів вивчено вплив аніонних поверхнево-активних речовин (що особливо важливо для очищення стічних радіоактивно-забруднених вод спецпралень та душових), поліакриламідів катіонної й аніонної природи.

Розділ 4 «Вилучення хрому (VI) з водних розчинів сорбційним та баромембранним методами» присвячено вилученню Cr(VI) сорбційним (з використанням кальцинованих форм "Zn/Al-", "Mg/Fe-" та "Mg/Al-ШПГ") та реагентно-підсиленими баромембранними методами. Розглянуто механізми сорбції та зроблено оцінку сорбційної ємності вказаних матеріалів по відношенню до Cr(VI).

Показано, що при застосуванні баромембранних методів ефективно вилучення хрому (VI) досягається при використанні катіонного поліакриламідів з молекулярною масою ~6000 кДа при рН=7,0÷9,0, а поліетиленімінів різної молекулярної маси – при рН=5,0÷6,0.

У п'ятому розділі «Вилучення іонів токсичних металів (II) з водних розчинів сорбційним методом» представлені результати дослідження умов вилучення токсичних металів (II) з водних середовищ з використанням "Zn/Al-FeCN" та, для порівняння, – "Zn/Al-CO<sub>3</sub>". 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" у значній мірі залежить від рН розчинів і форм знаходження їх у водних розчинах; визначено механізм сорбції – як комплексоутворення з [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, іонний обмін та співосадження гідроксидів. Уперше доведена перспективність використання гексаціанофератної форми "Zn/Al-ШПГ" з метою селективного вилучення міді (II).

## **Наукова новизна, практичне значення та достовірність отриманих результатів.**

*Наукова новизна:* вперше визначено умови глибокого 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 сорбент є досить ефективним при вилученні U(VI) у широкому діапазоні рН водних середовищ із різним солемістом. Встановлено, що гексаціанофератна форма "Zn/Al-ШПГ" є надзвичайно високоселективною для вилучення Cu(II).

Запропоновано кальциновані форми "Zn/Al-", "Mg/Fe-" та "Mg/Al-ШПГ" для вилучення з водних середовищ аніонних сполук Cr(VI).

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 U(VI) та Cr(VI) з водних середовищ методами реагентно-підсиленої ультра- та нанофільтрації.

*Практичне значення:* запропоновано для сорбційного вилучення U(VI) із стічних шахтних вод уранопереробної промисловості гексаціанофератну форму "Zn/Al-ШПГ", що дозволяє ефективно вилучати як катіонні, так і аніонні форми екотоксикантів. Особливо слід відзначити, що вказаний сорбент є перспективним для очищення стічних та природних вод від багатьох 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, нижче 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).

*Достовірність результатів* та зроблених на їх основі висновків забезпечені надійністю використаних методик експериментів, коректністю оцінки отриманих даних, а також кількісним та якісним підтвердженням експериментальними результатами теоретичних положень. Застосування підходів (розрахунок форм знаходження токсикантів, вплив рН розчинів та ін.), що використовуються при виборі методів очищення водних середовищ, забезпечило отримання надійних результатів та висновків, що узгоджуються з сучасними уявленнями та коректно описують процеси вилучення екотоксикантів. Усе це дозволило автору досягти поставленої мети.

## **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Наукові положення та висновки базуються на великому масиві експериментальних даних, одержаних з використанням сучасних фізико-хімічних методів досліджень. Так, для характеристики складу та структури синтезованих ШПГ було здійснено рентгенографічний аналіз зразків досліджуваних сорбентів, доведено однофазність синтезованих ШПГ;

зворотність термооброблених форм ШПГ у воді також підтверджена даними рентгенофазового аналізу.

З огляду на чутливість та достовірність виміри концентрації ВМ проводилися атомно-абсорбційним методом, а концентрацію урану на низькому рівні концентрацій визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Наукові положення та висновки дисертації узгоджуються з фундаментальними фізико-хімічними уявленнями про форми знаходження урану (VI) і ВМ у водних середовищах, їх взаємодію з поглиначами та процесами у гетерогенних системах.

#### **Повнота висвітлення отриманих результатів.**

Матеріали дисертаційної роботи опубліковано в 14 роботах, з яких 9 статей у наукових виданнях, з них 8 – у фахових. В опублікованих статтях і тезах доповідей висвітлені основні наукові положення, результати і висновки дисертаційної роботи. Підкреслимо, що внесок здобувача при одержанні наукових даних, які виносяться на захист, є визначальним. Отримані наукові результати свідчать про високу кваліфікацію дисертанта в хімії та екологічній безпеці. Зміст автореферату повністю й адекватно відображує як науковий напрямок дисертаційної роботи, так і основний масив одержаних результатів.

#### **Шляхи використання отриманих результатів.**

Наукові положення, розвинуті в даній роботі, можуть слугувати надійною основою для прогнозування ефективності сорбційного та баромембранних методів у відновленні якості водних середовищ, виборі методів очищення стічних вод різного походження в залежності від їх рН та природи наявних екотоксикантів.

#### **Зауваження до роботи.**

1. Відомо, що раніше у ІКХХВ НАН України були використані хелатні форми ШПГ для вилучення сполук U(VI). Дисертантом запропонована фероціанідна форма цих сорбентів. Які саме переваги (якщо вони є) це дає перед шаруватими подвійними гідроксидами, інтеркальованими комплексонами?
2. Для оцінки ефективності запропонованих баромембранних методів очищення водних середовищ бажано провести дослідження реальних об'єктів навколишнього середовища, особливо з використанням поверхнево-активних речовин.
3. З дисертації не зрозуміло, чи була спроба (може на стічних водах уранопереробної промисловості?), одночасно вилучати уран (VI) і важкі метали, які в такій воді, вочевидь, є.
4. І аналогічне запитання: Чому не була проведена спроба сумісного застосування досліджених сорбентів і методу ультрафільтрації? Останній все ж є більш продуктивним, ніж нанофільтрація, а сорбенти затримували б токсиканти, може навіть мікрофільтрацією.

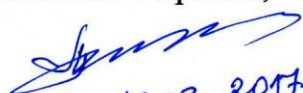
Наведені зауваження автору бажано б урахувати у подальшій науковій практиці. Загалом вони не зменшують мого позитивного враження від роботи.

### **Висновки.**

Представлена дисертаційна робота є завершеною науковою працею, основні положення якої та зроблені висновки не викликають сумнівів. У дисертації отримано нові наукові та практичні результати та вперше одержано систематизовані дані про вилучення сполук урану (VI) і токсичних важких металів. Здобувач вміє обробляти експериментальні дані, співставляти їх з даними літератури та чітко узагальнювати результати.

Отож, за обсягом досліджень, актуальністю, науковою новизною та практичним значенням отриманих результатів, робота відповідає сучасним вимогам ДАК МОН України, п. 11 постанови Кабінету Міністрів України “Порядок присудження наукових ступенів” № 567 (зі змінами) від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Б.П. Яцик заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01– екологічна безпека.

Провідний науковий співробітник  
відділу фізико-хімії вуглецевих наноматеріалів  
Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
доктор хімічних наук, професор

  
16.03.2017

**Ю.О. Тарасенко**

Власноручний підпис проф. Ю.О. Тарасенка засвідчую:

Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України, к.х.н.



 **А.М. Дацюк**