

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу Шункова Василя Сергійовича
«Ефективні та селективні сорбційні матеріали для вилучення з водних середовищ екологічно небезпечних іонів», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Актуальність теми досліджень.

Одним з найбільш негативних наслідків роботи АЕС, урановидобувної і переробної промисловості, кольорової металургії та виробництва пральних та миючих фосфатвмісних засобів, є забруднення навколишнього середовища радіонуклідами природного та техногенного походження, іонами важких металів, які є токсичними навіть у невеликій кількості, та фосфат-іонами. Основна небезпека останніх при попаданні в надлишку в навколишнє середовище – це евтрофікація (заростання водоймищ), «цвітіння» води за рахунок водоростей виникає вже за концентрації фосфору у воді $>0,01$ мг/дм³.

Тому проблема очищення водних середовищ від такого роду забруднювачів наразі особливо актуальна.

Основні методи вилучення радіонуклідів та іонів важких металів - іонний обмін і сорбція. Перспективним напрямком розвитку сорбційної технології є отримання високоселективних дешевих сорбентів. Особливого значення набуває можливість прогнозування їх поведінки, а саме – визначення їх розподілу у водних системах, що дозволяє створювати раціональні схеми водоочистки, вибирати селективні сорбенти, які є не тільки високоефективними, а й економічно доцільними та технологічно зручними, оскільки при цьому суттєво зменшуватимуться об'єми шламів водоочистки, а відповідно, і потенційне вторинне забруднення довкілля. Саме тому питання створення селективних сорбційних матеріалів, розробки сорбційних методів селективного вилучення неорганічних токсикантів на сьогоднішній день є надзвичайно важливим і потребує невідкладного вирішення.

У зв'язку з цим тему дисертації Шункова В.С., присвячену вирішенню важливого екологічного завдання – науковому обґрунтуванню вибору ефективних неорганічних сорбентів для очистки водних середовищ від екологічно небезпечних іонів – радіонуклідів ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, U(VI), важких токсичних металів – Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), та фосфат-іонів, вважаю актуальною.

Наукова новизна, практичне значення, достовірність основних висновків та результатів дисертації.

Дисертантом вперше запропоновано композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), як високоефективний та практично універсальний сорбційний матеріал з магнітними властивостями для очистки мультикомпонентних забруднених водних середовищ (від цезію-137, стронцію-90, різних форм урану (VI) і важких металів) різного ступеню мінералізації. Для такого сорбенту характерна швидка кінетика сорбції, практично відсутній вплив макрокомпонентів на рівні концентрацій, характерних для природних вод, та можливість повної автоматизації технологічного процесу за рахунок швидкого відокремлення його твердої фази від водних розчинів за допомогою магнітної сепарації. Крім того, такий сорбент може бути успішно



використаний для сорбційного концентрування ^{137}Cs із природних водних середовищ з подальшим його радіометричним визначенням безпосередньо на вказаному сорбенті.

Досліджено карбонатні та термооброблені форми різнометалевих (Zn/Al та Mg/Fe) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) з різним співвідношенням $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$ для вилучення фосфат-іонів. Встановлено, що адсорбційна здатність сорбентів до фосфат-іонів зростає в ряду: $\text{Mg}_3\text{Fe-КШПГ} \approx \text{Mg}_2\text{Fe-КШПГ} > \text{Mg}_4\text{Fe-КШПГ} > \text{Mg}_4\text{Fe-ШПГ} \gg \text{Mg}_2\text{Fe-ШПГ} > \text{Mg}_3\text{Fe-ШПГ}$, що корелює зі значеннями їх $\text{pH}_{\text{ТТЗ}}$. Найбільші граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, та константи сорбційної рівноваги мають кальциновані зразки $\text{Mg}_2\text{Fe-КШПГ}$ та $\text{Mg}_3\text{Fe-КШПГ}$ (а, становить 90,9 та 91,7 мг/г, відповідно). Запропоновано механізм сорбційного вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ різними формами ШПГ.

Достовірність та надійність одержаних результатів, висновків і рекомендацій забезпечені використанням низки фізико-хімічних методів дослідження. Обґрунтованість, достовірність результатів і висновків роботи засвідчує також апробація роботи на багатьох наукових конференціях як в Україні, так і за її межами. Результати дисертаційної роботи освітлено у 15 публікаціях, з яких 11 статей, в т.ч. 9 – у наукових фахових виданнях: із них 8 робіт, які індексуються у базі Scopus.

Оцінка змісту дисертації. Дисертаційна робота, що рецензується, містить цікавий огляд літератури, великий об'єм фактичного експериментального матеріалу, одержаного з використанням широкого спектру фізико-хімічних методів дослідження, складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 318 найменувань, додатків.

В *першому розділі* автором детально проаналізовано чинники, 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. Значна увага приділена сорбційним методам вилучення токсичних компонентів з водних середовищ різного типу. Розглянуто їх основні переваги та недоліки. На основі аналізу даних літератури обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовано основні завдання дослідження.

Другий розділ присвячено характеристиці об'єктів та методик експериментальних досліджень. Описано методики синтезу зразків неорганічних сорбентів: магнітного калійцинкового гексаціаноферату; шаруватих подвійних гідроксидів карбонатних та кальцинованих (КШПГ) форм Zn/Al-ШПГ та Mg/Fe- з різними співвідношеннями $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$ для магній-залізних сорбентів: 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. Приведено також кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядку. 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.

В *третьому розділі* розглянуто дезактивацію водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr магнітними та фероціанідними сорбентами, які задовольняють наступним вимогам: легко відокремлюються від рідкої фази та забезпечують високоселективне та досить високоефективне (K_d на рівні найкращих світових зразків для цезію-137) закріплення зазначених радіонуклідів. Досліджено умови вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr , оцінено ефективність та селективність їх сорбції. Показано, що катіони Ca^{2+} у широкому діапазоні їх концентрацій ($\leq 200 \text{ мг/дм}^3$) суттєво не впливають на процес сорбції: ступінь вилучення Cs^+ зменшується з 99,8 % до 91,0 % (K_d знижуються з $2,5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{г}$).

Досліджено сорбційну очистку водних середовищ від ^{137}Cs Zn/Al-ШПГ , інтеркальованим гексаціанофератом міді (II). Показано, що для Zn/Al-CuFeCN величини сорбції Cs^+ значно вищі на відміну від Zn/Al-FeCN . При цьому встановлення рівноваги досягається протягом перших 30 хв., на відміну від, запропонованого в літературі сорбенту на основі ШПГ, інтеркальованого $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ іонами.

В *четвертому розділі* наведено результати сорбційної очистки водних середовищ від U(VI) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та магнетитом. Автором дисертації показано високу ефективність магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), як сорбенту для ^{137}Cs та ^{90}Sr , тому для оцінки універсальності застосування для дезактивації мультикомпонентних радіоактивно забруднених водних середовищ досліджено його ефективність (а також для порівняння і магнетиту) щодо U(VI) . При дозі сорбентів 6 г/дм^3 спостерігаються досить високі ступені вилучення U(VI) - 91 % для Fe_3O_4 та 87 % для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$.

Суттєвою перевагою магнітних сорбентів – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ та Fe_3O_4 є можливість легко видаляти їх із суспензії, отриманої диспергуванням водного розчину та магнітного сорбенту, за допомогою дії постійного магніту

В *п'ятому розділі* розглянуто умови вилучення Cu(II) , Cd(II) , Co(II) та Ni(II) з водних середовищ сорбційним методом. Оцінено ефективність очищення водних середовищ від Cu(II) неорганічними сорбентами на основі (ШПГ) з різними аніонами в міжшаровому просторі, магнетитом та калійцинковим гексаціанофератом (II): Zn/Al-CO_3 , Zn/Al-FeCN , Zn/Al-ЕДТА , Zn/Al-ДТПА , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ та KZnHCFE при їх дозі 2 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 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ та Fe_3O_4 , оскільки для відокремлення їх від розчину достатньо застосування зовнішнього магнітного поля, що є значною перевагою.

Дослідження сорбції інших іонів ВМ магнетитом та магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) показали, що найбільш ефективно вилучення спостерігається при $\text{pH}_0 \geq 4,0$, а на зразках Fe_3O_4 досягаються навіть більші величини сорбції іонів ВМ у порівнянні з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$.

Шостий 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 кальцінованих форм при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. На прикладі Zn/Al-ШПГ з мольними співвідношеннями $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$ у структурі октаедричного шару 2:1 ($\text{Zn}_2\text{Al-ШПГ}$) і 2:1, 3:1 і 4:1 ($\text{Mg}_3\text{Fe-$

ШППГ, Mg_3Fe -ШППГ і Mg_4Fe -ШППГ), для карбонатних та кальцинованих при 400 °С форм оцінено сорбційну здатність вказаних матеріалів щодо фосфат-іонів, механізм сорбції різними формами ШППГ. Встановлено, що максимальні величини сорбції фосфат-іонів корелюють з величинами $pH_{ТНЗ}$ досліджуваних ШППГ. досягаються на зразку Mg_2Fe -КШППГ у широкому діапазоні $pH_0 = 3,0 \div 9,0$, що відповідає $pH_p = (10,1 \div 10,9)$.

Дисертація та автореферат акуратно оформлені, матеріал викладено логічно та аргументовано. Літературний огляд включає 318 посилань і свідчить про добру обізнаність дисертанта з проблематикою дослідження. Автореферат та наукові публікації Шункова В.С. повною мірою відображають основні результати дисертації.

В той же час при розгляді матеріалів дисертації виникають деякі зауваження.

Зауваження до дисертації:

1. На жаль автор не розглядає такі токсичні актиноїди як америцій та плутоній. А це надзвичайно токсичні радіонукліди з надзвичайно високими періодами напіврозпаду. Чи не планує дисертант продовжити свої подальші дослідження хоча б з хімічними аналогами цих радіонуклідів, оцінити їх поведінку при вилученні їх з водних систем та ефективність їх сорбції запропонованими сорбентами.
2. Чи планується подальша робота для логічного її продовження у зв'язку з великим масивом даних по такому регіону України, як Вінницька область і чому саме вона обрана для аналізу?
3. В дисертації практично відсутні дані стосовно тривалості роботи синтезованих сорбентів, методології їхньої регенерації або утилізації, подальшого застосування зконцентрованих забруднювачів, орієнтовної собівартості сорбційного очищення водних об'єктів.

Зроблені зауваження ніяк не позначаються на загальній цінності наведеного в дисертації наукового матеріалу, не знижують наукове і практичне значення результатів дослідження і основних висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Достовірність основних результатів дисертаційної роботи є безсумнівною.

Висновок

Дисертаційна робота Шункова В.С. є закінченою науково-дослідною роботою, в якій вирішено важливе екологічне завдання – запропоновано сорбційні матеріали, що поєднують у собі доступність синтезу, високу селективність і сорбційну здатність до екотоксикантів (^{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.

Робота виконана на високому теоретичному і експериментальному рівнях, написана грамотно, матеріал викладено логічно.

За обсягом наукових досліджень, змістом, науковим рівнем, актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю та практичною значимістю робота дійсно відповідає сучасним високим 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, її автор **Шунков Василь Сергійович** безсумнівно заслуговує присудження

наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент .

Завідувач відділу органічного та нафтохімічного синтезу, заступник директора з наукової роботи Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України канд. хім. наук, ст. наук. співр.

В.І. Кашковський

Підпис В.І. Кашковського засвідчую:
Вчений секретар Інституту,
канд. хім. наук

С.В. Попільніченко

