

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"



Тобілко Вікторія Юріївна

УДК 502.1 + 628.316 + 661.879

**РОЗРОБКА СОРБЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ЗАХИСТУ ВОД ВІД
ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ТА РАДІОНУКЛІДАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України на кафедрі хімічної технології кераміки та скла.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор
Корнілович Борис Юрійович,
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" МОН України, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Петрушка Ігор Михайлович,
Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, завідувач кафедри екологічної безпеки та природоохоронної діяльності;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Прокопенко Віталій Анатолійович,
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, заступник директора з наукової роботи.

Захист відбудеться "30" червня 2016 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корпус 19, аудиторія 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий " ____ " _____ 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук, доцент



О.І. Іваненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з найбільш важливих проблем в охороні навколишнього середовища є необхідність розробки ефективних та економічно доцільних технологій очищення вод від важких металів та радіонуклідів. Вирішення цієї актуальної задачі ускладнюється різноманітністю їх форм у природних водах, що робить майже неможливим створення простого універсального методу їх видалення.

При очищенні великих об'ємів вод від найбільш небезпечних неорганічних токсикантів, що містяться в дуже малих кількостях у порівнянні з високими концентраціями інших солей, ефективними є сорбційні методи. При цьому, незважаючи на високу сорбційну здатність відомих на сьогодні синтетичних сорбентів, значним недоліком є їх порівняно висока вартість. Саме тому економічно обґрунтованим є розробка технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами з використанням дешевих сорбентів. До них відносяться композиційні силікатні матеріали на основі природних глинистих мінералів.

Створення мікро- та мезопоруватих матеріалів на основі природних силікатів шляхом їх термічної обробки та модифікування поверхні дає змогу досягти достатньо високих структурно-сорбційних характеристик. З метою підвищення їх сорбційної здатності перспективним є модифікування поверхні природних силікатів сполуками заліза, зокрема, високо реакційноздатним нанорозмірним Fe^0 , (окси)гідроксидами різного хімічного складу, а також створення композиційних біомінеральних сорбентів із використанням мікробіодоростей.

Одержання сорбентів на основі модифікованих глинистих мінералів не тільки в порошкоподібній, а і в гранульованій формах не потребує складного технологічного обладнання, що розширює можливості їх застосування як в традиційних сорбційних фільтрах, так і в новітніх природоохоронних технологіях, що передбачають введення реакційноздатних колоїдних дисперсій безпосередньо в шар ґрунту з метою іммобілізації забруднень на місці.

В той же час, необхідним є вирішення широкого кола важливих питань, котрі стосуються основних фізико-хімічних закономірностей процесів вилучення радіонуклідів та важких металів із забруднених вод ефективними і дешевими композиційними матеріалами на основі модифікованих дисперсій глинистих мінералів.

У зв'язку з цим актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки сучасних високоефективних сорбуючих матеріалів та технологічних рішень щодо їх застосування для вилучення важких та радіоактивних металів із водних систем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" (НТУУ "КПІ") за темами: "Розробка технології очищення стічних вод від важких та радіоактивних металів з використанням силікатних композицій" (№ д/р 0108U000739, 2008 – 2009 рр.); "Розробка високоселективних сорбуючих керамічних матеріалів для

захисту водного басейну від забруднення важкими металами та природними радіонуклідами" (№ д/р 0110U002329, 2010 – 2011 pp.); "Золь-гель синтез наноматеріалів на основі шаруватих силікатів для вилучення токсикантів з водних середовищ" (№ д/р, 0112U000649, 2012 – 2013 pp.); спільних міжнародних партнерських проектів між НТУУ "КПІ" та Агентством захисту навколишнього середовища США "Regional evaluation of mining-related metals contamination, risks, and innovative remediation technologies in Ukraine and Georgia" (2007 – 2010 pp.) та "Development of innovative environmental technology for remediation of contaminated groundwater in Ukraine" (2011 – 2013 pp.).

Мета і задачі дослідження. Метою є вирішення екологічної проблеми захисту поверхневих та підземних вод від забруднення сполуками важких металів та природних радіонуклідів із використанням композиційних силікатних сорбентів.

Основні задачі дослідження:

– синтезувати композиційні сорбційні матеріали з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 , (окси)гідроксидів заліза(III), мікроводоростей та встановити ефективність їх застосування при очищенні вод від сполук урану(VI), хрому(VI), кобальту(II);

– вивчити вплив зміни параметрів поруватої структури при термообробці та гранулюванні глинистих мінералів на їх сорбційну здатність по відношенню до іонів урану(VI) в розчинах;

– дослідити реологічні властивості суспензії нанодисперсного реакційноактивного матеріалу на основі глинистого мінералу палигорськиту та показати можливість його використання для очищення підземних вод від забруднення сполуками урану(VI);

– розробити технологічну схему одержання високоефективних композиційних сорбентів на основі природних глинистих мінералів для застосування їх при очищенні вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами.

Об'єкт дослідження – дисперсні та гранульовані термооброблені глинисті мінерали, композиційні матеріали на основі алюмосилікатів; модельні та природні води, що забруднені важкими металами і природними радіонуклідами.

Предмет дослідження – фізико-хімічні особливості очищення модельних та природних вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами із використанням композиційних сорбуючих матеріалів.

Методи дослідження. В роботі були використані: рентгенографічний метод для контролю мономінеральності зразків природних глинистих мінералів та визначення фазового складу сорбуючих матеріалів; метод низькотемпературної адсорбції-десорбції парів азоту для визначення параметрів поруватої структури одержаних зразків; метод макроелектрофорезу для визначення електрокінетичних властивостей силікатних дисперсій; реологічний метод для дослідження структурно-механічних характеристик суспензій глинистих мінералів та їх модифікованих форм; метод ІЧ – спектроскопії для встановлення складу комплексів урану(VI) з компонентами забруднених вод; спектрофотометричний метод для визначення концентрацій $Co(II)$, $Cr(VI)$ та $U(VI)$ в розчинах.

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертації вперше одержані такі

наукові результати:

- проведено порівняльний аналіз параметрів поруватої структури дисперсій шаруватих силікатів та встановлено, що термічна обробка та гранулювання приводять до утворення розвиненої вторинної поруватості, що дає змогу застосовувати гранульовані глинисті мінерали каолінит та монтморилоніт для видалення сполук U(VI) із забруднених вод;

- досліджено фізико-хімічні особливості очищення водних розчинів від кобальту(II), хрому(VI) і сполук урану(VI) та встановлено перспективність використання сорбуючих матеріалів на основі природних глинистих мінералів з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 , (окси)гідроксидів заліза(III) та мікроводоростей для ефективного видалення цих забруднювачів із вод;

- обґрунтовано механізм сорбційно-відновлювального вилучення важких металів та природних радіонуклідів із водних розчинів різного складу при застосуванні композиційних силікатних матеріалів на основі пояснення фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного Fe^0 , (окси)гідроксидів заліза(III) та мікроводоростей з водним середовищем;

- на основі реологічних досліджень показано можливість одержання стійких дисперсій глинистого мінералу палигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 для захисту підземних вод від уранового забруднення.

Практичне значення одержаних результатів. Показана ефективність очищення поверхневих та підземних мінералізованих вод від важких металів та радіонуклідів із використанням композиційних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів та залізовмісних сполук. На підставі результатів досліджень запропоновано технологічну схему одержання вискоефективних сорбентів для захисту підземних вод від забруднення стічними водами переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води).

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані та опубліковані автором самостійно [1 - 22]. У спільних працях автору належить наступне: [1] - визначення фізико-хімічних особливостей вилучення сполук U(VI) іммобілізованими мікроводоростями; [2] - одержання термооброблених гранульованих сорбентів на основі природних шаруватих силікатів, вивчення їх сорбційної здатності щодо сполук U(VI); [3, 4] - синтез композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe^0 , вивчення сорбційних властивостей щодо іонів Co(II), Cr(VI) та U(VI); [5] - дослідження ефективності очищення підземних вод від забруднення сполуками U(VI) з використанням Fe^0 ; [6] - розробка способу та пристрою макроелектрофоретичного визначення електрокінетичного потенціалу та електрофоретичної рухливості частинок дисперсної системи; [19] - одержання термооброблених гранульованих сорбентів на основі природних шаруватих силікатів, вивчення їх сорбційної здатності щодо сполук U(VI); [20] - вивчення фізико-хімічних особливостей вилучення U(VI) із природних вод нанорозмірним Fe^0 ; [21] - визначення ефективності очищення вод від сполук U(VI) з використанням біосорбентів на основі асоціації мікроводоростей; [22] - дослідження ефективності очищення підземних вод від U(VI) з використанням мікророзмірного Fe^0 .

Апробація результатів дисертації. Основні положення та наукові результати

дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: XII Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications (Poland, Kielce-Ameliowka, 2010); Proceedings of XV ICHMET International Conference on Heavy Metals in the Environment (Poland, Gdansk, 2010); VII Міжнародній науково-практичній конференції „Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення” (м. Харків, 2011); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012); XIII Ukrainian - Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Kyiv-Pushcha-Vodica, 2012); Второй конференции стран СНГ «Золь-гель - 2012» (г. Севастополь, 2012); IX Міжнародній науково-практичній конференції „Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення” (м. Харків, 2013); XVI Міжнародній науково - практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2013); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014); International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (Kyiv, 2014); Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель - 2014» (Россия, г. Суздаль, 2014); The 5th International Conference on Carpathian Euroregion, ECOLOGY, CERECO - 2014, (Berehove, Transcarphitia, 2014).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 22 наукові праці, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, з яких 2 включено до міжнародних наукометричних баз, 1 стаття у виданні іноземної держави, 1 патент на винахід, 12 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій та 4 статті в інших наукових виданнях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладено на 184 сторінках друкованого тексту, робота містить 63 рисунки, 8 таблиць, список використаних джерел з 258 найменувань обсягом 27 сторінок та додатків обсягом 8 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми проведених досліджень, показано зв'язок роботи з науковими темами, сформульовано мету і задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність роботи, вказано особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** проведено критичний огляд наукової літератури щодо існуючих методів очищення вод, які забрудненні важкими металами та радіонуклідами. Показано, що при очищенні великих об'ємів природних вод від найбільш небезпечних неорганічних токсикантів, які містяться в дуже малих кількостях у порівнянні з високими концентраціями інших солей, ефективними є сорбційні методи. Встановлено, що очищення поверхневих та підземних вод від забруднення іонами металів ускладнюється розмаїттям їх можливих форм, в яких вони можуть знаходитись у водах. Особливу увагу приділено розробці економічно обґрунтованих технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами з використанням сорбентів на основі природної мінеральної сировини.

У другому розділі приведена характеристика об'єктів дослідження та описано методики одержання композиційних сорбуючих матеріалів на основі природних глинистих мінералів. Наведено методи досліджень, що були використані при визначенні фізико-хімічних, структурно-механічних та сорбційних характеристик одержаних матеріалів.

В якості об'єктів дослідження вибрані представники різних структурних типів шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів: монтморилоніт, гідрослюда, палигорськіт Черкаського родовища та каолініти Глуховецького і Глухівського родовищ.

Термічну обробку порошків та гранул глинистих мінералів проводили в інтервалі температур $t = 200 - 900$ °С протягом 1 - 2 год. Для одержання композиційних сорбентів суспензії природних силікатів обробляли водним розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для відновлення Fe^{3+} до Fe^0 при одержанні композиційних сорбентів на основі нанодисперсного Fe^0 та монтморилоніту (палигорськіту) використовували NaBH_4 . Одержані матеріали висушували під вакуумом при $t = 60$ °С.

Для одержання композиційних сорбентів на основі (окси)гідроксидів заліза(III) та монтморилоніту глинисті дисперсії мінералу обробляли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з наступним додаванням розчину лугу до встановлення рН 7 - 8 для синтезу феригідриту ($\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$) та рН 9 - 12 для гетиту (α - FeOOH) і висушуванням зразків при $t = 40 - 60$ °С.

Для одержання біомінеральних сорбентів на основі мікроводоростей хлорели і сценедесмусу (*Chlorella vulgaris* і *Scenedesmus asutus*) та монтморилоніту глинисту суспензію змішували з біомасою в необхідних масових співвідношеннях. Після витримки протягом декількох діб зразки висушували при $t = 60$ °С.

Параметри поруватої структури зразків природних та модифікованих мінералів визначали за результатами адсорбції азоту за допомогою приладу AutosorbStation 4 фірми Quantachrome. Фазовий склад композиційних матеріалів визначали із використанням дифрактометра ДРОН-2,0. ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків проводили на Фур'є - спектрометрі Spectrum - One (Perkin-Elmer). Визначення ζ -потенціалу дисперсій вихідних мінералів та композиційних матеріалів досліджували на модифікованій електрофоретичній установці. Реологічні властивості дисперсій палигорськіту вивчали з допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2».

Третій розділ присвячений дослідженню процесів сорбційного очищення вод від забруднення природними радіонуклідами (ураном) з використанням термічно оброблених глинистих мінералів та їх гранульованих зразків.

Для вивчення процесів одержання гранульованих матеріалів на основі глинистих мінералів температурна обробка зразків була проведена в діапазоні 400 – 900 °С. Дані рентгенографічного аналізу вказують на те, що термічна обробка призводить до поступового ослаблення інтенсивності всіх характеристичних рефлексів на дифрактограмах. Це свідчить про руйнування кристалічної структури мінералів при підвищених температурах і їх перехід в рентгеноаморфний стан. Встановлено, що найнижча температура формування міцних водостійких структур в

зразках глини складає 600 °С.

Досліджено вплив термічної обробки порошоків та гранул глинистих мінералів на їх порувату структуру. Аналіз ізотерм сорбції та десорбції азоту на вихідних силікатах та термооброблених гранульованих силікатах (рис. 1), а також обрахованих параметрів поруватої структури (табл. 1) доводять, що в процесі термообробки та гранулювання каолінит та монтморилоніт набувають розвинену вторинну мезопоруватість. При цьому спостерігається незначне зменшення питомої поверхні та об'єму пор.

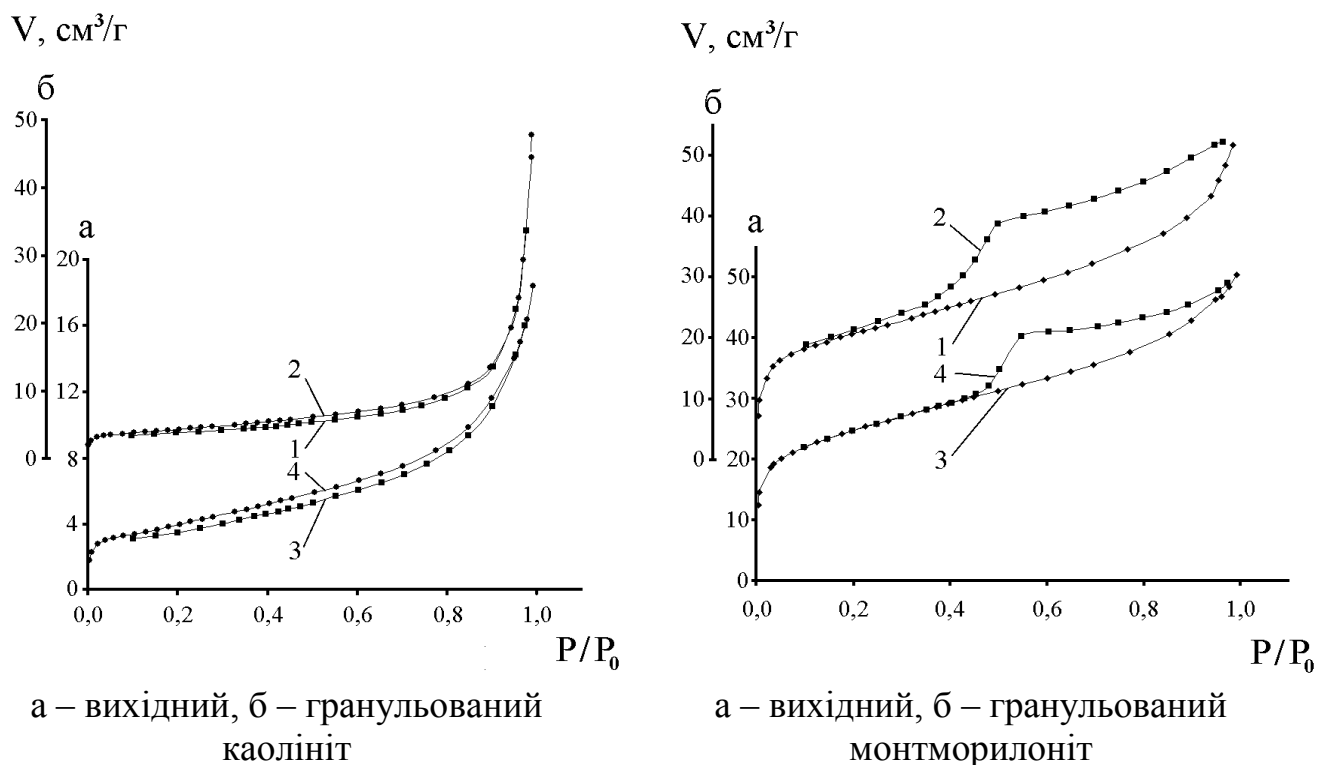
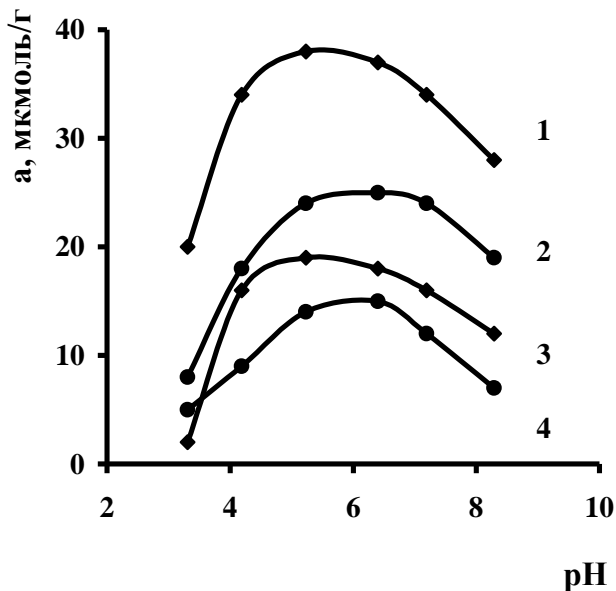


Рисунок 1 – Ізотерми сорбції (1, 3) та десорбції (2, 4) азоту на силікатних зразках

Таблиця 1 – Параметри поруватої структури вихідних та термооброблених при 600 °С гранул каолініту та монтморилоніту

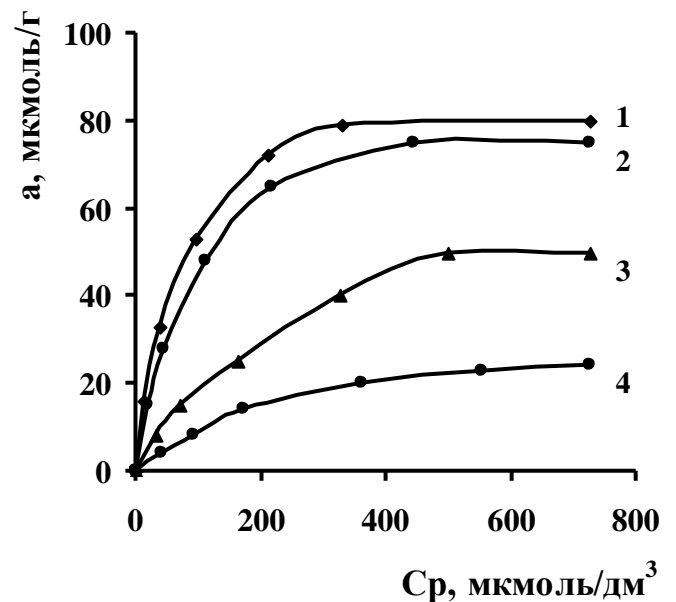
Сорбент	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$r, \text{ нм}$	Розподіл пор за розмірами, нм			
				ВН метод $dV(\log R)$		DFT метод $dV(R)$	
				r_1	r_2	r_1	r_2
Каолініт (порошок)	13,3	0,03	4,3	2,0	4,9 – 15,4	2,6	4,4 – 8,9
Каолініт (гранули)	12,7	0,07	10,7	1,8 – 2,8	2,8 – 30,0	2,8	5,5 – 9,2
Монтморилоніт (порошок)	89,2	0,08	1,8	1,38	–	1,9	2,8
Монтморилоніт (гранули)	72,1	0,08	2,2	1,2	2,0 – 30,0	1,2	2,5

Визначена залежність величини сорбції іонів урану(VI) на термооброблених при 600 °С монтморилоніті та каолініті від рН водного середовища. Показано, що для термічно оброблених зразків, як і для вихідних мінералів, спостерігається екстремальний характер залежності величин сорбції сполук урану(VI) від рН (рис. 2). Такий перебіг процесу сорбції обумовлений як особливостями хімії поверхні мінеральних сорбентів, так і формами знаходження самого U(VI) у водних розчинах при різних рН. Так, при низьких значеннях рН величини сорбції є незначними, що пов'язано з тим, що в кислому середовищі дисоціація поверхневих гідроксильних груп бічних граней шаруватих силікатів, які приймають участь в іонному обміні, значно зменшується. По мірі підвищення рН сорбція урану зростає внаслідок збільшення ступеня дисоціації ОН - груп з максимальними величинами сорбції при рН 5 – 7. Подальше збільшення рН призводить, однак, до зменшення величин сорбції у зв'язку з утворенням в розчині нейтральних, позитивно та негативно заряджених гідроксо- та карбонатних комплексів ($UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ та ін.), які практично не сорбуються поверхнею глинистих мінералів.



1 – вихідний монтморилоніт; 2 – вихідний каолініт; 3 – монтморилоніт (600 °С);
4 – каолініт (600 °С)

Рисунок 2 – Вплив рН на сорбцію U(VI) глинистими мінералами



1 – вихідний, 2 – 200 °С,
3 – 600 °С, 4 – 900 °С

Рисунок 3 – Ізотерми сорбції U(VI) на монтморилоніті (рН = 6,0)

Визначено залежність величин сорбції іонів урану(VI) на зразках монтморилоніту від температури обробки (рис. 3). Показано, що термічна обробка всіх досліджуваних зразків при температурах 600 – 900 °С призводить до суттєвого зниження величин сорбції природного радіонукліду.

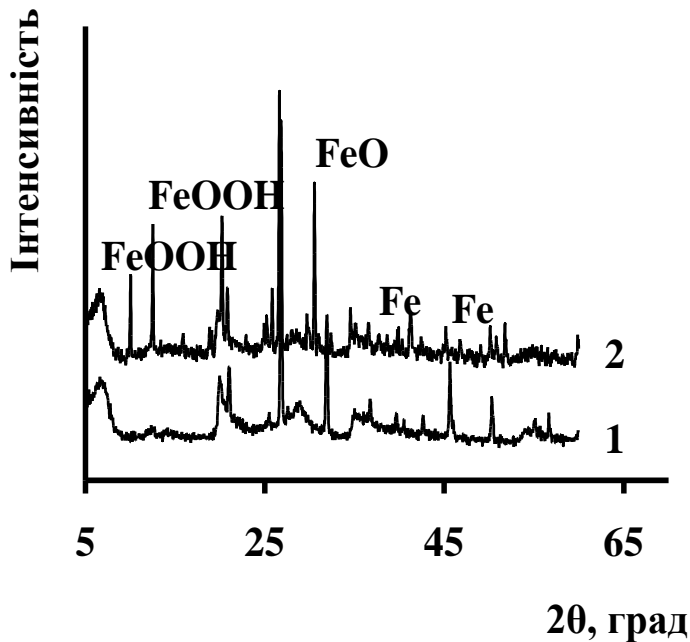
Вивчено ефективність вилучення урану(VI) гранульованими сорбентами на основі каолініту та монтморилоніту. Встановлено, що сорбція U(VI) необробленими

мінералами вища, чим термообробленими та гранульованими зразками. Це обумовлено зменшенням не тільки кількості іонообмінних центрів в структурі силікатів в процесі дегідроксилізації, а й питомої поверхні за рахунок незворотної агрегації часток з переходом коагуляційних міжчастинкових контактів в конденсаційні та кристалізаційні і втратою ними здатності до набухання у водних розчинах.

Четвертий розділ присвячений вивченню фізико-хімічних особливостей очищення вод від забруднення важкими металами (кобальтом(II), хромом(VI)) та радіонуклідами (ураном(VI)) з використанням композиційних сорбентів на основі глинистих мінералів і нанорозмірного Fe^0 .

Дифрактограми одержаних матеріалів свідчать про наявність в складі композиційного сорбенту кристалічних фаз нульвалентного заліза (α -Fe), оксиду заліза (FeO), а також гетиту (α - FeOOH) (рис. 4).

Водні суспензії одержаних порошкоподібних композиційних сорбентів на відміну від вихідного монтморилоніту представляють собою нестійкі дисперсні системи. Це обумовлено тим, що властивості поверхні частинок нанорозмірного Fe^0 , які нанесені на силікат, суттєво відрізняються від властивостей вихідного зразку.



1 – Na – ММТ; 2 – Fe^0 – ММТ (0,1:1)

Рисунок 4 – Дифрактограми сорбуючих речовин

частинок монтморилоніту можуть бути щільно вкриті шаром нанорозмірного заліза, в той час як бічні грані залишаються невикритими.

Вивчення впливу рН на процеси сорбції іонів Co^{2+} композиційним сорбентом, як і вихідним силікатом, показало, що величина сорбції катіонів зростає при підвищенні рН до 4,5 та практично не змінюється в нейтральному і слабколужному середовищі. Це обумовлено дисоціацією функціональних груп на поверхні сорбентів, яка є незначною у кислому середовищі та досягає свого максимуму в нейтральному діапазоні рН. З іншого боку, іони Co^{2+} схильні до утворення

Так, експериментальне визначення електрокінетичного потенціалу для компонентів композиційного сорбенту – чистого монтморилоніту і (окси)гідроксиду заліза(III), що вкриває нанодисперсну частинку Fe^0 , значно відрізняються між собою і, навіть, мають різні знаки -30 мВ і +56 мВ, відповідно (табл. 2). Величина ξ – потенціалу для композиційного сорбенту знаходиться між тими двома значеннями і складає -20 мВ, що свідчить про мозаїчну структуру поверхні одержаних матеріалів: базальні поверхні плоских гексагональних

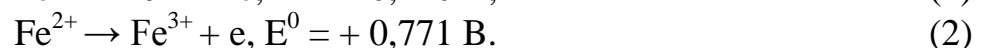
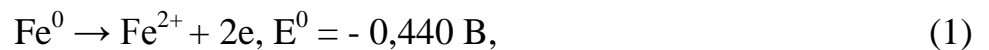
гідроксидних форм при збільшенні рН, які мають підвищенні сорбційні характеристики.

Таблиця 2 – Електрокінетичні характеристики зразків

Суспензія	Масова концентрація твердої фази С, %	Гradient електричного поля в суспензії Е, В·м ⁻¹	Електрофоретична рухливість частинок μ, м ² ·с ⁻¹ ·В ⁻¹	Дзета - потенціал ξ, мВ
Na – ММТ	0,50	284	-2,4	-30
(Окси)гідроксид заліза(III)	0,10	275	4,4	56
Fe ⁰ – ММТ	0,25	319	-1,6	-20

Як видно з кривих ізотерм сорбції Со²⁺, максимальні значення, одержані для композиційного сорбенту (820 мкмоль/г), значно перевищують такі для нанорозмірного Fe⁰ (580 мкмоль/г) та монтморилоніту (200 мкмоль/г) (рис. 5а).

Складність сорбційного видалення іонів хрому(VI) обумовлена тим, що він у водних розчинах знаходиться в аніонних формах (Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻, Cr₃O₁₀²⁻, Cr₄O₁₃²⁻, CrO₄²⁻ та ін.), які погано сорбуються на сорбентах - катіонообмінниках. Це обумовлює практично відсутність вилучення хрому(VI) з використанням монтморилоніту. Ступінь вилучення значно підвищується для композиційних сорбентів, в склад яких входить нанорозмірне залізо. В першу чергу, це пов'язано з високою реакційною здатністю композиційних матеріалів, один із складових яких - Fe⁰, має високі відновлювальні властивості:



Іони хрому(VI) у відновлювальному процесі можуть відновлюватись до значно менш токсичного тривалентного стану:



Як видно з кривих ізотерм сорбції Cr(VI), максимальні значення одержані для композиційного сорбенту (350 мкмоль/г), що значно перевищує такі для вихідного монтморилоніту (16 мкмоль/г) (рис. 5б).

Показано, що характерною рисою одержаних композиційних сорбентів є екстремальний характер залежності сорбційних характеристик від вмісту найбільш реакційноздатного компоненту – нанорозмірного Fe⁰. Максимальні значення величин сорбції Cr(VI) досягаються при масовому співвідношенні Fe⁰ : монтморилоніт, рівному 0,1:1 (рис. 6а).

Перебіг процесів очищення вод від сполук урану(VI) композиційними

сорбентами подібний такому для сполук хрому(VI) і відбувається за сорбційно-відновлювальним механізмом.

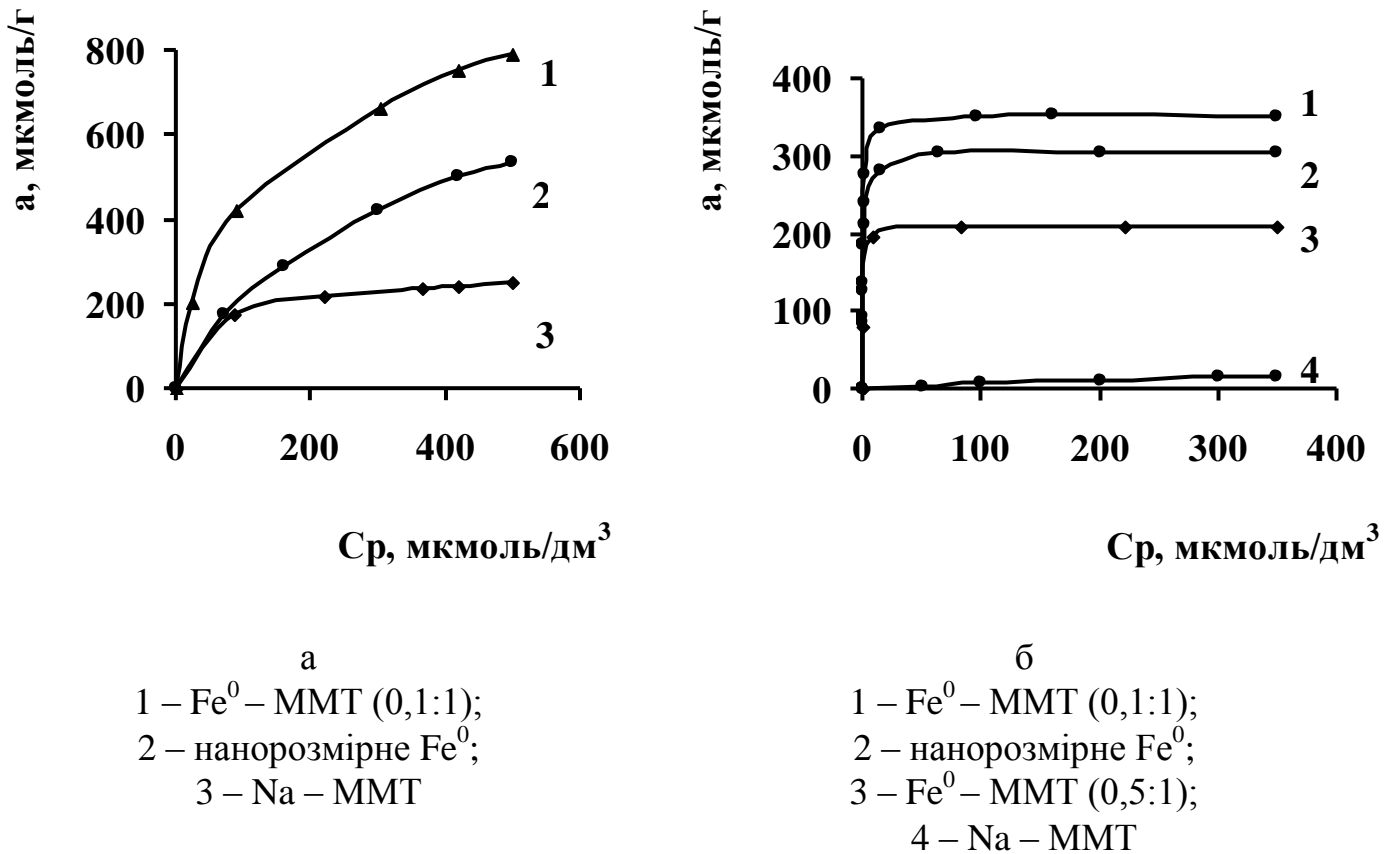
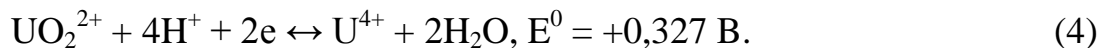


Рисунок 5 – Ізотерми сорбції Со(II) (а) та Сr(VI) (б) композиційними сорбентами

Показано, що композиційний сорбент, що містить 10% нанорозмірного Fe⁰, проявляє значно вищу сорбційну здатність, чим природний силікат. Як видно з кривих ізотерм сорбції U(VI), максимальні значення одержані для композиційного сорбенту (180 мкмоль/г), що значно перевищує такі для монтморилоніту (80 мкмоль/г) (рис. 6). В той же час, зразки з більшим вмістом заліза, як і у випадку з хромом(VI), мають гірші сорбційні властивості, хоча і суттєво кращі, ніж чистий монтморилоніт. Іони урану(VI) при цьому можуть відновлюватись до урану(IV), який у водному розчині, утворюючи малорозчинний гідроксид, випадає в осад:

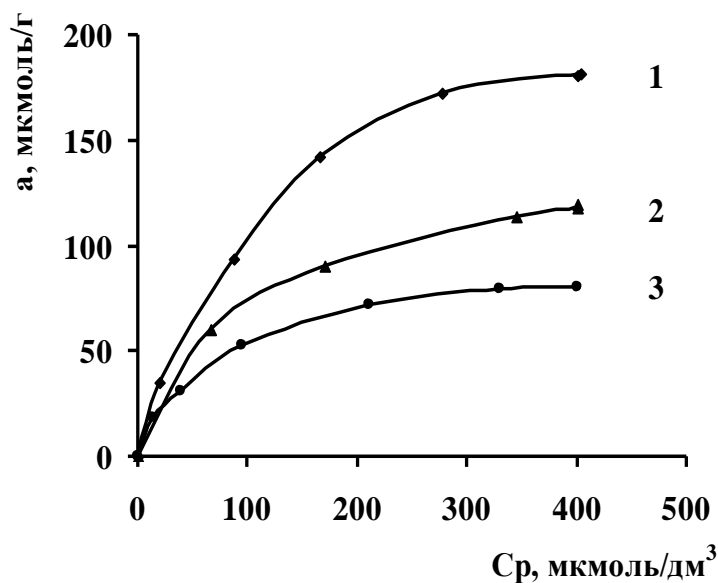


З метою встановлення можливості застосування композиційних сорбентів для захисту підземних вод від забруднення шляхом створення активних реакційних бар'єрів було досліджено особливості реологічної поведінки дисперсій палигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe⁰.

Показано, що криві течії суспензій мають типовий для псевдопластичних матеріалів вигляд, проте наявність нанодисперсного заліза впливає на їх реологічну поведінку: чим більше нанесеного нанозаліза на поверхню мінералу, тим менша міцність утвореної структури.

Встановлено, що структурно-реологічні характеристики водних дисперсій

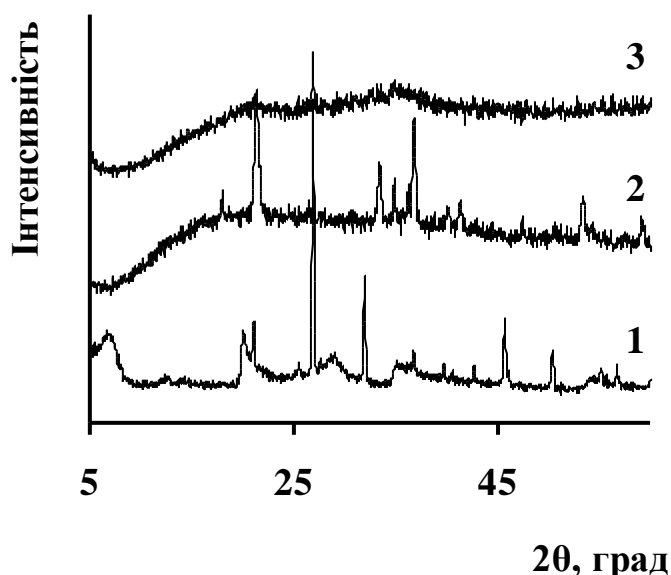
порошкоподібних композиційних сорбентів на основі палигорськіту з вмістом нанодисперсного Fe^0 до $1,4 \cdot 10^{-2}$ % свідчать про їх агрегативну стійкість. Це обумовлює доцільність використання суспензій композиційних сорбентів при створенні в підземних шарах ґрунту сорбційних екранів для захисту підземних вод від забруднення.



- 1 – Fe^0 – ММТ (0,1:1);
 2 – Fe^0 – ММТ (0,5:1);
 3 – Na – ММТ

Рисунок 6 – Ізотерми сорбції U(VI) композиційними сорбентами

розширюються, що вказує на наявність на його поверхні аморфного шару (окси)гідроксиду заліза(III) (рис. 7).



- 1 – Na – ММТ, 2 – гетит,
 3 – (окси)гідроксид – ММТ

Рисунок 7 – Дифрактограми сорбуючих речовин

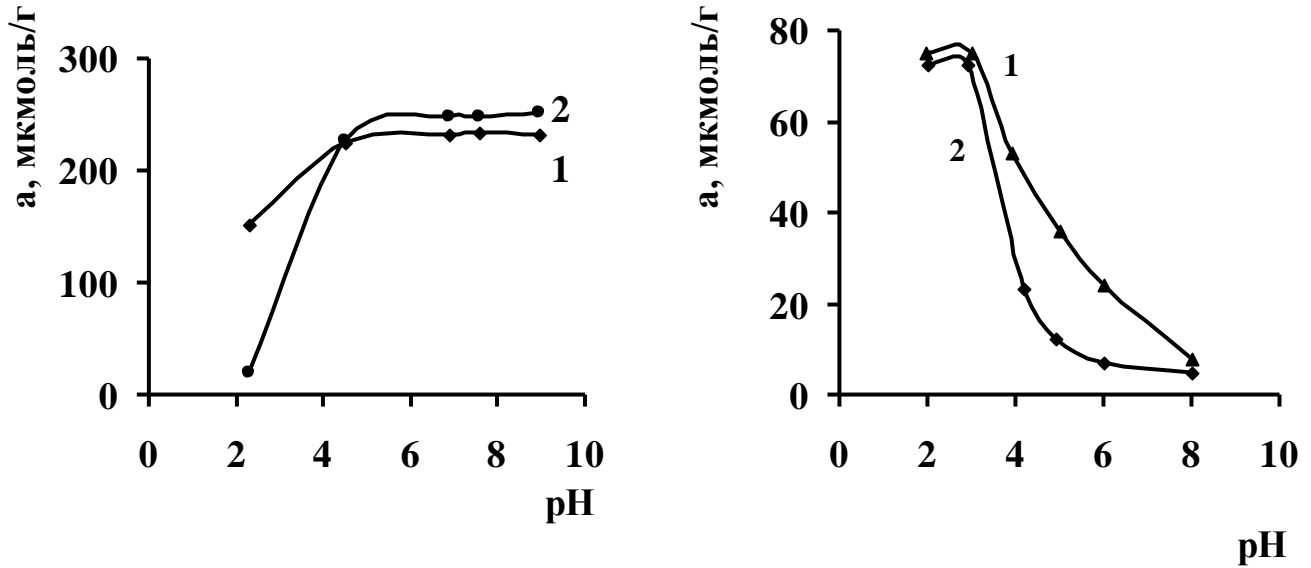
П'ятий розділ присвячений вивченню фізико-хімічних особливостей очищення вод від забруднення важкими металами (кобальтом(II), хромом(VI)) та радіонуклідами (ураном(VI)) з використанням композиційних сорбентів на основі глинистих мінералів і (окси)гідроксидів заліза(III), зокрема, гетиту і феригідриту та мікроводоростей хлорели і сценедесмуса (*Chlorella vulgaris* і *Scenedesmus asutus*).

Дані рентгенографічного аналізу вказують на те, що після нанесення шару гетиту на поверхню монтморилоніту інтенсивність дифракційних ліній силікату зменшується і рефлекси

Аналіз параметрів поруваної структури композиційних матеріалів на основі монтморилоніту і залізовмісних сполук свідчить, що після нанесення гетиту на поверхню одержаного сорбенту сумарна питома поверхня становить $169,9 \text{ м}^2/\text{г}$, що в 1,9 разів перевищує таку для природного мінералу, а об'єм пор збільшується в 2,4 рази.

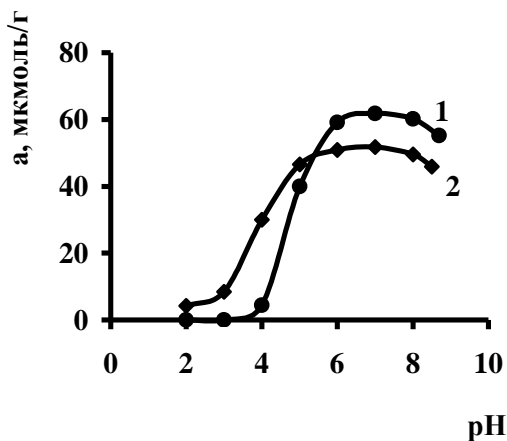
Показано, що нанесення шару (окси)гідроксидів заліза(III) на поверхню монтморилоніту приводить до підвищення сорбційних властивостей одержаних матеріалів. Вивчення

впливу рН на процеси сорбції іонів Co^{2+} композиційним матеріалом показало, що величина сорбції катіонів як вихідним монтморилонітом, так і одержаним композиційним зразком з нанесеним шаром феригідриту, при підвищенні рН зростає та практично не змінюється в нейтральному і слабколужному середовищі (рис. 8а).



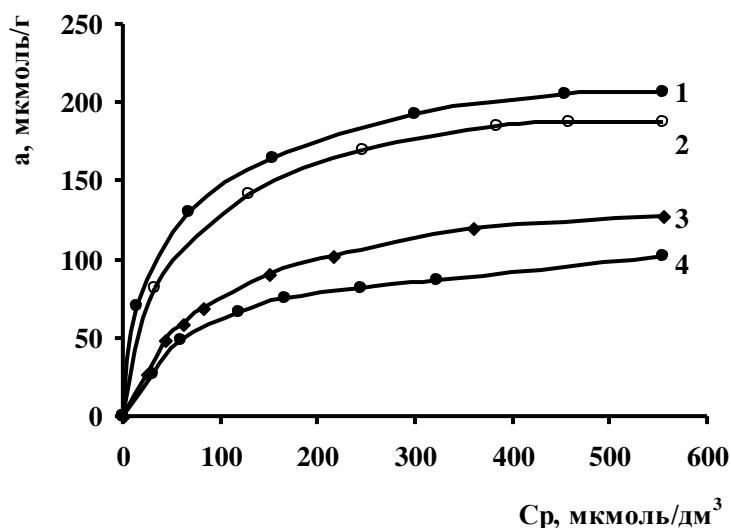
а
1 – ММТ, 2 – феригідрит – ММТ
б
1 – гетит, 2 – гетит – ММТ
Рисунок 8 – Вплив рН на сорбцію Co(II) (а) та хрому(VI) (б) сорбентами

Механізм видалення іонів Cr(VI) з розчинів із використанням (окси)гідроксидів заліза(III) включає тільки стадію сорбції. Тому, на відміну від вилучення хрому(VI) Fe^0 – сорбентом, що відбувається за сорбційно-відновлювальним механізмом і незначно залежить від рН, вплив рН на значення величини сорбції хрому(VI) залізовмісними сполуками та композитами на їх основі має більш складний характер. Так, максимальна сорбція Cr(VI) як на гетиті, так і на монтморилоніті з нанесеним шаром (окси)гідроксиду заліза(III), спостерігається при рН 2 – 3. При подальшому підвищенні величини рН сорбція хрому різко зменшується (рис. 8б).



1 – феригідрит, 2 – гетит
Рисунок 9 – Вплив рН на сорбцію U(VI) залізовмісними матеріалами

Для урану(VI) залежність сорбції (окси)гідроксидами заліза(III) від рН водного середовища подібна до такої на вихідних мінералах: збільшується при підвищенні рН, набуває максимуму при рН = 6 – 8 для феригідриту та 4,5 – 7,5 для гетиту і зменшується в лужному середовищі (рис. 9). Як видно з кривих ізотерм сорбції урану(VI), максимальні значення одержані для композиційного сорбенту (206 $\mu\text{mol/g}$), що значно перевищує такі для монтморилоніту (80 $\mu\text{mol/g}$) (рис. 10).



- 1 – феригідрит – ММТ;
 2 – феригідрит – ММТ у присутності ФК;
 3 – феригідрит – ММТ у присутності HCO_3^- ;
 4 – Na – ММТ

Рисунок 10 – Ізотерми сорбції U(VI) композиційними сорбентами

незначною в зв'язку з можливістю утворення поверхневих комплексів $(>\text{Fe})\text{UO}_2^{2+}\text{ФК}$ (рис. 10).

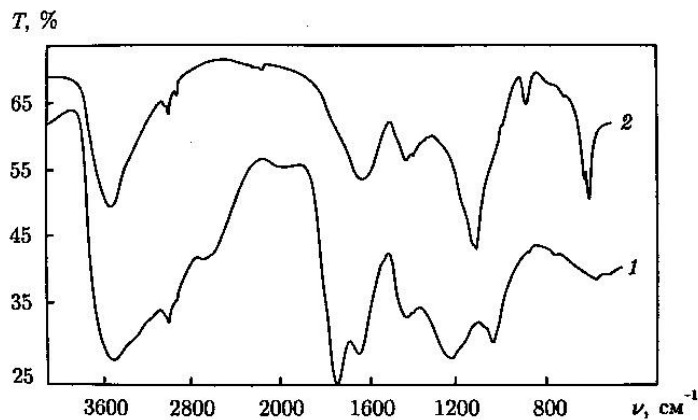


Рисунок 11 – ІЧ – спектри ФК (1) та ФК – U(VI) (2)

Досліджено вплив рН водного середовища на сорбцію U(VI) біомінеральними сорбентами. Показано, що так само як і у випадку неорганічних матеріалів, дана залежність має складний характер: величина сорбції збільшується при підвищенні рН до 4, набуває максимуму в інтервал рН 4 – 6 та зменшується в слабколужному та лужному середовищах. Встановлено, що максимальна величина сорбції урану(VI) на біомінеральних сорбентах з різним масовим співвідношенням біомаси та монтморилоніту (1:1 та 2:1), складає 210 мкмоль/г для та 270 мкмоль/г відповідно, що значно перевищує сорбційну здатність природного монтморилоніту.

Дослідна перевірка ефективності композиційних сорбентів проведена

В зв'язку з тим, що одними з типових компонентів поверхневих та підземних вод є розчинні природні органічні речовини (гумінові та фульвінові кислоти (ФК)) і гідрокарбонати, було вивчено вплив цих аніонів на сорбцію U(VI) композиційними сорбентами. ІЧ – спектри свідчать про можливість утворення в водних розчинах міцних комплексів ФК з UO_2^{2+} (полоси поглинання при 889 см^{-1} та 1718 см^{-1}) (рис. 11).

Встановлено, що в результаті утворення в розчині стійких комплексних сполук урану з ФК та іон ами HCO_3^- величина сорбції знижується. Проте для сорбції з розчинів, які містять ФК, ця величина є

До ефективних та дешевих матеріалів, які можуть концентрувати іони важких металів та радіонуклідів із водного середовища, належать також біомінеральні сорбенти. Вивчено фізико-хімічні особливості вилучення сполук U(VI) із природних вод сорбентами на основі монтморилоніту та біомаси мікроводоростей хлорели і сценедесмусу (*Chlorella vulgaris* і *Scenedesmus asutus*).

Українським науково-дослідним та проектно-розвідувальним інститутом промислової технології (м. Жовті Води), акт випробування від 11.11.2013 р. Для випробувань використовували композиційні матеріали та проби підземних вод, відібраних в районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). Хімічний склад підземних вод наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Хімічний склад підземних вод, мг/дм³ (рН = 7,3)

Складова	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Загальна твердість, мг-екв/дм ³	Загальна мінералізація
Вміст	380	120	370	402	3200	29,0	5900

Ефективність очищення підземних вод від урану визначали при підвищеному до 10 мг/дм³ вмісті U(VI) в пробах. Випробування проводили в статичному режимі за анаеробних умов в атмосфері азоту, тривалість процесу становила 24 год. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Таблиця 4 – Результати очищення води від урану(VI)

Сорбуючий матеріал	Концентрація до очищення / після очищення (мг/дм ³)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	U(VI)
Нанорозмірне Fe ⁰	380 / 370	120 / 118	370 / 368	10,0 / < 0,04
Fe ⁰ – ММТ	380 / 375	120 / 122	370 / 366	10,0 / < 0,04
Гетит	380 / 378	120 / 116	370 / 372	10,0 / < 0,04
Гетит – ММТ	380 / 376	120 / 119	370 / 364	10,0 / < 0,04
Феригідрит	380 / 379	120 / 121	370 / 373	10,0 / < 0,04
Феригідрит – ММТ	380 / 371	120 / 117	370 / 365	10,0 / < 0,04

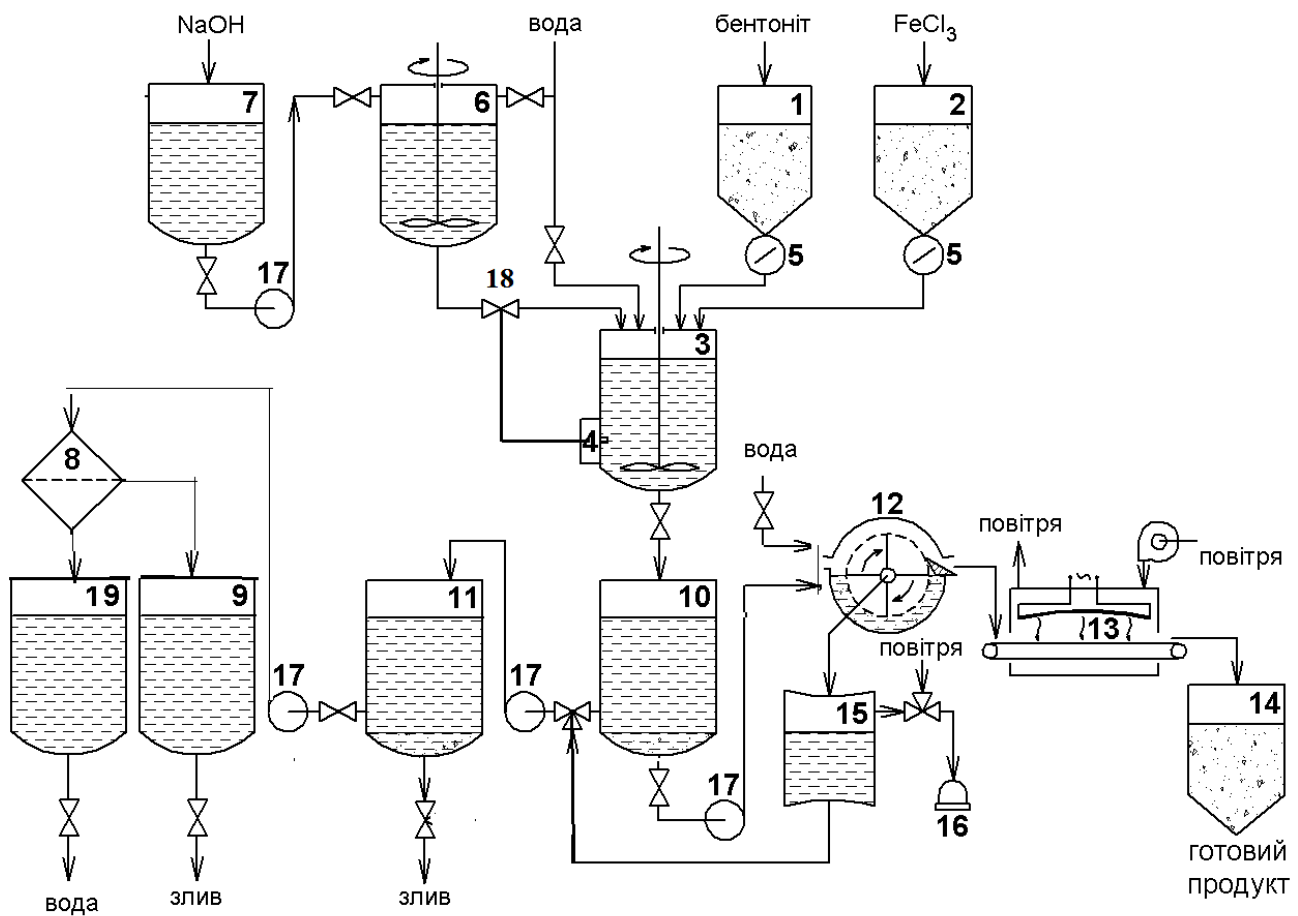
Отримані результати свідчать, що використання запропонованих залізовмісних сорбуючих матеріалів в якості активного завантаження дозволяє зменшити вміст урану від 10 мг/дм³ в забруднених підземних водах до значень менших 0,04 мг/дм³ в очищених водах.

На підставі результатів досліджень запропоновано технологічну схему (рис. 12) одержання високоефективного сорбенту для очищення підземних вод від забруднення стічними водами переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води).

Одержання композиційного сорбенту базується на використанні дешевої

силікатної сировини (природних глин) та доступних реагентів (хлориду заліза(III), гідроксиду натрію) і не потребує складного технологічного обладнання. Крім того, розчин, який утворюється при промиванні сорбенту, містить, в основному, іони Na^+ , Cl^- , а тому для його знесолення запропоновано використати метод зворотного осмосу. Таке рішення дозволяє повторне використання очищеної води. Концентрат хлориду натрію після висушування можна використовувати в якості технічної солі. Утилізація відпрацьованого сорбенту можлива за керамічною технологією.

У **додатках** приведено акт випробування сорбційних матеріалів для очищення підземних вод від важких металів та радіонуклідів, а також результати математичної обробки експериментальних даних.



1 – бункер для бентоніту, 2 – бункер для $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 3 – реактор синтезу сорбенту, 4 – датчик рН, 5 – ваговий дозатор, 6 – бак розбавлення луку, 7 – ємність концентрованого луку, 8 – блок зворотного осмосу, 9, 11, 19 – накопичувальні ємності, 10 – відстійник, 12 – фільтр, 13 – сушарка, 14 – накопичувальний бункер сорбенту, 15 – вакуумний сепаратор, 16 – вакуумний насос, 17 – насоси, 18 – дозатор

Рисунок 12 – Принципова технологічна схема одержання композиційного сорбенту для очищення вод від забруднення радіонуклідами і важкими металами

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розглянуто вирішення екологічної проблеми захисту природних вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами з використанням композиційних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів та отримано наступні наукові та практичні результати:

1. Вивчено процеси формування поруватої структури при гранулюванні силікатних сорбентів та встановлено, що обґрунтований вибір температурного режиму обробки гранул дозволяє цілеспрямовано підійти до регулювання їх сорбційних властивостей. Показано, що температура обробка каолініту та монтморилоніту при 600 °С дозволяє одержати водостійкі структури при незначному зменшенні питомої поверхні та об'єму пор.

2. Досліджено сорбційну здатність поруватих гранульованих силікатних матеріалів по відношенню до іонів U(VI) в розчинах. Доведено, що на ступінь очищення вод від природних радіонуклідів впливає рН водного середовища. Встановлено, що величина сорбції для гранульованих сорбентів щодо сполук U(VI) суттєво знижується при підвищенні температури обробки.

3. Одержано композиційні сорбенти на основі природних глинистих мінералів з нанесеним шаром нанорозмірного Fe⁰. Встановлено, що обробка глинистих мінералів нанодисперсним залізом покращує сорбційні властивості природних силікатів по відношенню до сполук Co(II), Cr(VI) та U(VI). Показано, що величина сорбції матеріалів на основі монтморилоніту та нанорозмірного Fe⁰ складає 160 мкмоль/г для урану(VI), 240 мкмоль/г для кобальту(II) та 350 мкмоль/г хрому(VI), що значно перевищує таку для чистого монтморилоніту.

4. Встановлено, що структурно-реологічні характеристики водних дисперсій порошкоподібних композиційних сорбентів на основі палигорськіту з вмістом нанодисперсного Fe⁰ до 1,4·10⁻² % свідчать про їх високу агрегативну стійкість. Це обумовлює доцільність використання суспензій композиційних сорбентів при створенні в підземних шарах ґрунту сорбційних екранів для захисту підземних вод від забруднення.

5. Одержано композиційні сорбенти на основі природних глинистих мінералів, (окси)гідроксидів заліза(III) – гетиту і феригідриту та біомаси мікрроводоростей хлорели і сценедесмусу (*Scenedesmus asutus* і *Chlorella vulgaris*). Встановлено підвищення сорбційних характеристик одержаних сорбентів відносно вихідних мінералів. Показано, що нанесення шару (окси)гідроксидів заліза на поверхню монтморилоніту приводить до підвищення сорбційних властивостей одержаних матеріалів (до 25 мкмоль/г для Cr(VI), 180 мкмоль/г для U(VI) та 500 мкмоль/г для Co(II)), а для біомінеральних сорбентів величина сорбції U(VI) становить 270 мкмоль/г, що значно перевищує таку для чистого мінералу.

6. Проведено дослідну перевірку ефективності очищення реальних мінералізованих підземних вод від сполук урану(VI) з використанням одержаних композиційних сорбентів. Встановлено перспективність застосування синтезованих реакційноздатних матеріалів для захисту водного середовища від забруднення стічними водами гідрометалургійної переробки уранових руд. Запропоновано

технологічну схему одержання високоефективних композиційних сорбентів для очищення вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами, що базується на використанні дешевої силікатної сировини - природних глин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ковальчук И.А. Оценка экологического состояния природных водоемов с использованием микроорганизмов / И.А. Ковальчук, **В.Ю. Тобилко**, Л.Н. Спасенова, Б.Ю. Корнилович // Ядерні та радіаційні технології. – 2006. – 6. – № 3 – 4. – С. 61 – 66. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні фізико-хімічних особливостей вилучення сполук урану(VI) іммобілізованими мікрободоростями, обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку.*

2. **Тобілко В.Ю.** Сорбція іонів урану та кобальту термічно модифікованими шаруватими силікатами / В.Ю. Тобілко, Б.Ю. Корнілович, Т.І. Денисова, І.А. Ковальчук, О.В. Кравченко // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – № 5. – С. 150 – 155. *Особистий внесок здобувача полягає у підготовці композиційних сорбентів на основі природних шаруватих силікатів та залізовмісних сполук, вивченні їх сорбційної здатності щодо сполук U(VI), обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку.*

3. **Тобілко В.Ю.** Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe^0 / В.Ю. Тобілко, Б.Ю. Корнілович // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – 4/5 (76). – С. 22 –27. (Входить до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у синтезі композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe^0 та вивченні їх сорбційних властивостей щодо іонів Co^{2+} , участі в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*

4. **Тобілко В. Ю.** Очищення вод від хрому(VI) та урану(VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe^0 / В.Ю. Тобілко, О.Л. Маковецький, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – 5/10 (77). – С. 34 – 40. (Входить до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у одержанні сорбентів на основі нанодисперсного Fe^0 , вивченні фізико-хімічних особливостей вилучення хрому(VI) та урану(VI) з їх використанням, участі в обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*

5. Kornilovych V. Influence of sewages from the industrial zone of uranium production on the states of the water objects / V. Kornilovych, L. Spasonova, O. Makovetskyu, **V. Tobilko** // In book “Risk Management of Water Supply Impaired by Operational Failures, Natural Disasters and Conflicts”, Springer, Macedonia, 2008. – P. 55 – 64. (Закордонне видання). *Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні впливу дисперсності Fe^0 на процес вилучення U(VI) із природних вод, обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку.*

6. Пат. на винахід 109491 Україна, МПК G01N 27/447. Спосіб та пристрій макроелектрофоретичного визначення електрокінетичного потенціалу та

електрофоретичної рухливості частинок дисперсної системи / А.О. Голембіовський, О.Л. Маковецький, **В.Ю. Тобілко**, Б.Ю. Корнілович (UA). – № а 2013 15615; заявл. 31.12.2013; опубл. 25.08.2015, Бюл. № 16. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці способу та пристрою.*

7. Denisova T.I. Sorption of U(VI) and Cr(VI) in a multi-component Fe(III)-hydr(oxide)-silicate sorbent system / T.I. Denisova, **V.Yu. Tobilko**, L.M. Spasonova, I.A. Kovalchuk, B.Yu. Kornilovych // XII Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, Kielce, Poland, 24 – 28 August 2010. – P. 24.

8. **Tobilko V.** Removal of uranium from radioactive contaminated water by modified layer silicates / V. Tobilko, T. Denysova, B. Kornilovych, I. Kovalchuk // Proceedings of 15th ICHMET International Conference on Heavy Metals in the Environment, September 19 – 23, 2010, Gdansk, Poland. – P. 115.

9. Корнілович Б.Ю. Застосування модифікованих активних матеріалів для захисту підземних вод за допомогою проникних реакційно здатних бар'єрів / Б.Ю. Корнілович, В.М. Павленко, **В.Ю. Тобілко**, О.Г. Сорокін, Ю.Й. Кошик // Зб. наук. ст. VII Міжнародної науково-практичної конференції „Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення” / УкрНДІЕП. – Харків: Райдер, 2011. – Т. 1. – С. 54 – 58.

10. Бернацький Ю.А. Синтез високореакційноздатних наноматеріалів на основі смектитових глин / Ю.А. Бернацький, Т.А. Войтко, **В.Ю. Тобілко** // IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4 – 6 квітня, 2012, Київ, Україна – С. 63.

11. Kornilovych B.Yu. Synthesis and characterization of clay/iron nanoparticles for the removal of environmental pollutants / B.Yu. Kornilovych, **V.Yu. Tobilko**, O.R. Andrievska, L.M. Spasonova // 13th Ukrainian - Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, Kyiv – Pushcha – Vodica, Ukraine, 11 – 14 September, 2012 – P. 61.

12. Корнілович Б.Ю. Золь-гель синтез сорбентів на основі природних слоистих силікатів / Б.Ю. Корнілович, І.А. Ковальчук, В.Ю. Тобілко // Вторая конференция стран СНГ «Золь – гель – 2012», 18 – 20 сентября, 2012, Севастополь, Украина – С. 63.

13. Кошик Ю.Й. Захист підземних вод від забруднення з використанням стабілізованих нанодисперсій Fe⁰ / Ю.Й. Кошик, **В.Ю. Тобілко**, Б.Ю. Корнілович, І.А. Ковальчук // Зб. наук. ст. IX Міжнародної науково-практичної конференції „Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення” / УкрНДІЕП. – Харків: Райдер, 2013. – Т.1. – С. 242 – 244.

14. Яценко О.В. Очищення вод від сполук хрому(VI) палигорськітом, модифікованим відновленням залізом / О.В. Яценко, **В.Ю. Тобілко** // XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – С. 70 – 71.

15. Весельська О.Я. Одержання залізовмісних матеріалів на основі палигорськіту для захисту підземних вод / О.Я. Весельська, **В.Ю. Тобілко**, Л.М. Спасьонова // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з

хімії та хімічної технології, Київ, 9 – 11 квітня, 2014. – С. 169.

16. **Tobilko V.Yu.** Adsorption of inorganic and organic uranium from aqueous solutions by palygorskite - supported nanoscale zero - valent iron / V.Yu. Tobilko, O.O. Khlopas', B.Yu. Kornilovych, I.A. Kovalchuk // International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”, Kyiv, Ukraine, 19 – 23 May, 2014. – С. 189.

17. **Tobilko V.** Removal of anionic contaminants using modified swelling and nonswelling layer silicates / V. Tobilko, I. Pylypenko, B.Kornilovych, I. Kovalchuk // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель – 2014», г. Суздаль, Россия, 8 – 12 сентября, 2014. – Р. 152.

18. B. Kornilovych, Silicate minerals in environmental protection technologies / B. Kornilovych, **V. Tobilko** I. Kovalchuk, I. Pylypenko // The 5th International Conference on Carpathian Euroregion, ECOLOGY, CERECO, 2014, Berehove, Transcarpathia, Ukraine, 26 – 28 March, 2014. – Р. 36.

19. Денисова Т.И. Сорбция ионов U(VI) на термически активированных слоистых силикатах / Т.И. Денисова, **В.Ю. Тобилко**, Л.Н. Спасенова, Н.Н. Цыба, Б.Ю. Корнилович // Химия, физика и технология поверхности. – К.: Наук. думка, 2009. – Вып. 15. – С. 130 – 137. *Особистий внесок здобувача полягає у одержанні термооброблених гранульованих сорбентів на основі природних шаруватих силікатів, вивченні їх сорбційної здатності щодо сполук U(VI), обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку).*

20. Корнілович Б.Ю. Еколого-хімічні та гігієнічні аспекти захисту навколишнього середовища при видобутку та переробці уранових руд / Б.Ю. Корнілович, Ю.Й. Кошик, Л.М. Спасьонова, **В.Ю. Тобилко** // Вода: гігієна та екологія. – 2013. – № 3 – 4. – С.163 – 174. *Особистий внесок здобувача полягає у вивченні фізико-хімічних особливостей вилучення U(VI) із природних вод нанорозмірним залізом, підготовці статті до друку.*

21. **Tobilko V.Yu.** Biosorption of uranium on immobilized microalga / V.Yu. Tobilko, V.I. Lypskiy, I.A. Kovalchuk, L.N. Spasyonova, B.Yu. Kornilovich // Polish. J. Chem. – 2008. – Vol. 82. – Р. 249 – 254. *(Закордонне видання. Входить до наукометричної бази Index Copernicus). Особистий внесок здобувача полягає у визначенні ефективності очищення вод від сполук U(VI) з використанням біосорбентів на основі асоціації мікроводоростей та монтморилоніту, обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку.*

22. Kornilovych B. The use of Permeable reactive barrier against contaminated groundwater in Ukraine / B. Kornilovych, M. Wierman, B. Caruso, Yu. Koshik, V. Pavlenko, **V. Tobilko** // Cent. Eur. J. Occup. Environ. Med. – 2009. – Vol. 15. – № 1 – 2. – Р. 73 – 85. *(Закордонне видання). Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні ефективності очищення підземних вод від U(VI) з використанням мікророзмірного Fe⁰, обговоренні та аналізі результатів, підготовці статті до друку.*

АНОТАЦІЯ

Тобілко В.Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2016.

Робота присвячена розробці сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами з використанням композиційних матеріалів на основі природних глинистих мінералів.

Одержано композиційні сорбенти на основі природних глинистих мінералів з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 , (окси)гідроксидів заліза(III) та мікроводоростей *Chlorella vulgaris* і *Scenedesmus asutus*. Встановлено значне підвищення сорбційних характеристик одержаних матеріалів щодо сполук $Co(II)$, $Cr(VI)$ та $U(VI)$ порівняно з вихідними мінералами.

Вивчено процеси формування поруватої структури шаруватих силікатів при гранулюванні. Досліджено сорбційну здатність гранул по відношенню до іонів $U(VI)$ в розчинах. Показана ефективність використання палигорськиту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 при створенні в шарах ґрунту сорбційних екранів для захисту підземних вод від забруднення. Проведено дослідну перевірку ефективності очищення реальних підземних вод від сполук $U(VI)$ з використанням композиційних сорбентів. Запропоновано технологічну схему одержання сорбційних матеріалів.

Ключові слова: важкі метали, природні радіонукліди, очищення природних вод, залізовмісні сполуки, нанорозмірне залізо, композиційні силікатні матеріали.

АННОТАЦИЯ

Тобилко В.Ю. Разработка сорбционных технологий защиты вод от загрязнения тяжелыми металлами и радионуклидами. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2016.

Работа посвящена разработке сорбционных технологий защиты вод от загрязнения тяжелыми металлами и радионуклидами с использованием композиционных материалов на основе природных глинистых минералов.

Получены композиционные сорбенты на основе природных глинистых минералов с нанесенным слоем наноразмерного Fe^0 , (окси)гидроксидов железа(III) – гетита, ферригидрита и микроводорослей хлорелла и сценедесмус (*Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus asutus*). Установлено значительное повышение сорбционных характеристик полученных материалов по отношению к соединениям $Co(II)$, $Cr(VI)$ и $U(VI)$ в сравнении с исходными минералами.

Изучены процессы формирования пористой структуры слоистых силикатов при гранулировании и установлено, что обоснованный выбор температурного режима обработки гранул позволяет целенаправленно подойти к регулированию их

сорбционных свойств. Исследована сорбционная способность пористых гранулированных силикатных материалов по отношению к ионам U(VI) в растворах.

Показана эффективность использования дисперсий палыгорскита с нанесенным слоем наножелеза при создании в подземных слоях почвы сорбционных экранов для защиты подземных вод от загрязнения. Установлено, что в достаточно широком диапазоне содержания наножелеза в сорбенте суспензия остается агрегативно устойчивой.

Проведена опытная проверка эффективности очистки реальных минерализованных подземных вод от соединений урана(VI) с использованием композиционных сорбентов. Установлена перспективность применения синтезированных материалов для защиты водной среды от загрязнения сточными водами гидрометаллургической переработки урановых руд. Предложена технологическая схема получения высокоэффективных композиционных сорбентов для очистки вод от загрязнения тяжелыми металлами и радионуклидами, основанная на использовании дешевого силикатного сырья – природных глин.

Ключевые слова: тяжелые металлы, природные радионуклиды, очистка природных вод, железосодержащие соединения, наноразмерное железо, композиционные силикатные материалы.

ABSTRACT

Tobilko V. Yu. Development of sorption technologies to protect waters from pollution by heavy metals and radionuclides - Manuscript.

Thesis for the candidate degree in technological sciences by specialty 21.06.01 - environmental safety. – National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to development of sorption technologies to protect waters from pollution by heavy metals and radionuclides using composite materials based on natural clay minerals.

The composite sorbents based on natural clay minerals and nanoscale Fe⁰, (oxy)hydroxides of iron(III) and algae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus asutus* were obtained. Significant increase of the sorption characteristics of the obtained materials was established with regard to the compounds Co(II), Cr(VI) and U(VI) concerning the initial minerals.

The forming process of the porous structure of layered silicates at granulating was studied. Sorption capacity of granules with respect to the ions U(VI) in solution was investigated. The efficiency of palygorskite coated with a layer of nano-ferum when creating nanoscale Fe⁰ in layers of soil sorption screens to protect groundwater from contamination was shown. The research review of the purification effectiveness of the real groundwater from compounds of U(VI) using the composite sorbents was investigated. The technological scheme of obtaining of sorbents.

Keywords: heavy metals, natural radionuclides, purification of natural waters, iron compounds, nanoscale iron, silicate composite materials.