

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

**ШУНКОВ ВАСИЛЬ СЕРГІЙОВИЧ**

УДК 504.4.062.2:[504.4.054+544.723]

**ЕФЕКТИВНІ ТА СЕЛЕКТИВНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ  
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ  
ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ІОНІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

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

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович,**  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу фізико-хімії нанопористих і нанорозмірних  
вуглецевих матеріалів

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Кашковський Володимир Ілліч,**  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
заступник директора з наукової роботи,  
завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу

Захист відбудеться «25» жовтня 2018 р. о 16<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: бульв. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03142.

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

Автореферат розісланий «21» вересня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

Н.О. Міщук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність.** Загострення екологічних проблем, пов'язаних з аварією на ЧАЕС, видобутком і переробкою уранових руд, спалювання енергоносіїв у доквіллі призводить до накопичення не тільки радіонуклідів (РН), а й важких металів (ВМ). Забруднюють водні басейни України й не типові для природного середовища хімічні складові, серед яких значне місце посідають фосфати, які надходять у поверхневі джерела зі стічними водами та побутовими відходами людини. Надзвичайна токсичність цих компонентів для живих організмів через їхню участь у біологічних процесах (навіть при відносно низьких концентраціях) загальновідома, тож промислові підприємства повинні бути гарантовано забезпечені високоефективними технологіями захисту доквілля від цих забруднень. Для вилучення вказаних токсикантів запропоновано широкий набір природних і синтетичних сорбційних матеріалів, методів модифікування та технологічних схем. Проте кожен з них має обмежену область використання, а також як певні переваги, так і недоліки. Тому пошук нових екологічно доцільних та економічно прийнятних матеріалів для вилучення таких екотоксикантів є нагальним завданням сьогодення.

Відомо, що природні та синтетичні сорбційні неорганічні матеріали, особливо шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), функціоналізовані різними лігандами, в т.ч. комплексонами, гексаціаноферат(II)- та карбонат-іонами, ефективно та селективно вилучають токсичні компоненти безпосередньо до твердої фази, що є важливим при очищенні великих об'ємів водних середовищ. Вказані сорбційні матеріали мають ряд властивостей, які не є притаманними ані матриці, ані реагентам-модифікаторам: підвищуються сорбційна здатність, кінетичні властивості та, особливо, селективність до певних груп іонів металів та їхніх комплексних сполук. Крім того, закріплення на поверхні матриці лігандів різної хімічної природи дозволяє створити принципово нові сорбенти, оскільки в реальних процесах сорбції металів на таких матеріалах мають місце як іонна, так і координаційна взаємодія з можливим утворенням хелатних циклів особливої стійкості. Фіксація функціонально-комплексоутворюючих груп на матриці за рахунок хімічних взаємодій має перевагу, оскільки при цьому можна досягти більшої стійкості отриманих матеріалів щодо дії зовнішніх факторів.

На сьогодні особливого значення набуває застосування сорбентів з високою селективністю до екотоксикантів, зокрема радіонуклідів, і з унікальними магнітними властивостями, які надають можливість розділення рідкої та твердої фаз магнітною сепарацією, що гарантує економічну доцільність їх застосування в процесах очищення вод, оскільки при цьому суттєво зменшуються об'єми шламів водоочистки, та, відповідно, потенційне вторинне забруднення доквілля, а також підвищується безпека роботи персоналу, особливо у випадку вилучення радіоактивних забруднень.

Саме тому питання пошуку сорбційних матеріалів, що поєднують доступність синтезу, високу вибірковість до екотоксикантів, магнітні властивості, швидку кінетику, високу сорбційну здатність для очистки великих об'ємів водних середовищ від радіонуклідів –  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{U(VI)}$ , важких токсичних металів –  $\text{Cu(II)}$ ,

Cd(II), Co(II), Ni(II), та фосфат-іонів на сьогоднішній день є *актуальним* і потребує невідкладного вирішення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України 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), «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Нові сорбенти, функціоналізовані та модифіковані наноматеріали з магнітними властивостями, для видалення екотоксикантів з водних середовищ» (2018-2022 рр., № держреєстрації 0118U003018, виконавець), «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000014, виконавець).

**Мета** роботи полягала у виборі сорбційних матеріалів з високою ефективністю та селективністю щодо екологічно небезпечних іонів – радіонуклідів, важких металів та фосфат-іонів, для очистки водних середовищ.

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

- ✓ синтезувати сорбційні матеріали з магнітними властивостями: магнетит і композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ), провести ідентифікацію синтезованого сорбенту на основі рентгенофазового та хімічного аналізу;
- ✓ оцінити сорбційну ефективність магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та композиційного сорбенту на їх основі, як універсального сорбенту з магнітними властивостями, по відношенню до  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , U(VI) та важких металів – Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II);
- ✓ отримати новий Zn/Al-ШПГ, інтеркальований гексаціанофератом міді, як високоселективний сорбент щодо  $^{137}\text{Cs}$  з покращеними сорбційними та кінетичними характеристиками;
- ✓ провести порівняльну оцінку сорбентів на основі ШПГ, інтеркальованих комплексонами (ЕДТА, ДТПА), карбонат- та гексаціаноферат-іонами, магнетиту та композиційного сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), для вилучення Cu(II);
- ✓ отримати різнометальні карбонатні (ШПГ) та кальциновані (КШПГ) форми – Zn/Al- зі співвідношеннями [Me(II)]/[Me(III)] у структурі бруситоподібного шару, рівними 2:1 ( $\text{Zn}_2\text{Al}$ -ШПГ), та Mg/Fe- – 2:1, 3:1 та 4:1 ( $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -ШПГ,  $\text{Mg}_3\text{Fe}$ -ШПГ і  $\text{Mg}_4\text{Fe}$ -ШПГ), відповідно, як сорбентів для вилучення фосфат-іонів;
- ✓ встановити умови сорбційного вилучення фосфат-іонів, зокрема, вплив складу сорбентів та їх термообробки, рН водних розчинів, значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  (рН точки

нульового заряду) поверхні сорбентів, оцінити вплив макрокомпонентів, типових для природних вод, визначити граничні величини сорбції та встановити механізм вилучення фосфат-іонів;

✓ провести оцінку якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької області, як джерел централізованого питного водопостачання, для подальшої розробки рекомендацій щодо перспективних напрямків удосконалення або застосування нових технологічних прийомів для поліпшення якості питної води не тільки у Вінницькій області, а й у більшості регіонів України.

*Об'єкт дослідження* – процес сорбційної очистки водних середовищ від РН, VM та фосфат-іонів з використанням синтетичних неорганічних сорбентів.

*Предмет дослідження* – забруднені сполуками U(VI),  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) та фосфат-іонами водні середовища (поверхневі, підземні, шахтні води уранопереробних комбінатів) з різним солевмістом, синтезовані неорганічні сорбенти.

**Методи дослідження.** Спектрофотометричний метод використовували для визначення концентрації урану (VI), фосфат-іонів; атомно-абсорбційний, мас-спектрометричний з індуктивно зв'язаною плазмою – для визначення концентрацій VM та якості забруднених вод, радіометричний для визначення концентрації  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ . Для визначення фазового складу отриманих сорбентів та їх структури застосовували рентгенографічний метод, для встановлення механізму сорбції використано метод ІЧ-спектроскопії, для вимірювання рН водних розчинів та визначення рН<sub>тнз</sub> поверхні сорбентів використовували рН-іонометрію. Оцінку ефективності очистки водних середовищ від неорганічних токсикантів проведено за допомогою сорбційного методу у статичних умовах.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше запропоновано очистку водних середовищ від  $^{137}\text{Cs}$ , ступінь вилучення якого досягав 99,0–99,8 % при практично відсутньому впливі макрокомпонентів природних вод, новим композиційним високоселективним сорбентом з магнітними властивостями на основі калійцинкового гексаціаноферату (II) зі швидкою (до 30 хв.) кінетикою сорбції, на відміну від ШПГ, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II), для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год). Важливою особливістю запропонованого сорбенту є можливість зручного відокремлення твердої фази від розчинів за допомогою магнітної сепарації. Вперше обґрунтовано перспективність такого композиційного сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), не тільки для вилучення  $^{137}\text{Cs}$ , а також і для комплексної очистки високомінералізованих вод від радіонуклідів, в т.ч. урану (VI), та важких металів, як універсального сорбенту з використанням методу магнітної сепарації.

На основі дослідження впливу співвідношення  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$  у складі Mg/Fe-ШПГ на їх сорбційну здатність щодо фосфат-іонів встановлено, що найбільш ефективними для вилучення зазначених аніонів з водних середовищ у широкому діапазоні рН = (3,0 ÷ 9,0) є кальциновані форми досліджуваних сорбентів зі співвідношеннями  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ , рівними 2:1 та 3:1, що корелює зі значеннями рН<sub>тнз</sub> їх поверхні, а також розглянуто механізм сорбційного вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ вказаними сорбентами.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі порівняння сорбційної здатності синтезованих сорбентів по відношенню до РН і ВМ показано, що магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) є ефективним універсальним сорбційним матеріалом для очистки великих об'ємів мультикомпонентних високомінералізованих забруднених вод від  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , різних форм U(VI) та важких металів до рівня концентрацій, що відповідають чинним нормативним документам, з використанням магнітної сепарації. Крім того, цей сорбент може бути успішно використаний для сорбційного концентрування  $^{137}\text{Cs}$  із природних водних середовищ з подальшим його радіометричним визначенням безпосередньо на вказаному сорбенті. Карбонатні та особливо термооброблені форми Mg/Fe-ШПГ зі співвідношеннями  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ , рівними 2:1 та 3:1, є високоефективними для очистки водних середовищ від фосфат-іонів: максимальний ступінь вилучення – 99,6 – 99,8 %, досягається вже при дозі кальцинованих форм Mg/Fe-ШПГ 2 г/дм<sup>3</sup>.

Такі сорбенти є ще й екологічними та високоселективними: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони, характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ, не мають суттєвого впливу на сорбційне вилучення фосфат-іонів, а з огляду на вартість вихідних компонентів даних сорбційних матеріалів їх можна рекомендувати для практичного використання для доочистки великих об'ємів вод, зокрема поверхневих вод, як джерел питного постачання, від фосфат-іонів, а також для попереднього сорбційного концентрування вказаних аніонів з їх наступним фотометричним визначенням.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літератури за темою дослідження, основний обсяг експериментальної роботи, обробку отриманих даних проведено особисто здобувачем. Постановка загальної задачі досліджень, трактування та узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проводились спільно з науковим керівником – д.х.н. Пшинко Г.М. Дослідження щодо застосування синтезованих сорбентів для 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 сорбційних матеріалів і рентгенографічні дослідження зразків сорбентів здійснено разом з к.х.н. Косоруковим О.О. Атомно-абсорбційне визначення ВМ проведено за участі к.х.н. Демченка В.Я. Фотометричне визначення фосфат-іонів проведено спільно з к.х.н. Демуцькою Л.М. Якість джерел питного водопостачання Вінницького регіону оцінювалася спільно з Єзловецькою І.С. – к.с-г-н. Публікації підготовлено безпосередньо здобувачем спільно зі співавторами.

**Апробація результатів дисертації:** Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» (Київ, Україна, 2016 р.); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, Україна, 2016 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія» (Львів, Україна, 2017); VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2017).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 11 статей, з них 9 – у наукових фахових виданнях, в тому числі 8 статей, які індексуються у базі Scopus, та тези 4 доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 318 найменувань, додатків. Робота викладена на 182 сторінках друкованого тексту, вміщує 37 рисунків, 32 таблиці, додатки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

**Розділ 1. Чинники, що погіршують якість джерел питного водопостачання, та ефективні методи їх усунення.** Проведено аналіз чинників, які погіршують якість джерел питного водопостачання, в т.ч. забруднення радіонуклідами, важкими токсичними металами та фосфат-іонами, джерела їх надходження та форми їх знаходження у водних середовищах; розглянуто особливості та обмеження застосування різних варіантів покращення якості води. Показано, що ключовими факторами, які визначають межі застосування того чи іншого методу очистки вод і загальну ефективність обробки (в порівнянні з іншими технологіями водопідготовки) є рН водних середовищ, їх фізико-хімічний склад, зокрема концентрація токсиканту, наявність заважаючих органічних чи неорганічних компонентів та механічних домішок, простота технологічного оформлення та ін.

Значна увага приділена сорбційним методам вилучення токсичних компонентів з водних середовищ різного типу. Показано, що на сьогодні особливо ефективними для таких цілей є неорганічні матеріали, які характеризуються високою сорбційною ємністю, радіаційною та хімічною стійкістю, селективністю, що значно знижує витрати на очистку водних середовищ та об'єми шламів, що утворюються при цьому. Показана перспективність дослідження нових неорганічних матеріалів та пошук раціональних умов їх застосування для підвищення якості природних джерел водопостачання.

**Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження.** Обґрунтовано вибір зазначених токсикантів, як об'єктів дослідження, наведено склад модельних і реальних водних середовищ, які використано для сорбційного вилучення з них токсикантів; описані підходи щодо оцінки якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької обл., як джерел централізованого питного водопостачання, для розробки рекомендацій щодо перспективних напрямків удосконалення існуючих або застосування нових технологічних прийомів для поліпшення якості питної води не тільки там, але й у більшості регіонів України. Описано методики дослідження сорбційних процесів у статичних умовах та обробки експериментальних даних; методики синтезу сорбентів: композиційного – магнітного калійцинкового гексаціаноферату; карбонатних (ШПГ) та кальцинованих (КШПГ) форм Zn/Al-ШПГ зі співвідношенням  $[Zn(II)]/[Al(III)]$  у структурі бруситоподібного шару, рівним 2:1, та Mg/Fe- зі співвідношеннями  $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ , рівними 2:1, 3:1 та 4:1, відповідно; Zn/Al-ШПГ, інтеркальованих комплексами ЕДТА (Zn/Al-ЕДТА) та ДТПА (Zn/Al-ДТПА), а також гексаціаноферат(II)-іоном

(Zn/Al-FeCN) та його комплексом з Cu(II) (Zn/Al-CuFeCN). Встановлено формули сорбентів на основі хімічного аналізу, а фазовий склад та структуру – рентгенографічним методом.

Описано методики аналізу, використані в роботі, визначення величини  $pH_{\text{тнз}}$  поверхні досліджуваних карбонатних та кальцинованих форм Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ. Наведено кінетичні рівняння моделей псевдопершого та псевдодругого порядків, які застосовували для визначення кінетичних параметрів сорбції, а також описано методи статистичної обробки результатів експериментів.

**Розділ 3. Дезактивація водних середовищ від  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  магнітними та фероціанідними сорбентами.** Розглянуто дезактивацію водних середовищ від  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  магнітними та фероціанідними сорбентами, які задовольняють наступним вимогам: легко відокремлюються від рідкої фази та забезпечують високоселективне зв'язування зазначених радіонуклідів, оскільки вміст їх у водному середовищі (навіть при досить високому рівні радіоактивності), як правило, значно нижчий, ніж основних макрокомпонентів –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ , природних вод та рідких радіоактивних відходів. Досліджено дезактивацію водних середовищ від  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , а також сорбційне концентрування  $^{137}\text{Cs}$  з природних вод наступними синтезованими матеріалами: магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II), а також (для порівняння) – магнетитом, калійцинковим гексаціанофератом (II) та Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціаноферат (II)-іоном.

*Сорбційне вилучення  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II).* Рентгенографічне дослідження магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) свідчить, що на порошковій рентгенограмі синтезованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спостерігаються лише дифракційні рефлекси, характерні для кубічного магнетиту (рис. 1 а). Наявне розширення дифракційних ліній вказує на дрібність кристалів магнетиту. Встановлено, що параметри кристалічної решітки  $\text{KZnHCFe}$  (ромбоедрична ґратка) у гексагональній установці ( $a = 12,572 \pm 0,003 \text{ \AA}$  та  $c = 32,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) близькі до відомих з літератури:  $a = 12,535 \pm 0,005 \text{ \AA}$  та  $c = 32,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (рис. 1 б), тоді як для композиційного матеріалу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  підтверджено наявність тільки двох фаз – магнетиту та змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) у складі вказаного зразка (рис. 1 в).

Досліджено вплив  $pH$  водних розчинів на вилучення  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  сорбентами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та, для порівняння,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Як видно (рис.2), практично повне вилучення  $^{137}\text{Cs}$  (ступінь очистки складає 99,0–99,8 %, а коефіцієнти розподілу ( $K_d$ ) досягають значень до  $2,5 \cdot 10^6$ ,  $\text{cm}^3/\text{г}$ ) є характерним для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) вже при  $pH_0 \geq 2,8$  ( $pH_p \geq 3,1$ ). Максимальний ступінь вилучення  $^{90}\text{Sr}$  зразком  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  – 36,0 % (що значно нижче, ніж для  $^{137}\text{Cs}$ ), спостерігається у більш вузькому діапазоні  $pH_0 = 4,0 \div 7,0$  ( $pH_p = 6,7 \div 7,2$ ).

У досліджуваній області  $pH$  сорбція  $^{137}\text{Cs}$  з водних розчинів магнетитом у порівнянні з  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  незначна (ступінь вилучення  $\leq 8$  %), а вилучення  $^{90}\text{Sr}$  практично не відбувається. Отримані значення  $K_d$  для  $^{137}\text{Cs}$  свідчать, що для  $\text{KZnHCFe}$  досягаються їх значення на порядок нижчі, ніж на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ , особливо в області  $pH$ , характерній для природних вод. Крім того, на практиці



процес відокремлення твердої фази KZnНСFe від водного розчину, як і для інших гексаціанофератів металів, схильних до пептизації, досить ускладнений через утворення дрібно кристалічного високодисперсного осаду, що практично не фільтрується. Це значно обмежує його використання для селективного концентрування  $^{137}\text{Cs}$  зі значних об'ємів вод, на відміну від  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$ , для відокремлення твердої фази якого досить застосування зовнішнього магнітного поля.

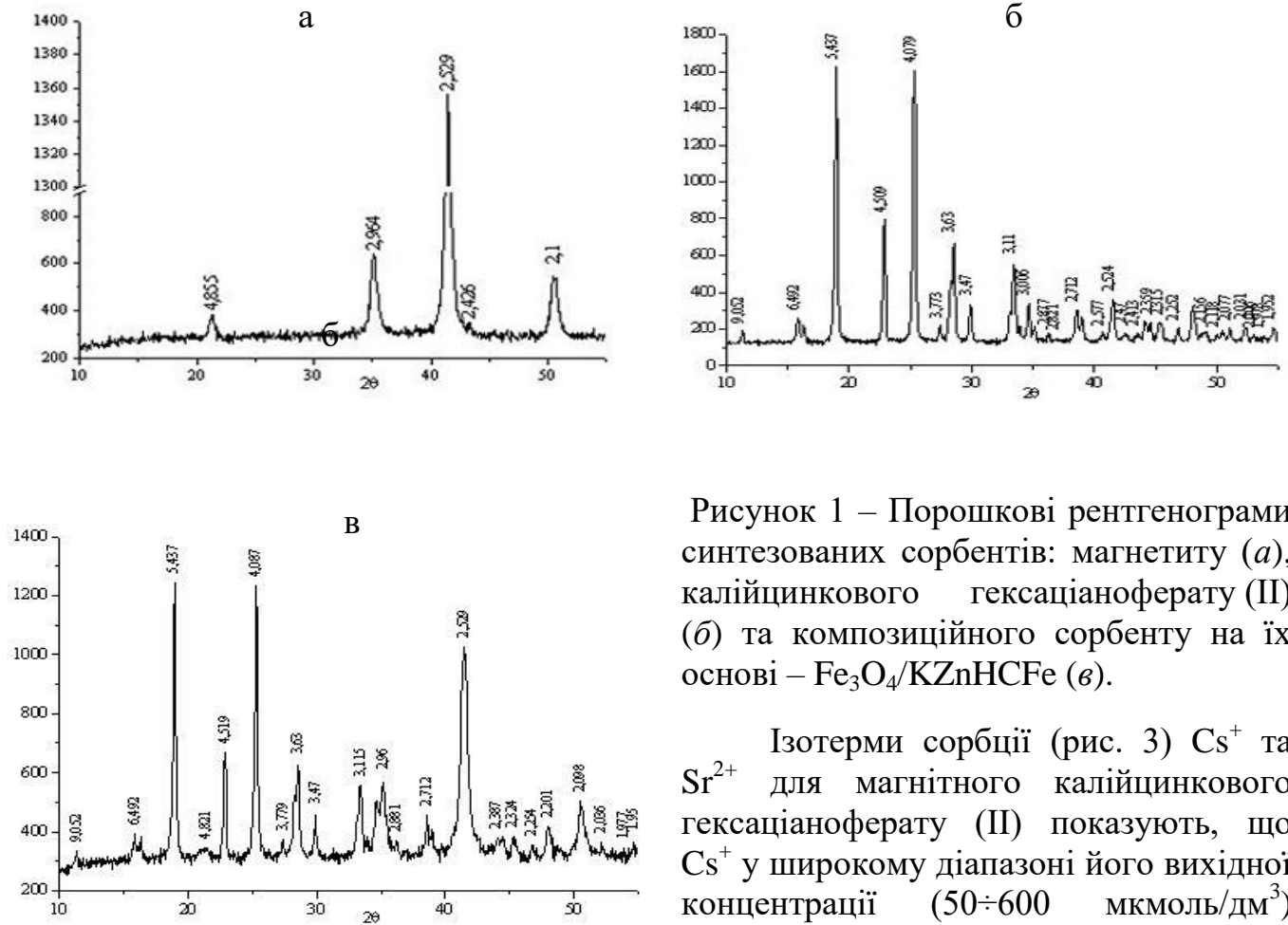


Рисунок 1 – Порошкові рентгенограми синтезованих сорбентів: магнетиту (а), калійцинкового гексаціаноферату (б) та композиційного сорбенту на їх основі –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$  (в).

Ізотерми сорбції (рис. 3)  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) показують, що  $\text{Cs}^+$  у широкому діапазоні його вихідної концентрації ( $50 \div 600$  мкмоль/дм<sup>3</sup>) майже повністю вилучається сорбентом, що обумовлено селективним та стійким зв'язуванням

$\text{Cs}^+$  з гексаціаноферат(II) - іонами. При цьому  $\text{Cs}^+$  розташовується у різноманітних кристалографічних позиціях ґратки гексаціаноферат (II)-іонів, негативний заряд якої обумовлює можливість його «цеолітного» переміщення.

Для  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$  при низьких концентраціях спостерігається поступовий підйом, а далі відбувається насичення поверхні досліджуваного магнітного композиційного матеріалу  $\text{Sr}^{2+}$ . Граничне значення адсорбції  $\text{Sr}^{2+}$ , розраховане за рівнянням Ленгмюра, для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnНСFe}$  становить 36,2 мкмоль/г. Дослідження кінетики сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  показало, що максимальні значення ступеню вилучення досягаються практично вже в перші ( $5 \div 15$ ) хв, при цьому поглинається до 97,2 %  $^{137}\text{Cs}$  та 35,8 %  $^{90}\text{Sr}$ .

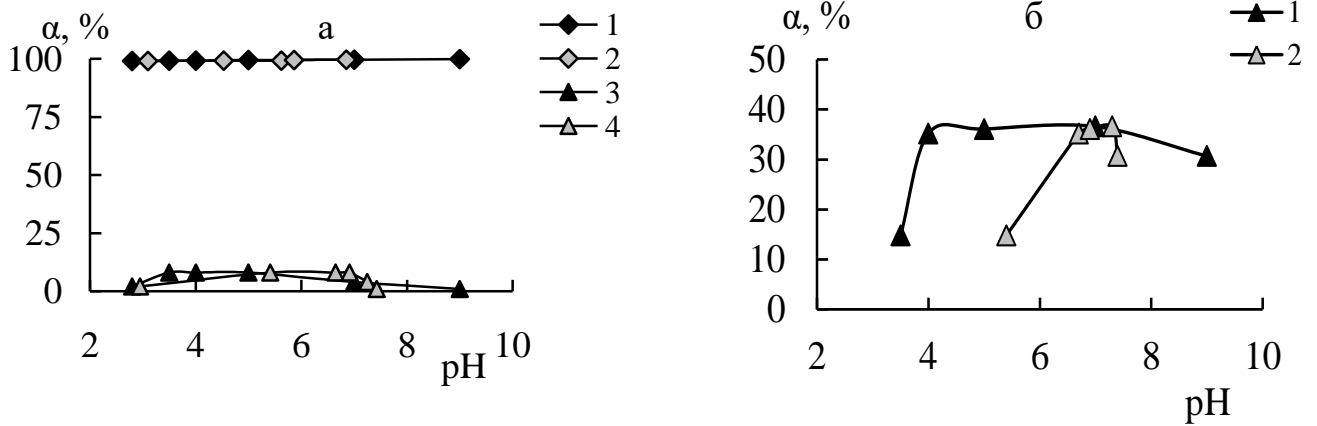


Рисунок 2 – Вплив рН на сорбцію радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  (а) та  $^{90}\text{Sr}$  (б) на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  (1, 2) та магнетиті (3, 4).  $A_0(^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $t_{\text{сорб}} = 2$  год. 1, 3 – рН<sub>0</sub>, 2, 4 – рН<sub>p</sub>

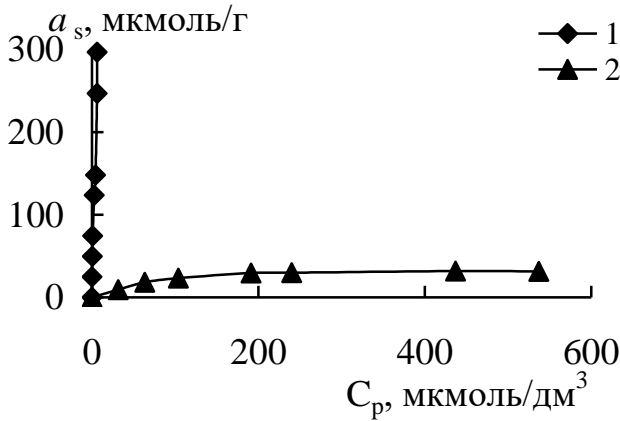


Рисунок 3 – Ізотерми сорбції  $\text{Cs}^+$  (1) та  $\text{Sr}^{2+}$  (2) з їх водних розчинів на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  при  $\text{pH}_0 = 7,0$ ,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $m = 0,100$  г,  $t_{\text{сорб}} = 2$  год.

присутніх у водних середовищах типових макрокатіонів природних вод. Показано, що катіони  $\text{Ca}^{2+}$  у широкому діапазоні їх концентрацій ( $\leq 200$  мг/дм<sup>3</sup>) суттєво не зменшують ступінь вилучення  $\text{Cs}^+$  – з 99,8 % до 91,0 % ( $K_d$  знижуються з  $2,5 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^3$ , см<sup>3</sup>/г).

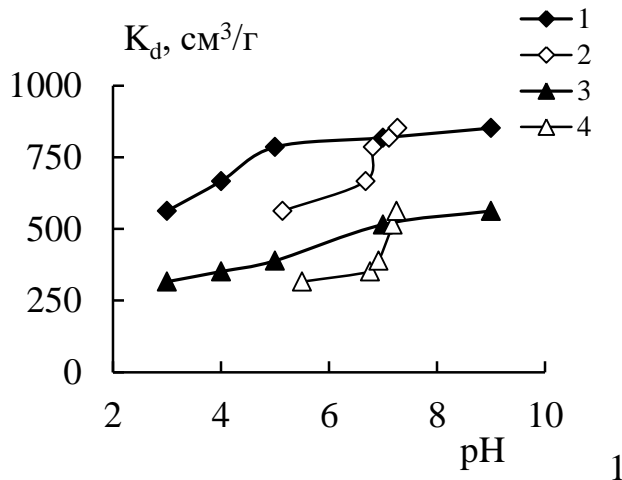
Більш істотний вплив  $\text{Ca}^{2+}$  спостерігається при сорбції  $\text{Sr}^{2+}$ : ступінь вилучення знижується з 36,0 % до 25,9 %. При концентрації  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  25÷200 мг/дм<sup>3</sup> відбувається поступове зменшення ступенів вилучення  $\text{Cs}^+$  до 82,0÷80,0 %, а поглинання  $\text{Sr}^{2+}$  суттєво пригнічується. Крім того, встановлено, що при дозі сорбенту 1 г/дм<sup>3</sup> ступінь вилучення складає 95,0 % для  $^{137}\text{Cs}$  та 26,3 % для  $^{90}\text{Sr}$ . Підвищення дози  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  до 6 г/дм<sup>3</sup> призводить практично до повного вилучення  $^{137}\text{Cs}$  (99,8 %); для  $^{90}\text{Sr}$  ступінь вилучення збільшується у 1,8 рази та становить 47,4 %.

*Сорбційна очистка водних середовищ від  $^{137}\text{Cs}$  Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II).* Встановлено, що Zn/Al-CuFeCN та, для порівняння,

Максимальне сорбційне вилучення зазначених радіонуклідів і встановлення рівноваги досягається протягом перших 30 хв., на відміну від сорбенту на основі ШПГ, інтеркальованого  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  іонами, запропонованого для дезактивації водних середовищ, які не мають жорстких часових обмежень, так званим «Сарпінг-методом». Теоретично розраховані з рівняння псевдодругого порядку величини рівноважної адсорбції  $\text{Cs}^+$  на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  корелюють з експериментальними значеннями.

Для оцінки селективності щодо іонів цезію та стронцію  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  досліджено вплив концентрацій

Zn/Al-FeCN ефективно вилучають  $^{137}\text{Cs}$  з водного розчину в області  $\text{pH}_0 = 5,0 \div 9,0$ , що відповідає  $\text{pH}_p = 6,8 \div 7,3$  (рис.4).



1,3 –  $\text{pH}_0$ , 2,4 –  $\text{pH}_p$

Рисунок 4 – Вплив pH на сорбцію  $^{137}\text{Cs}$  на зразках Zn/Al-CuFeCN (1, 2) та Zn/Al-FeCN (3, 4) при  $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $V/m = 1000$  см<sup>3</sup>/г,  $t_{\text{сорб}} = 2$  год

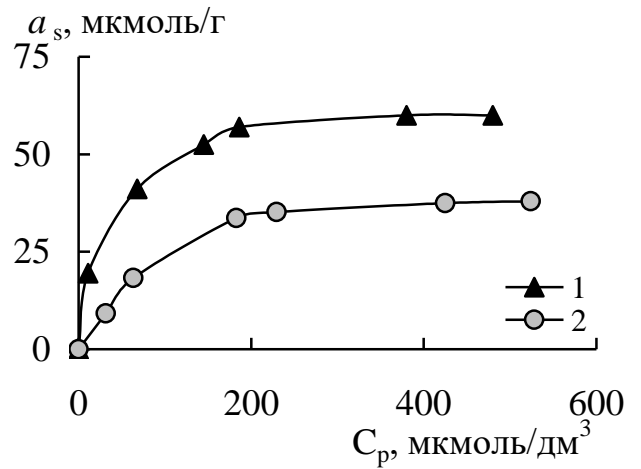


Рисунок 5 – Ізотерми сорбції  $\text{Cs}^+$  з водних розчинів на зразках Zn/Al-CuFeCN (1) та Zn/Al-FeCN (2) при  $\text{pH}_0 = 7,0$ ,  $V/m = 1000$  см<sup>3</sup>/г,  $t_{\text{сорб}} = 24$  год

Отримані ізотерми сорбції  $\text{Cs}^+$  на зразках Zn/Al-CuFeCN та, для порівняння – Zn/Al-FeCN, при  $\text{pH}_0 = 7,0$  ( $\text{pH}_p = 7,1$ ) показали, що зі збільшенням концентрації  $\text{Cs}^+$  спостерігається насичення поверхні сорбційних матеріалів і для Zn/Al-CuFeCN величини сорбції  $\text{Cs}^+$  значно вищі, на відміну від Zn/Al-FeCN. Граничні значення адсорбції  $\text{Cs}^+$ , розраховані за рівнянням Ленгмюра, складають 64,1 та 43,5 мг/г, відповідно. Така різниця в сорбційних властивостях досліджуваних матеріалів зумовлена, очевидно, будовою сітчастої структури гексаціаноферату міді (II), що знаходиться у міжшаровому просторі Zn/Al-CuFeCN. Відомо, що на ефективність вилучення  $\text{Cs}^+$  з водних розчинів істотний вплив мають іонно-ситові властивості гексаціанофератних сорбентів.

#### Розділ 4. Очищення водних середовищ від U(VI) магнітними сорбентами.

В розділі розглянуто умови вилучення урану (VI) магнітними сорбентами. Сорбційна очистка водних середовищ від U(VI) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та магнетитом. Вище показано високу ефективність магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), як сорбенту для  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , тому для оцінки універсальності його застосування для дезактивації мультикомпонентних радіоактивно забруднених водних середовищ досліджено його ефективність (а також для порівняння і магнетиту) щодо U(VI). Вплив pH водного середовища на сорбцію U(VI) магнітними сорбентами показує, що сорбція U(VI) різко зростає зі збільшенням  $\text{pH}_0$  для обох магнітних матеріалів (рис. 6), причому величини сорбції урану (VI) при  $\text{pH}_0 < 4,0$  більші для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у порівнянні з  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ . Це, ймовірно, обумовлене зменшенням кількості доступних активних сорбційних центрів за рахунок часткового екранування калійцинковим гексаціанофератом (II) поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Вилучення U(VI) на досліджуваних магнітних сорбентах

відбувається, очевидно, у результаті утворення внутрішньосферних моно- та бідентатних ( $[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$ ,  $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$ ), а також поліядерних  $[\equiv\text{SO-(UO}_2)_3(\text{OH})_5]$  поверхневих комплексів, де  $\equiv\text{S}$  – поверхня сорбенту. Не виключено, що у зв'язку з наявністю у складі магнітних сорбентів Fe(II) в процесі сорбції внаслідок його ізоморфного заміщення на  $\text{UO}_2^{2+}$  відбувається утворення змішаних феритів, як показано в літературі на прикладі Ni(II).

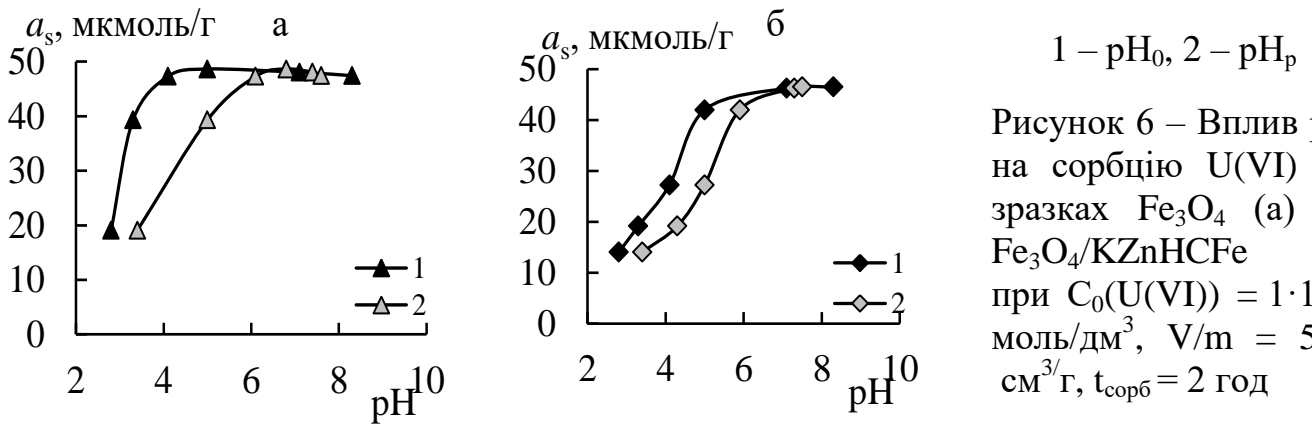


Рисунок 6 – Вплив pH на сорбцію U(VI) на зразках Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а) та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFE (б) при C<sub>0</sub>(U(VI)) = 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, V/m = 500 см<sup>3</sup>/г, t<sub>сорб</sub> = 2 год

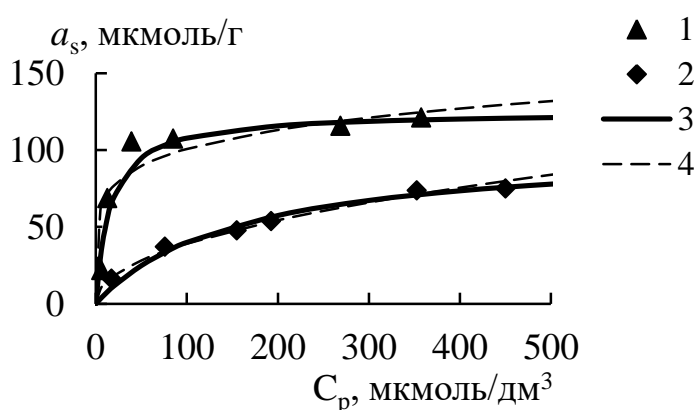
Відомо, що U(VI) при pH ≥ 7,0 існує у водних розчинах переважно у вигляді аніонних карбонатних комплексів, що призводить до зниження ступеня його вилучення катіонообмінниками. Однак такого ефекту при використанні магнітних сорбентів не спостерігається, що опосередковано підтверджує формування моно-, бі- та тридентатних поверхневих комплексів U(VI) типу:  $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{CO}_3^-]$ ,  $[(\equiv\text{SO})_2\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\equiv\text{SOUO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}]$ ,  $[\equiv\text{SOH}_2^+(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-]$ , а також  $[\equiv\text{SOH}_2^+\text{-UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]$ . При цьому утворення таких комплексів U(VI) відбувається через карбонат-іон, що відомо з літератури на основі спектроскопічних досліджень. Варто зазначити, що в разі застосування Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFE, очевидно, має місце також комплексоутворення U(VI) з  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами.

Дослідження кінетики сорбції U(VI) свідчить, що модель псевдодругого порядку найбільш точно описує кінетику сорбції на магнітних сорбентах, лімітуючою стадією даного процесу є хімічна взаємодія між сорбатом і феринопольними групами на поверхні сорбентів. Теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції близькі до експериментально отриманих. Константи швидкості реакції  $k_2$ ,  $[\text{хв}^{-1}\cdot\text{г}\cdot\text{ммоль}^{-1}]$ , для моделі псевдодругого порядку вищі для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4,55) у порівнянні з Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFE (2,19).

З отриманих ізотерм сорбції U(VI) на магнітних сорбентах при pH<sub>0</sub> = 5,0 та проведеної їх обробки відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха (рис. 7) видно, що зазначені моделі задовільно описують експериментальні дані в дослідженій області концентрацій U(VI) (при всіх ступенях заповнення адсорбційного шару). Розраховані коефіцієнти кореляції (R<sup>2</sup>) мають досить високі значення: 0,9816–0,9970 та 0,9446–0,9916 для рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, відповідно. Встановлено, що адсорбційна здатність Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до U(VI) дещо вища в порівнянні з Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFE: граничні значення адсорбції U(VI), розраховані за рівнянням Ленгмюра, для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFE становлять 125 та 102 мкмоль/г, відповідно.

Дослідження впливу макрокомпонентів природних та стічних вод на вилучення сполук урану (VI) показало, що іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  не зменшують величини сорбції U(VI) з досліджуваного водного розчину в широкому діапазоні їх концентрацій ( $25 \div 200 \text{ мг/дм}^3$ ) за рахунок утворення стійких внутрішньосферних комплексів на поверхні даних матеріалів, а фульвокислоти навіть при концентрації  $\sim 200 \text{ мг/дм}^3$  не впливають на сорбцію U(VI) на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ . Вилучення зазначеного радіонукліду, ймовірно, здійснюється завдяки зв'язуванню фульватних комплексів U(VI) (які, як відомо, домінують в області  $\text{pH} = 2,5 \div 6,5$ ) з поверхнею магнітних сорбентів.

Великою перевагою магнітних сорбентів –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , є можливість легко видаляти їх із суспензії, отриманої диспергуванням водного розчину та магнітного сорбенту за допомогою дії постійного магніту (рис. 8).



1, 2 – експериментальні дані для зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ,

3, 4 – ізотерми, отримані на основі моделей Ленгмюра та Фрейндліха, відповідно.

Рисунок 7 – Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів при  $\text{pH}_0 = 5,0$ ,  $V/m = 500$ ,  $t_{\text{сорб}} = 2$  год

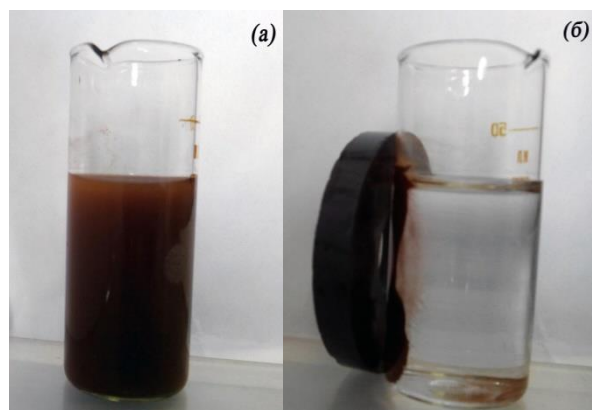


Рисунок 8 – Світлини водного розчину з  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  до (а) та після (б) магнітної сепарації за допомогою зовнішнього магнітного поля.

При дозі сорбентів  $6 \text{ г/дм}^3$  спостерігаються досить високі ступені вилучення U(VI), що становлять 91 % для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та 87 % для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ .

**Розділ 5. Неорганічні сорбенти для очистки водних середовищ від Cu(II), Cd(II), Co(II) та Ni(II).** В розділі наведена оцінка ефективності очищення водних середовищ від Cu(II), Cd(II), Co(II) та Ni(II) неорганічними сорбентами. Порівняльне дослідження ефективності сорбційного вилучення та концентрування Cu(II) було проведено неорганічними сорбентами на основі (ШПГ) з різними аніонами в міжшаровому просторі, магнетиту та калійцинкового гексаціаноферату (II). Досліджено вплив pH на сорбцію Cu(II) з модельного водного розчину ( $I = 0,01$ ) Zn/Al- $\text{CO}_3$ , Zn/Al-FeCN, Zn/Al-ЕДТА, Zn/Al-ДТПА,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та KZnHCFe при їх дозі  $2 \text{ г/дм}^3$  та тривалості контакту фаз 2 год. Встановлено, що сорбенти, які містять у структурі гексаціаноферат (II)-іони – Zn/Al-FeCN,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  та KZnHCFe виявляють високі сорбційні властивості щодо Cu(II) в області  $\text{pH}_0 = 2,8 \div 10,0$ . Основним механізмом вилучення Cu(II) на зазначених сорбційних матеріалах є утворення її комплексних сполук з гексаціаноферат (II)-

іонами. Однак, незважаючи на високу реакційну здатність до Cu(II) всіх сорбентів, практичне застосування можуть знайти тільки магнітні зразки – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFe та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, оскільки для відокремлення їх від розчину достатньо застосування зовнішнього магнітного поля, що є значною перевагою.

В інтервалі рН<sub>0</sub> = 4,0 ÷ 6,0, що відповідає рН<sub>p</sub> = 6,3 ÷ 6,7, спостерігається також повне вилучення Cu(II) зразком Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При більш низькому значенні рН (рН<sub>0</sub> = 2,8) сорбція Cu(II) на даному сорбенті незначна (4 %), що обумовлено частковим розчиненням магнетиту.

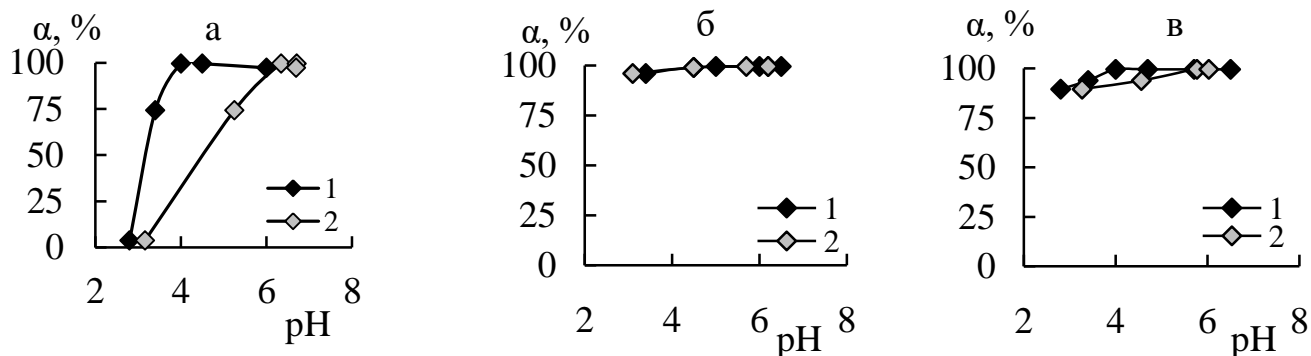
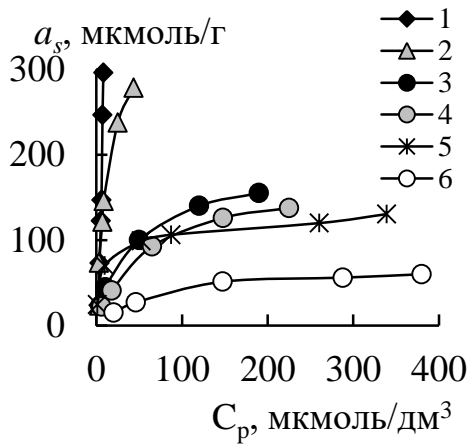


Рисунок 9 – Вплив рН водного розчину на ступінь вилучення з водних розчинів Cu(II) зразками Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), KZnHCFe (б), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFe (в) при C<sub>0</sub>(Cu(II)) = 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, V = 50 см<sup>3</sup>, m = 0,100 г, I = 0,01

Для зразків Zn/Al-CO<sub>3</sub>, Zn/Al-ЕДТА та Zn/Al-ДТПА максимальний ступінь вилучення Cu(II) – 75 ÷ 81 %, досягається в інтервалі рН<sub>0</sub> = 4,0 ÷ 6,0. Сорбція зазначеного токсиканта хелатними формами Zn/Al-ШПГ відбувається переважно в результаті утворення комплексних сполук Cu(II) з аніонами ЕДТА та ДТПА в міжшаровому просторі досліджуваних матеріалів й обумовлена різною міцністю гідроксоформ Cu(II) та комплексів з ЕДТА (константи стійкості комплексів lgβ(CuL) = 18,8, lgβ(CuHL) = 21,8, lgβ(Cu(OH)L) = 21,2) та ДТПА (lgβ(CuL) = 20,5, lgβ(CuHL) = 24,5, lgβ(Cu<sub>2</sub>L) = 26,0). Однак утворення хелатних комплексів Cu(II) у міжшаровому просторі ШПГ, як і для інших іонів ВМ, дещо обмежена в результаті дії стеричного фактора, на відміну від їх високої здатності до утворення хелатних комплексів у водному розчині.

Збільшення кількості сорбованих іонів міді(II) на Zn/Al-CO<sub>3</sub> при рН<sub>ривн</sub> > 6,0 обумовлене, очевидно, переважно співосадженням її у вигляді гідроксокарбонату – Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Крім того, вилучення Cu(II) в області рН<sub>0</sub> = 2,8 ÷ 6,0 на зразках Zn/Al-ШПГ відбувається внаслідок зв'язування його з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також можливого ізоморфного заміщення Cu(II) на Zn(II) в структурі Zn/Al-ШПГ за механізмом заміщення. Отримані ізотерми сорбції при вихідній концентрації Cu(II) 50 ÷ 150 мкмоль/дм<sup>3</sup> показали практично повне поглинання даного токсиканту на Zn/Al-FeCN, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/KZnHCFe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Zn/Al-ЕДТА та Zn/Al-ДТПА. Надалі зі збільшенням вмісту Cu(II) у водному розчині ≥ 150 мкмоль/дм<sup>3</sup> зниження ступеня її вилучення на сорбентах, що містять гексаціаноферат (II)-іони, на відміну від інших досліджуваних матеріалів, не відбувається, що свідчить про їх високу селективність щодо зазначеного іону металу. Це обумовлене, як уже стверджувалося вище, переважно вкладом

комплексоутворення  $\text{Cu(II)}$  з  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ -аніонами. Для сорбентів  $\text{Zn/Al-CO}_3$ ,  $\text{Zn/Al-EDTA}$ ,  $\text{Zn/Al-ДТПА}$  та магнетиту спостерігається поступове насичення поверхні сорбційних матеріалів іонами міді (II).



1 –  $\text{Zn/Al-FeCN}$ , 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ,  
3 –  $\text{Zn/Al-EDTA}$ , 4 –  $\text{Zn/Al-ДТПА}$ ,  
5 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 6 –  $\text{Zn/Al-CO}_3$

Рисунок 10 – Ізотерми сорбції  $\text{Cu(II)}$  з водних розчинів на неорганічних сорбентах при  $\text{pH}_0 = 4,0$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m = 0,100 \text{ г}$ ,  $I = 0,01$ .

$a_{\infty}$ , мкмоль/г  $\text{Cu(II)}$ , розраховано з рівняння Ленгмюра:  $\text{Zn/Al-EDTA}$  – 182,  $\text{Zn/Al-ДТПА}$  – 167,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 132 та  $\text{Zn/Al-CO}_3$  – 87.

*Сорбційна очистка водних середовищ від  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$ .* Дослідження сорбції вказаних іонів магнетитом та магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) в залежності від pH водних середовищ (рис.11) показали, що найбільш ефективно вилучення спостерігається при  $\text{pH}_0 \geq 4,0$ , а на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  досягаються значно більші величини сорбції іонів ВМ у порівнянні з  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ .

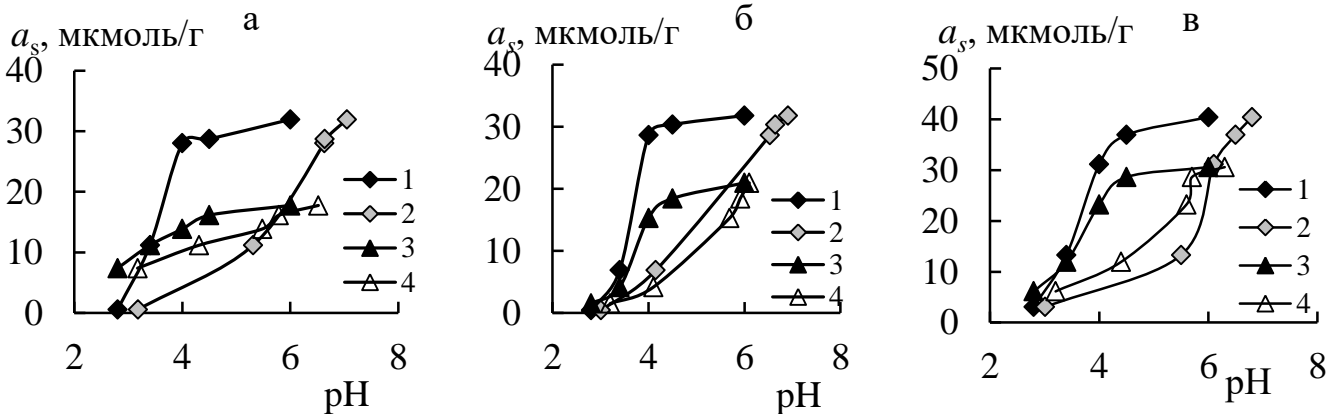
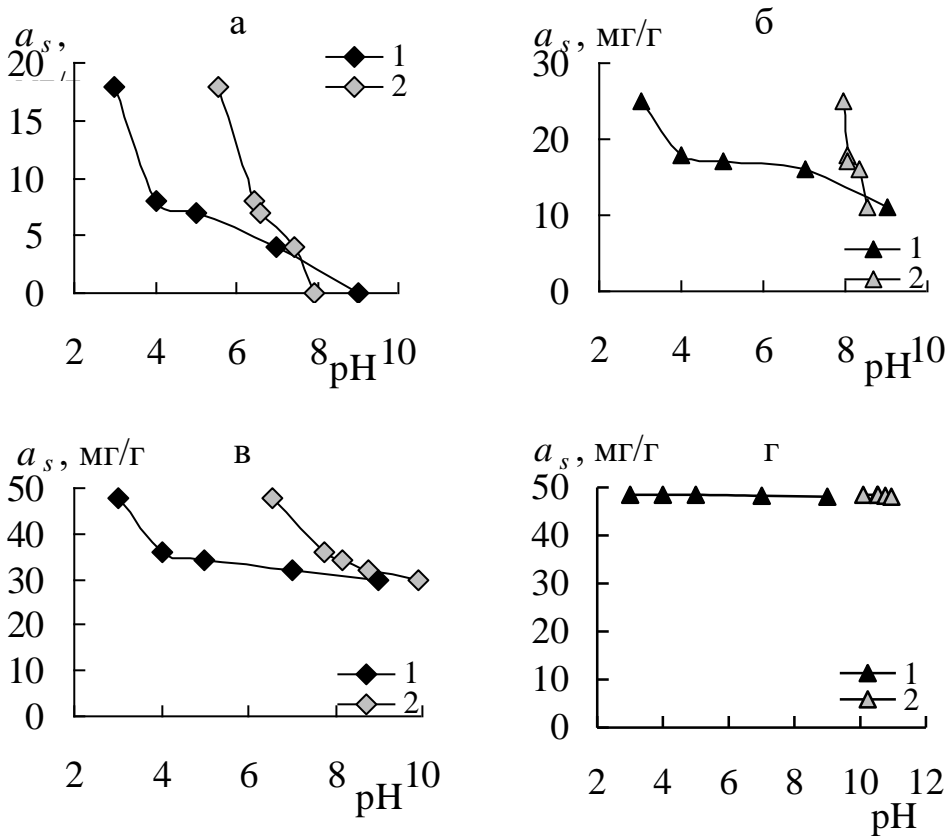


Рисунок 11 – Вплив pH водного розчину на сорбцію іонів важких металів (а –  $\text{Co(II)}$ , б –  $\text{Ni(II)}$ , в –  $\text{Cd(II)}$ ) на зразках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1, 2) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  (3, 4).  $C_0(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m = 0,100 \text{ г}$

Це відбувається у результаті часткового екранування калійцинковим гексаціанофератом (II) поверхні магнетиту та, відповідно, зменшення кількості доступних активних сорбційних центрів. За рівнянням Ленгмюра розраховано граничні величини сорбції ( $a_{\infty}$ , мкмоль/г) на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co(II)}$  – 37,9,  $\text{Ni(II)}$  – 40,7 та  $\text{Cd(II)}$  – 98,1) і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  ( $\text{Co(II)}$  – 29,7,  $\text{Ni(II)}$  – 35,3 та  $\text{Cd(II)}$  – 39,8). Як видно, адсорбційна здатність магнетиту до  $\text{Cd(II)}$  у порівнянні з  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  вища в  $\sim 2,5$  рази. Застосування магнетиту в кількості  $6 \text{ г/дм}^3$  забезпечує практично повне видалення зазначених іонів металів ( $\text{Co(II)}$  – 99,2 %,  $\text{Cd(II)}$  – 99,5 %,  $\text{Ni(II)}$  – 88,2 %), в той же час на зразку  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$  ступені вилучення становлять для  $\text{Co(II)}$  – 53,7 %,  $\text{Cd(II)}$  – 64,8 %,  $\text{Ni(II)}$  – 50,7 %.

**Розділ 6. Очистка водних середовищ від фосфат-іонів різними формами Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ.** Розділ присвячено дослідженню сорбційного вилучення та концентрування фосфат-іонів з водних середовищ різнометальними формами ШПГ, зокрема, встановлено вплив природи металів у складі синтетичних карбонатних і кальцинованих форм при 400 °С. На прикладі Zn/Al-ШПГ з мольними співвідношеннями [Me(II)]/[Me(III)] у структурі октаедричного шару 2:1 (Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ) і 2:1, 3:1 і 4:1 (Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ, Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ і Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ), для карбонатних (ШПГ) та кальцинованих (КШПГ) при 400 °С форм оцінено сорбційну здатність вказаних матеріалів щодо фосфат-іонів, а також розглянуто можливість попереднього сорбційного концентрування залишкових концентрацій фосфат-іонів із природних вод з наступним їх аналітичним визначенням. Встановлено, що максимальні величини сорбції фосфат-іонів досягаються на зразку Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ у широкому діапазоні рН<sub>0</sub> = 3,0 ÷ 9,0, що відповідає рН<sub>p</sub> = (10,1 ÷ 10,9) (рис.12).



1 – рН<sub>0</sub>, 2 – рН<sub>p</sub>  
 а – Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ,  
 б – Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ,  
 в – Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ,  
 г – Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ  
 Рисунок 12 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції фосфат-іонів різнометальними ШПГ.  
 V=50 см<sup>3</sup>, m=0,050 г,  
 C<sub>0</sub>(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) = 50 мг/дм<sup>3</sup>

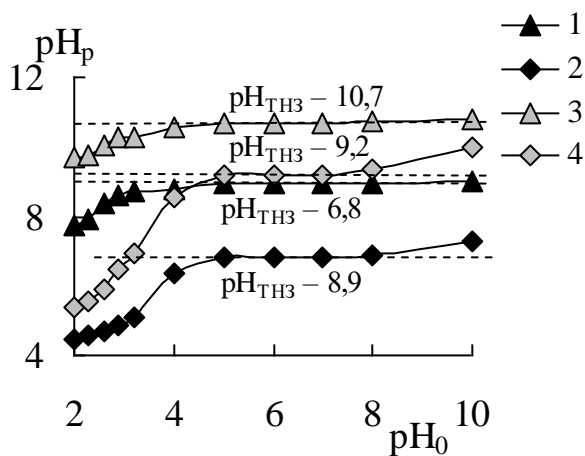
Відомо, що у водних розчинах в результаті дисоціації утворюються розчинні аніонні форми H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> – pK<sub>1</sub> = 2,12 (pK=-lgK, де K – константа дисоціації), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – pK<sub>2</sub> = 7,21, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> – pK<sub>3</sub> = 12,67, мольне співвідношення яких залежить від рН, тобто, при рН = (2,0 ÷ 6,0) домінуючими є аніони H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, а при рН, характерному для поверхневих вод, що становить 6,5 ÷ 8,5, – HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. А як відомо, чим більш позитивним є заряд поверхні ШПГ, обумовлений ізоморфним заміщенням Me(II) на Me(III) у структурі матеріалу та протонуванням гідроксильних груп (Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) в умовах низьких значень рН<sub>0</sub>, тим ефективніше відбувається вилучення негативно заряджених фосфат-іонів (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Отримані результати корелюють з величинами рН<sub>ТНЗ</sub> досліджуваних ШПГ (рис. 13): для Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ значення рН<sub>ТНЗ</sub> становлять 6,8, для Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ – 8,9, Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ – 9,2, Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ – 10,7. Це



свідчить, що чим вищі значення  $pH_{ТНЗ}$  сорбентів, тим більш широкий діапазон  $pH$ , де поверхня ШПГ є протонованою і, відповідно, збільшується поглинальна здатність зазначених сорбційних матеріалів по відношенню до фосфат-аніонів. Крім того, очевидно, частина фосфат-іонів на досліджуваних ШПГ вилучається у результаті іонного обміну, при цьому відбувається регідратація  $Zn_2Al$ -КШПГ і  $Mg_2Fe$ -КШПГ та відновлення їх первинної структури (прояв «ефекту структурної пам'яті»). Для  $Zn_2Al$ -ШПГ та  $Mg_2Fe$ -ШПГ характерним є іонний обмін між аніонами  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  і міжшаровими аніонами  $CO_3^{2-}$ . Варто зазначити, що ШПГ мають значну спорідненість до двовалентних аніонів, тому карбонат-іони, які знаходяться в міжшаровому просторі ШПГ, частково перешкоджають повному іонному обміну інших аніонів з водних розчинів, внаслідок чого величини сорбції на карбонатних формах зазначених сорбентів значно нижчі, ніж на кальцинованих.

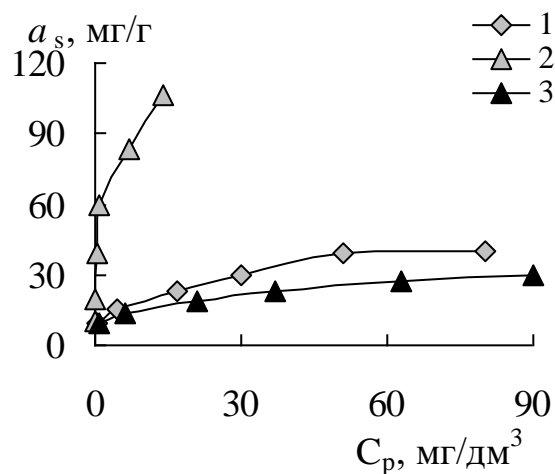
Таким чином, вилучення фосфат-іонів з водних розчинів відбувається як за рахунок електростатичної взаємодії зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ, так і комплексоутворення з гідроксильними групами на поверхні матеріалів (при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси), а також іонного обміну в міжшаровому просторі.

Граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для  $Mg_2Fe$ -КШПГ у 2 рази вищі, ніж для  $Zn_2Al$ -КШПГ, та складають 90,9 мг/г та 42,1 мг/г, відповідно, а також 26,8 мг/г – для  $Mg_2Fe$ -ШПГ (рис.14).



1 –  $Mg_2Fe$ -ШПГ, 2 –  $Zn_2Al$ -ШПГ,  
3 –  $Mg_2Fe$ -КШПГ, 4 –  $Zn_2Al$ -КШПГ

Рисунок 13 – Визначення значення  $pH_{ТНЗ}$  різнометальних ШПГ



1 –  $Zn_2Al$ -КШПГ, 2 –  $Mg_2Fe$ -КШПГ,  
3 –  $Mg_2Fe$ -ШПГ

Рисунок 14 – Ізотерми сорбції фосфат-іонів.  $pH_0 = 6,0$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m = 0,050 \text{ г}$

Дослідження кінетики сорбції фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ показує, що з часом величини сорбції фосфат-іонів поступово зростають і через 4 год досягається сорбційна рівновага на обох сорбентах, а модель кінетики псевдодругого порядку більш точно описує кінетику сорбції на досліджуваних зразках сорбентів. Для сорбенту  $Mg_2Fe$ -КШПГ характерні значно вищі як значення величин сорбції, так і кінетичні параметри сорбції у порівнянні з  $Zn_2Al$ -КШПГ. Константи швидкості реакції  $k_2$  моделі сорбції псевдодругого порядку для  $Mg_2Fe$ -

КШПГ і Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ становлять, [хв<sup>-1</sup>·г·мг<sup>-1</sup>]: 3,27 та 0,901, відповідно. Це свідчить про високу селективність магній-залізного сорбенту до вказаних аніонів.

Дослідження впливу макрокомпонентів води та дози сорбентів на сорбцію фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ показує, що при концентрації до 200 мг/дм<sup>3</sup> гідрокарбонат-, хлорид- і сульфат-аніони практично не знижують ступінь вилучення фосфат-аніонів (C<sub>0</sub>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 50 мг/дм<sup>3</sup>) досліджуваними ШПГ. Досить високий ступінь сорбції зазначеного аніона (99,4 %) спостерігається на Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ вже при 1 г/дм<sup>3</sup>.

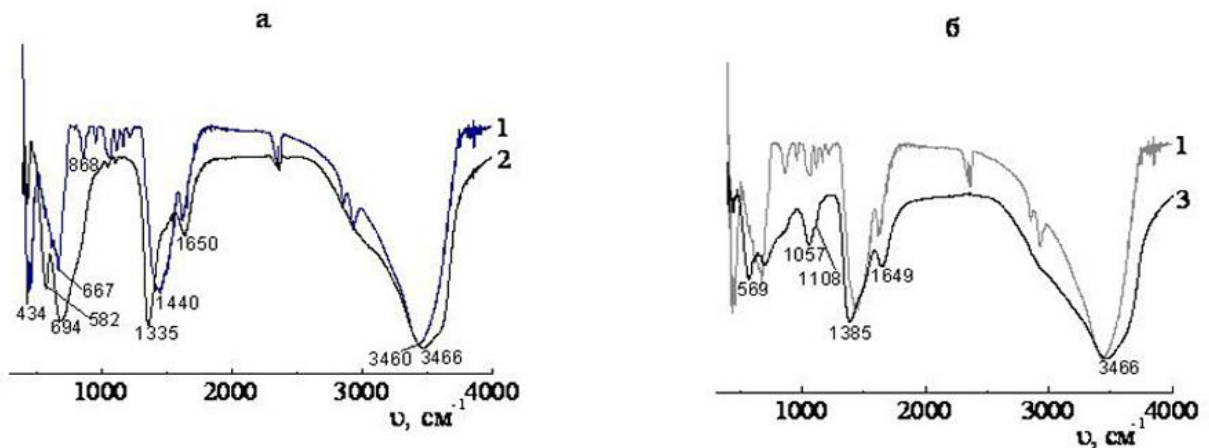
Визначення впливу співвідношення [Mg(II)]/[Fe(III)] у складі ШПГ на сорбційне вилучення фосфат-іонів свідчить, що високі значення рН<sub>ТНЗ</sub> характерні для термооброблених форм ШПГ (Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ – 10,7, Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ – 10,8, Mg<sub>4</sub>Fe-КШПГ – 11,0) на відміну від карбонатних (Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ – 9,0, Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ – 8,7, Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ – 9,3). Адсорбційна здатність до фосфат-іонів зростає в ряду: Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ ≈ Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ > Mg<sub>4</sub>Fe-КШПГ > Mg<sub>4</sub>Fe-ШПГ > Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ > Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ. Найвищі граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, та константи сорбційної рівноваги мають зразки Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ та Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ (a<sub>∞</sub> становить 90,9 та 91,7 мг/г, відповідно).

Для з'ясування більш детального механізму вилучення фосфат-іонів з водних середовищ досліджуваними сорбентами на прикладі зразків кальцинованої форми сорбенту Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ до та після сорбції фосфат-іонів, а також для порівняння його вихідної карбонатної форми Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ нами отримано їх ІЧ-спектри (рис.15). Як видно з рис. 15а, на ІЧ-спектрах Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ (крива 1) та Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ (крива 2) спостерігаються інтенсивні широкі смуги при 3460–3466 см<sup>-1</sup>, які відносяться до валентних коливань ОН-груп молекул води, сполучених водневими зв'язками з молекулами води сусідніх шарів. Смуги деформаційних коливань δ(НОН) розташовані при 1650 см<sup>-1</sup> в обох зразках.

Інтенсивні смуги поглинання при 1440 та 1365 см<sup>-1</sup> у зразках Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ та Mg<sub>3</sub>Fe-ШПГ, відповідно, відносяться до валентних асиметричних коливань CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-іону, а смуги поглинання при 667см<sup>-1</sup> та 694 см<sup>-1</sup> характерні для деформаційних коливань карбонатної групи. Відсутність смуг поглинання, що відповідають симетричним валентним коливанням карбонатної групи (область ~1080см<sup>-1</sup>), а також відносно невелика ширина смуги ν<sub>ас</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) вказують на іонну природу CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-групи, тобто на відсутність ковалентних зв'язків карбонат-іонів з іонами металів. Крім того, смуги поглинання карбонат-іонів у зразку Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ свідчать про їх наявність у міжшаровому просторі вказаного матеріалу (внаслідок контакту кальцинованих зразків з атмосферою повітря в лабораторних умовах).

Для зразка Mg<sub>3</sub>Fe-КШПГ після сорбції фосфат-іонів (3) ІЧ-спектр в області коливань молекул води аналогічний зі спектрами зразків 1 і 2 (рис. 15 б). Також в цьому зразку присутні коливання карбонат-іонів. Крім того, в діапазоні 1000-1200 см<sup>-1</sup> з'являється не надто інтенсивна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних асиметричних коливань ортофосфат-іона – ν<sub>ас</sub>(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), а нова смуга при ~ 570 см<sup>-1</sup> може бути віднесена до його деформаційних коливань. Часткове розщеплення цієї смуги (1057 і 1107 см<sup>-1</sup>) свідчить про зниження симетрії PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-іона. Це, ймовірно, є наслідком його протонування або утворення частково

ковалентних зв'язків Me-O-P з іонами заліза (III) та магнію в міжшаровому просторі або на поверхні зразка.



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

Рисунок 15 – ІЧ спектри зразків сорбентів

Таким чином, очевидно, що вилучення фосфат-іонів з водних розчинів на  $Mg_3Fe$ -КШПГ обумовлене як електростатичною взаємодією зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів матеріалу, так і утворенням зовнішньосферних комплексів з гідроксильними групами на його поверхні і іонного поглинання в міжшаровому просторі за рахунок процесів регідратації кальцинованого ШПГ.

## ВИСНОВКИ

Вирішено важливе екологічне завдання – запропоновано сорбційні матеріали, які поєднують у собі доступність синтезу, високу селективність і сорбційну здатність до екоотоксикантів ( $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$ , U(VI), важких токсичних металів – Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), та фосфат-іонів) та магнітні властивості, що дозволяє ефективно використовувати їх в технологіях очистки великих об'ємів водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками з можливістю повної автоматизації технологічного процесу за рахунок використання магнітної сепарації.

1. Уперше запропоновано магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для дезактивації радіоактивно забруднених вод від  $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$  та U(VI): ступінь вилучення  $^{137}Cs$  магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) становить 99,0–99,8 %, а коефіцієнти розподілу досягають значень  $5 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^6$ ,  $cm^3/g$  у широкій області рН – 2,8÷9,0, максимальні величини сорбції досягаються за 30 хв. на відміну від шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II), для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год).
2. Уперше обґрунтовано використання магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), як універсального сорбенту, для комплексної очистки високомінералізованих вод від радіонуклідів та важких металів; показано, що для очистки стічних вод від U(VI) магнетит має дещо вищу ефективність ( $a_s=125$  мкмоль/г) у порівнянні з магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) ( $a_s=102$  мкмоль/г), а природні типові компоненти вод, а також фульвокислоти при

концентрації до  $200 \text{ мг/дм}^3$  практично не впливають на сорбцію  $\text{U(VI)}$  вказаними сорбентами.

3. Показано, що композиційні матеріали з іммобілізованими гексаціаноферат (II)-іонами на різних матрицях є найбільш універсальними та ефективними сорбентами для вилучення  $\text{Cu(II)}$  – при дозі  $1 \text{ г/дм}^3$  ступінь очистки водних розчинів від  $\text{Cu(II)}$  становить 98-99 %. Такі магнітні матеріали є досить ефективними для сорбційного вилучення з водних середовищ  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  з великих об'ємів вод з відносно низькою (але вище нормативної) їх концентрацією та можливістю повної автоматизації технологічного процесу; для  $\text{Cd(II)}$ , як і для  $\text{U(VI)}$ , теж більш висока ефективність сорбції досягається при використанні магнетиту.
4. Запропоновано карбонатні та особливо високоефективні термооброблені форми  $\text{Mg/Fe}$  шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) зі співвідношеннями  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ , рівними 2:1 та 3:1, для очистки водних середовищ від фосфат-іонів: максимальний ступінь їх вилучення – 99,6 – 99,8 %, досягається уже при дозі кальцинованих форм  $\text{Mg/Fe}$ -ШПГ  $2 \text{ г/дм}^3$ . Такі сорбенти є ще й високоселективними: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони, характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ, практично не впливають на сорбційне вилучення фосфат-іонів.
5. Показано, що на сорбційні властивості карбонатних і термооброблених форм різнометальних ( $\text{Zn/Al}$  та  $\text{Mg/Fe}$ ) ШПГ істотно впливають їх склад, термообробка та рН водного розчину, а ступінь очистки корелює зі значеннями  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  сорбентів:  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -ШПГ (6,8) <  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -ШПГ (8,9) <  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -КШПГ (9,2) <  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -КШПГ (10,7).
6. Встановлено, що сорбційне вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ ШПГ відбувається за рахунок їх електростатичної взаємодії із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ, комплексоутворення з протонуваними ОН-групами ( $\text{Me-OH}_2^+$ ) на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси, а також поглинання фосфат-іонів в міжшаровий простір при регідратації  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -КШПГ і  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -КШПГ та відновленні їх первинної структури – прояв «ефекту структурної пам'яті»); для  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -ШПГ і  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ -ШПГ характерний іонний обмін між  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -аніонами та міжшаровими  $\text{CO}_3^{2-}$ -аніонами).
7. Зроблена оцінка якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької області, як джерел централізованого питного водопостачання. Показано, що особливої уваги при водопідготовці вказаних джерел потребують деякі не тільки загальносанітарні показники, біогенні, в т.ч. фосфат-іони, а й токсикологічні, в т.ч. важкі метали. На основі проведених досліджень можна визначати перспективні напрямки вдосконалення технологічних прийомів для поліпшення якості питної води при виникненні аварійних ситуацій, значному антропогенному навантаженні на джерела питного водопостачання із застосуванням розроблених нами сорбційних методів очистки.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пшинко Г.Н. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом (II)/ Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия.– 2016.– Т. 58, № 5.– С. 424 – 429.
2. Пузырная Л.Н. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред/Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 9.– С. 34 – 42.
3. Пшинко Г.Н. Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III) / Г.Н. Пшинко, Л.Н.Пузырная, **В.С. Шунков**, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков //Методы и объекты химического анализа. – 2017.– Т.12, № 2.– С. 84 – 90.
4. Пузырная Л.Н. Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата (II) для сорбционного концентрирования радиоцезия / Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2017.– Т. 39, № 2.– С. 137 – 147.
5. Пузырная Л.Н. Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами /Л.Н.Пузырная, **В.С. Шунков**, Л.Н. Демуцкая, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Химия и технология воды.– 2017. – Т. 39, № 5.– С. 479 – 490.
6. Пузырная Л.Н. Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред/ Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Радиохимия.– 2018.– Т.60, № 3.– С. 245–249.
7. Пшинко Г.Н. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II)/ Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия.– 2018.– Т.60, № 4.– С. 340 – 343.
8. Пузырная Л.Н. Влияние соотношения Mg(II)/Fe(III) в составе слоистых двойных гидроксидов на извлечение фосфат-ионов из водных сред/ Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков //Химия и технология воды.– 2018.– Т.40, № 4.– С. 365 – 375.
9. **Шунков В.С.** Извлечение Co(II), Ni(II) и Cd(II) из водных растворов магнитными сорбентами / **В.С. Шунков**, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2018.– Т.40, № 5.– С.523 – 532.  
*[1-9] Проведення сорбційних досліджень, участь у проведенні синтезу сорбентів та їх рентгенографічному дослідженні, трактуванні та обговоренні експериментальних результатів, у написанні статей.*
10. Єзловецька І.С. Оцінка якості води Південного Бугу в місцях потужних водозаборів Вінницької області / І.С. Єзловецька, **В.С. Шунков**, С.М. Буланюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.– 2015.– №2 (17).– С. 22–39.
11. **Шунков В.С.** Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької області / **В.С. Шунков**, І.С. Єзловецька // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.– 2016.– №2 (19).– С. 32–39.

*[10-11] Пошук та аналіз даних літератури, участь у дослідженні якості природних вод, написанні статей.*

12. Пузирна Л.М. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексаціаноферату(II) по відношенню до радіоактивного цезію/ Л.М. Пузирна, **В.С. Шунков** // Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»: матер. доп. Луцьк, – 2016. – С. 57–58.

13. **Шунков В.С.** Магнітний калійцинковий гексаціаноферат(II) для концентрування радіонукліду цезію при його визначенні у водних середовищах / **В.С. Шунков**, Л.М. Пузирна, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016»: тез доп. Київ, – 2016. – С. 103.

14. **Шунков В.** Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза(III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів/ **В. Шунков**, Л. Пузирна, Г. Пшинко // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія»: тез. доп. Львів, – 2017. – С. 320–321.

15. Пузирна Л.М. Сорбенти з магнітними властивостями для вилучення важких металів з водних середовищ/ Л.М. Пузирна, **В.С. Шунков** // VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля»: тез. доп. 2017 р. Суми, – 2017. – С. 235–237.

*[12-15] Проведення сорбційних досліджень, участь у постановці задач та плануванні експерименту, трактуванні та обговоренні експериментальних результатів, у написанні статей.*

## АНОТАЦІЇ

**Шунков В.С. Ефективні та селективні сорбційні матеріали для вилучення з водних середовищ екологічно небезпечних іонів.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено вирішенню важливого екологічного завдання – науковому обґрунтуванню вибору ефективних неорганічних сорбентів для очистки водних середовищ від екологічно небезпечних радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{U(VI)}$ , важких токсичних металів –  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , та фосфат-іонів.

Встановлено, що композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), та магнетит є високоефективними та практично універсальними сорбційними матеріалами з магнітними властивостями для очистки забруднених водних середовищ різної мінералізації від радіонуклідів та важких металів з використанням магнітної сепарації та можливістю повної автоматизації технологічного процесу.

Запропоновано карбонатні та особливо високоефективні термооброблені форми різнометальних ( $\text{Zn/Al}$  та  $\text{Mg/Fe}$ ) шаруватих подвійних гідроксидів зі співвідношеннями  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ , рівними 2:1 та 3:1 для очистки водних середовищ від фосфат-іонів: максимальний ступінь 99,6 – 99,8 %, досягається уже при дозі кальцинованих форм  $\text{Mg/Fe-ШПГ}$  2 г/дм<sup>3</sup>. Такі сорбенти є ще й високо селективні: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони, характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ, практично не впливають на сорбційне

вилучення фосфат-іонів. Показано, що на сорбційні властивості карбонатних та термооброблених форм різнометальних (Zn/Al та Mg/Fe) ШПГ істотно впливає їх склад, термообробка та рН водного розчину, а ступінь очищення корелює зі значеннями рН<sub>ТНЗ</sub> сорбентів: Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ (6,8) < Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ (8,9) < Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ (9,2) < Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ (10,7). Сорбційне вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ відбувається за рахунок їх електростатичної взаємодії із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ, а також комплексоутворення з протонованими ОН-групами (Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси; іонного обміну в міжшаровому просторі (регідратація Zn<sub>2</sub>Al-КШПГ і Mg<sub>2</sub>Fe-КШПГ та відновлення їх первинної структури; для Zn<sub>2</sub>Al-ШПГ і Mg<sub>2</sub>Fe-ШПГ характерний іонний обмін між HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-аніонами та міжшаровими CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-аніонами).

*Ключові слова: екологічна безпека, цезій-137, уран (VI), важкі метали, фосфат-іони, сорбція, сорбенти з магнітними властивостями.*

**Шунков В.С. Эффективные и селективные сорбционные материалы для извлечения из водных сред экологически опасных ионов.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 - экологическая безопасность.– Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена решению важной экологической задачи – научному обоснованию выбора эффективных неорганических сорбентов для очистки водных сред от экологически опасных радионуклидов <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, U(VI), тяжелых токсичных металлов – Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), и фосфат-ионов.

Установлено, что магнитный композиционный сорбент – калийцинковый гексацианоферрат (II), и магнетит являются высокоэффективными и практически универсальными сорбционными материалами с магнитными свойствами для очистки загрязненных водных сред различной минерализации от радионуклидов и тяжелых металлов с использованием магнитной сепарации и возможностью полной автоматизации технологического процесса.

Предложены карбонатные и особенно высокоэффективные термообработанные формы разнометальных (Zn/Al и Mg/Fe) слоистых двойных гидроксидов (СДГ) с соотношениями [Mg(II)]/[Fe(III)], равными 2:1 и 3:1 для очистки водных сред от фосфат-ионов: максимальная степень – 99,6-99,8 %, достигается уже при дозе кальцинированных форм Mg/Fe-СДГ 2 г/дм<sup>3</sup>. Такие сорбенты еще и высоко селективные: гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат-ионы, характерные как для природных, так и для сточных водных сред, практически не влияют на сорбционное извлечение фосфат-ионов. Показано, что на сорбционные свойства карбонатных и термообработанных форм разнометальных (Zn/Al и Mg/Fe) СДГ существенно влияют их состав, термообработка и рН водного раствора, а степень очистки коррелирует со значениями рН<sub>ТНЗ</sub> сорбентов: Zn<sub>2</sub>Al-СДГ (6,8) < Mg<sub>2</sub>Fe-СДГ (8,9) < Zn<sub>2</sub>Al-КСДГ (9,2) < Mg<sub>2</sub>Fe-КСДГ (10,7). Сорбционное извлечение фосфат-анионов из водных сред происходит за счет их электростатического взаимодействия с внешней положительно заряженной поверхностью

октаэдрических слоев СДГ, а также комплексообразования с протонированными ОН-группами ( $\text{Me-OH}_2^+$ ) на поверхности материалов, при этом образуются внешнесферные моно- и бидентатные комплексы; ионного обмена в межслоевом пространстве (регидратация  $\text{Zn}_2\text{Al-КСДГ}$  и  $\text{Mg}_2\text{Fe-КСДГ}$  и восстановления их первичной структуры, для  $\text{Zn}_2\text{Al-СДГ}$  и  $\text{Mg}_2\text{Fe-СДГ}$  характерен ионный обмен между  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -анионами и межслойными  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионами).

Ключевые слова: экологическая безопасность, цезий-137, уран (VI), тяжелые металлы, фосфат-ионы, сорбция, сорбенты с магнитными свойствами.

**Shunkov V.S. Effective and selective sorption materials for the extraction of environmentally hazardous ions from aqueous media.** – Manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of Chemical Science. Speciality 21.06.01 – ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is devoted to solving the important environmental problem – the scientific substantiation choice of effective inorganic sorbents for the purification of aqueous environments from environmentally hazardous ions – radionuclides  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , U(VI), heavy toxic metals – Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), and phosphate ions.

It has been established that the magnetic composite – potassiumzinc hexacyanoferrate (II) and magnetite are highly effective sorption materials, with magnetic properties for purification of multicomponent contaminated aqueous media of different mineralization from radionuclides and heavy metals with the use of magnetic separation, and the possibility of complete automation of the technological process.

The carbonate and especially high-efficient thermally treated forms (Zn/Al and Mg/Fe)-ions: of layered double-hydroxides (LDH) with a ratio of  $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$  of 2:1 and 3:1 for the purification of aqueous media from phosphate ions are proposed, the maximum degree – (99,6–99,8) %, which is achieved already at a dose of calcified forms Mg/Fe-LDH 2 g/dm<sup>3</sup>. Such sorbents are also highly selective: hydrocarbonate-, chloride- and sulfate- ions, characteristic for both natural and sewage media, practically have no effect on the sorption removal of phosphate ions. It is shown that the sorption properties of carbonate and thermally treated forms of various metals (Zn/Al and Mg/Fe) LDHs significantly affect their composition, thermal treatment and the pH of the aqueous solution. The degree of purification correlates with the values of the pH of point zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) sorbents:  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$  (6,8) <  $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$  (8,9) <  $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$  (9,2) <  $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$  (10,7). Sorption extraction of phosphate anions from aqueous media occurs due to their electrostatic interaction with the external positively charged surface of the octahedric layers of LDH, as well as complex formation with protonated OH-groups ( $\text{Me-OH}_2^+$ ) on the surface of materials, while the external-sphere mono- and bidentate complexes are formed; ion exchange in the interlayer space LDH (rehydration of  $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$  and  $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$  and restoration of their primary structure; for  $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$  and  $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$  characteristic of ion exchange between  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -anions and interlayer  $\text{CO}_3^{2-}$ -anions).

*Keywords: ecological safety, cesium-137, uranium (VI), heavy metals, phosphate ions, sorption, sorbents with magnetic properties.*