

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу В.С. Шункова
«Ефективні та селективні сорбційні матеріали для вилучення з водних середовищ екологічно небезпечних іонів», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.

Вступ. На сучасному етапі ядерна енергетика залишається потенційно небезпечною галуззю індустрії, про що свідчать дві найбільші в світі аварії на АЕС України і Японії. Урановидобувні підприємства та теплоенергетика доповнюють список екологічно небезпечних об'єктів, негативним наслідком роботи яких є неминуче забруднення довкілля техногенними (^{137}Cs і ^{90}Sr) та природними радіонуклідами аніонної і катіонної природи ($U_{\text{природ.}}$, ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Pb і ^{210}Po), а також токсичними важкими металами (ВМ). Між тим, розвиток ядерної промисловості може бути гарантовано безпечним завдяки високоефективним технологіям захисту поверхневих і підземних вод від радіонуклідів та інших ВМ. Тому проблема, що розглянута в представленій дисертації, а саме захист і відновлення водних середовищ з використанням розроблених нових високоефективних і селективних сорбційних матеріалів, є особливо актуальною.

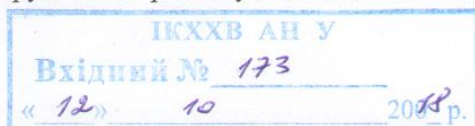
Автором розглянуті саме питання, присвячені вирішенню проблеми вилучення радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr , аніонних форм $U(\text{VI})$, токсичних важких металів – $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і фосфат-іонів, оскільки зараз важко переоцінити значимість досліджень, спрямованих на відновлення якості поверхневих водних ресурсів України.

У зв'язку з викладеним, тему дисертаційної роботи В.С. Шункова присвячено вирішенню важливого екологічного завдання – вибору ефективних неорганічних сорбентів для очищення водних середовищ від екологічно небезпечних металів, безумовно, слід вважати актуальною і своєчасною. Не менш важливим є використання селективних та ефективних сорбентів для концентрування токсикантів для їх аналітичного визначення в природних водних середовищах.

Короткий аналіз змісту дисертації.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів і відображено власний внесок пошукача.

У першому розділі «Чинники, що погіршують якість джерел питного водопостачання, та ефективні методи їх усунення» автором кваліфіковано праналізовано літературу стосовно вирішуваної проблеми. 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 знаходження у водних середовищах; розглянуто особливості та обмеження застосування різних варіантів покращення якості води. Показано, що ключовими факторами, які визначають «межі» того чи іншого методу очистки вод і загальну ефективність обробки є: рН водних середовищ, їх фізико-хімічний склад, зокрема концентрація токсиканту, наявність заважаючих органічних і неорганічних компонентів та механічних домішок, простота технологічного оформлення.

Значна увага приділена різним сорбційним методам вилучення токсичних компонентів з водних середовищ різного типу. Показана перспективність дослідження нових неорганічних матеріалів та важливість пошуку раціональних умов їх застосування для підвищення якості природних джерел водопостачання. На основі проведеного аналізу даних літератури вдало сформульовано мету та завдання дослідження.

У другому розділі «Об'єкти та методи дослідження» представлено деталі постановки експериментів, а також характеристику об'єктів дослідження. Обґрунтовано вибір токсикантів, наведено склади 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 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 в інших регіонах України. Описано методику визначення $pH_{\text{тнз}}$ поверхні досліджуваних карбонатних і кальцинованих форм Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ. Наведено кінетичні рівняння моделей різних порядків, які застосовані для визначення кінетичних параметрів сорбції, а також описано методи статистичної обробки результатів експериментів і методи визначення концентрації токсикантів у водних розчинах.

Третій розділ «Дезактивація водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr магнітними та фероціанідними сорбентами» присвячений дезактивації водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr магнітними та фероціанідними сорбентами, які задовольняють наступним вимогам: легко відокремлюються від рідкої фази та забезпечують високоселективне зв'язування радіонуклідів, оскільки вміст їх у водному середовищі (навіть при досить високому рівні радіоактивності), загалом, значно нижчий, ніж основних макрокомпонентів природних вод і рідких радіоактивних відходів. Досліджено дезактивацію водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr , а також сорбційне концентрування ^{137}Cs з природних вод 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. Показано перевагу сорбційного вилучення ^{137}Cs Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II).

У четвертому розділі «Очищення водних середовищ від U(VI) магнітними сорбентами» проведено оцінку універсальності застосування калійцинкового гексаціаноферату (II) для дезактивації мультикомпонентних радіоактивно забруднених водних середовищ. Зокрема досліджено його ефективність не тільки для сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr , а й для вилучення урану (VI). При дозі сорбентів 6 г/дм^3 спостерігаються досить високі ступені вилучення U(VI), що складає 91 % для магнетиту – Fe_3O_4 , та 87 % для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Розглянуто механізм вилучення U(VI) на досліджуваних магнітних сорбентах,

У п'ятому розділі «Неорганічні сорбенти для очистки водних середовищ від Cu(II), Cd(II), Co(II) та Ni(II)» показано, що композиційні матеріали з іммобілізованими гексаціаноферат (II)-іонами на різних матрицях є найбільш універсальними й ефективними сорбентами для вилучення Cu(II) – при дозі 1 г/дм^3 ступінь очистки водних розчинів від Cu(II) становить 98-99 %. Такі матеріали є ефективними для сорбційного вилучення з водних середовищ Co(II), Ni(II) та Cd(II) з великих об'ємів вод з вище нормативної їх концентрацією та можливістю автоматизації технологічного процесу.

У шостому розділі «Очистка водних середовищ від фосфат-іонів різними формами Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ» розглянуто сорбційне вилучення фосфат-іонів з водних середовищ різнометальними формами ШПГ. Зокрема, встановлено вплив природи металів у складі Zn/Al- та Mg/Fe- синтетичних карбонатних і кальцинованих форм, а також товщини міжшарового шару, завдяки зміні співвідношення $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$. Запропоновано карбонатні й особливо високоефективні термооброблені форми 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 ($99,6 \div 99,8 \%$) досягається уже при дозі кальцинованих форм Mg/Fe-ШПГ 2 г/дм^3 . Ці сорбенти є ще й високоселективними: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ і практично не впливають на вилучення фосфат-іонів.

Показано, що на сорбційні властивості карбонатних і термооброблених форм різнометальних (Zn/Al та Mg/Fe) ШПГ істотно впливає їх склад, термообробка та рН водного розчину, а ступінь очистки корелює з рН_{ТНЗ} сорбентів: $\text{Zn}_2\text{Al-ШПГ (6,8)} < \text{Mg}_2\text{Fe-ШПГ (8,9)} < \text{Zn}_2\text{Al-КШПГ (9,2)} < \text{Mg}_2\text{Fe-КШПГ (10,7)}$. Встановлено механізм вилучення фосфат-іонів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність та новизна.

Наведені в дисертаційній роботі наукові положення та висновки зроблені на основі багатьох експериментальних результатів, одержаних з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу та досліджень. Так, наприклад, для характеристики складу та структури синтезованих сорбційних матеріалів застосований рентгенографічний метод. Визначення концентрації ВМ проводили

атомно-абсорбційним методом з оглядом на чутливість та достовірність вимірювання, а вміст урану на низькому рівні концентрацій визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою; при застосуванні радіоактивних «міток» (еталонних радіоактивних розчинів) використовували β -радіометрію. Фосфат-іони визначали спектрофотометричним методом.

Наукові положення та висновки дисертації добре узгоджуються з фундаментальними теоретичними уявленнями щодо форм знаходження урану (VI) і VM у водних середовищах довкілля.

Новизна, практичне значення роботи та достовірність результатів.

Для вилучення ^{137}Cs з водних середовищ, рівень якого сягає 99,0–99,8 %, а коефіцієнт розподілу $\sim 5 \cdot 10^6$ мл/г (при практично відсутньому впливі макрокомпонентів природних вод) автором запропоновано новий композиційний високоселективний сорбент з магнітними властивостями на основі калійцинкового гексаціаноферату (II). Важливою особливістю його є прийнятна кінетика сорбції, можливість зручного відокремлення твердої фази за допомогою магнітної сепарації. Такий композит – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), є високоефективним не тільки для вилучення ^{137}Cs , а також для комплексної очистки високомінералізованих вод від радіонуклідів, в т.ч. урану (VI), та важких металів, як універсальний та високотехнологічний сорбент, завдяки можливості магнітної сепарації. Такі матеріали заслуговують загальної уваги.

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 $\text{pH}_{\text{тнз}}$ їх поверхні. Розглянуто також механізм сорбційного вилучення ними фосфат-аніонів з водних середовищ.

Такі сорбенти є ще й 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 доочищення великих об'ємів вод, зокрема поверхневих (як джерел питного постачання) від фосфат-іонів, а також для попереднього сорбційного концентрування вказаних аніонів з наступним фотометричним визначенням.

Достовірність одержаних у даній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується надійністю використаних методик, коректністю оцінки отриманих даних, а також кількісним підтвердженням експериментальними результатами важливих теоретичних положень. Застосування підходів (розрахункових форм знаходження токсикантів, вплив рН розчинів та ін.), що використовуються при виборі методів очищення водних середовищ, забезпечує отримання надійних

результатів та висновків, що погоджуються з сучасними уявленнями та достовірно описують процеси вилучення екотоксикантів. Усе це дозволило автору досягти мети даної роботи.

Повнота висвітлення результатів у публікаціях.

Матеріали роботи опубліковано здобувачем в 15 наукових роботах, з яких 11 статей фігурують у наукових виданнях, з них 9 – у фахових, в тому числі 8 статей, що індексуються у базі «Scopus», та тези 4-х доповідей на конференціях. В опублікованих статтях і тезах доповідей висвітлені основні наукові положення, результати й висновки, а внесок здобувача при одержанні наукових даних, які виносяться на захист, є визначальним. Отримані результати свідчать про високу кваліфікацію дисертанта в хімії та екологічній безпеці. Повнота викладу результатів відповідає вимогам ДАК України. Зміст автореферату повно та адекватно відображує як науковий напрямок дисертації, так і весь масив результатів.

Шляхи використання результатів дисертаційної роботи.

Наукові положення, що розвинуті в роботі, слугують основою для вибору ефективних сорбційних матеріалів для атомної енергетики, очистки стічних вод уранопереробних комбінатів, а також доочистки сорбційним методом стічних комунальних вод або на локальних установках пральних комбінатів.

Зауваження на запитання, що виникли по роботі:

1. Раніше у ІКХХВ НАН України були запропоновані хелатні та фероціанідні форми ШПГ для вилучення сполук U(VI), а дисертантом запропоновано магнітні форми калійцинкового генсаціаноферату (II). У чому ж переваги Ваших сорбентів, зокрема, для вилучення урану (VI)?
2. З дисертації не зрозуміло чи була спроба (може на стічних водах уранопереробної промисловості) одночасно вилучати уран (VI) та важкі метали калійцинковим генсаціанофератом (II), як сорбентом майже універсальної дії?
3. Автором дисертації не вказано, яким чином проводився контроль вмісту гексаціаноферат(II)-іонів у складі магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II).
4. Дослідження вилучення важких металів вказаними магнітними сорбентами проводились при pH_0 4,0, а також окремі експерименти – у діапазоні вихідного pH водного розчину (pH_0) (2,8÷6,0). Чому вибрано саме такі величини pH , що не відповідають природним водам? Чи потребуватиме попереднього підкислення запропонований метод для очищення значних об'ємів вод від важких металів?

Наведені зауваження бажано врахувати автору при подальших роботах. Загалом вони не зменшують позитивного враження від роботи в цілому.

Висновки.

Дисертаційна робота В.С. Шункова є завершеною науковою працею, наукові положення та висновки якої не викликають сумнівів. У дисертації отримано нові наукові та практичні результати та вперше одержано вичерпні, систематизовані дані щодо вилучення радіонуклідів цезію-137, стронцію-90, сполук урану (VI), токсичних важких металів та фосфат-іонів. З представленої роботи видно, що здобувач вміє узагальнювати експериментальні дані, співставляти їх з літературою й такими, що отримані теоретично.

За обсягом 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 і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” № 567 від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Шунков В.С., заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01– екологічна безпека.

Пров. наук. співроб. відділу фізико-хімії
нанопористих та нанорозмірних
вуглецевих матеріалів Інституту хімії
поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
доктор хімічних наук, професор

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

12.10.2018 р.