

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Перлової Наталії Олександрівни «Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами»**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11- колоїдна хімія.

Дисертація Перлової Н.О. присвячена **актуальній темі** – вивченю процесів сорбції сполук урану з розбавлених водних розчинів, що представляє значний теоретичний і практичний інтерес. В Україні така проблематика є особливо важливою в зв'язку з тим, що підприємства урановидобувної та уранопереробної галузі є одними з найбільш значущих в її енергетичному комплексі і складають основу економічної незалежності країни. Однак діяльність таких підприємств обумовлює суттєве забруднення навколошнього середовища і, в тому числі, водного басейну в місцях видобутку та гідрометалургійної переробки уранових руд (уранові шахти в Кіровоградській області, гідрометалургійний завод в м. Жовті Води).

Основною технологічною операцією при переробці уранових руд в Україні є сірчанокислотне вилуговування уранових руд в автоклавах з наступною іонообмінною сорбцією аніонів уранілсульфату на синтетичних аніонітах (АМП чи його аналогах) методом сорбції з пульп. Відпрацьована пульпа нейтралізується вапняним молоком і відкачується до хвостосховищ. При цьому утворюється велика кількість токсичних урановмісних рідких відходів, що представляють суттєву екологічну загрозу і потребують очищення. Сорбційний метод є одним з найефективніших і найбільш економічно доцільних методів для селективного вилучення токсикантів з водних розчинів.

**Наукова новизна** роботи Перлової Н.О. ґрунтуюється на встановленні колоїдно-хімічних закономірностей сорбції урану (VI) на синтетичних іонітах: цирконій-кремнеземних, органо-неорганічних (сульфокатіоніт, модифікований цирконій гідрофосфатом) та волокнистих ФІБАН. Автором

визначено оптимальні умови сорбції урану (VI), з використанням дифузійних та кінетичних моделей проаналізовано кінетичні закономірності сорбційних процесів, проведено аналіз ізотерм сорбції та запропоновано можливий механізм сорбції урану (VI) на поверхні синтетичних іонітів.

**Практичне значення** одержаних Перловою Н.О. результатів: встановлено оптимальні умови сорбційного вилучення урану з розбавлених розчинів синтетичними іонітами. Результати практичного використання дисертаційних досліджень Перлової Н.О. представлені в Додатках та підтвердженні 2 патентами України на корисні моделі.

Дисертацію виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова МОН України під керівництвом доктора хімічних наук, професора В.Ф. Сазонової. Робота виконувалась згідно тематики досліджень кафедри у відповідності з планами МОН України.

Обсяг дисертації відповідає встановленим вимогам до кандидатських дисертацій : робота викладена на 164 сторінках, включаючи 43 таблиці, 33 рисунки та складається із вступу, анотації, 5 розділів, висновків та переліку літературних посилань (210 найменувань). Додатки містять порівняльну таблицю сорбційної здатності сорбентів різної природи по відношенню до сполук урану, список публікацій здобувача за темою дисертації, довідку про практичне використання дисертаційних досліджень Перлової Н.О. ТДВ „Інтерхім”, Акт впровадження результатів науково-дослідних та технологічних робіт на ПАТ „Гідросила” в м. Мелітополь та Акт про використання результатів дисертаційних досліджень Перлової Н.О. в навчальному процесі Одеського національного університету.

**Перший розділ** дисертаційної роботи Перлової Н.О. є аналізом існуючих на сьогодні літературних джерел (опрацьовано 139 статей, що надруковані здебільшого в міжнародних часописах та підсумовують найновіші досягнення за попередні 10 років). Автором розглянуто

класифікацію сорбентів за різними ознаками: полярністю, дисперсністю, походженням, наявністю пор, структурою, за знаком заряду обмінного іону, за константою дисоціації функціональних груп, за кількістю функціональних груп. Першовою Н.О. проведено узагальнення та аналіз літературних даних щодо сорбентів, які використовуються для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів. Проаналізовано літературні відомості щодо сорбційної ємності сорбентів, ступеня сорбції, природи сорбента, модифікування сорбентів та їх регенерації. Зроблено узагальнення щодо кінетичних моделей, що застосовуються для опису кінетики сорбції сполук урану, рівнянь для опису ізотерм сорбції та наведено приклади використання різних моделей ізотерм сорбції при вивчені рівноваги сорбції урану (VI). Проведено аналіз процесів, які відбуваються при взаємодії сполук урану з різними типами сорбентів та можливих механізмів взаємодії урану (VI) з функціональними групами сорбентів. Автором визначено об'єкти та предмет дослідження та сформульовано завдання дослідження.

**В другому розділі** дано характеристику сорбентів та наведено умови їх синтезу, а також описано методи вивчення сорбції-десорбції урану, проведення кінетичних експериментів. Автором обґрунтовано вибір умов проведення експерименту: концентрація сполук урану, pH, іонна сила, присутність інших іонів. Для характеристики сорбентів автор застосувала сучасні фізико-хімічні методи досліджень: визначення питомої поверхні за допомогою сорбції-десорбції азоту, визначення ізоелектричної точки та  $\xi$ -потенціалу методом мікроелектрофорезу, метод еталонної контактної порометрії, рентгенофлуоресцентний метод, ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопію, ГЧ-спектроскопію.

**У третьому розділі** наведено результати вивчення колоїдно-хімічних характеристик цирконій-кремнеземних та органо-неорганічних сорбентів. Визначено такі характеристики сорбентів як питома поверхня, розмір частинок сорбентів, діаметр пор, pH ізоелектричної точки.

Для цирконій-кремнеземних сорбентів автором проведено аналіз пористої структури зразків залежно від умов синтезу і подальшої гідротермальної та термічної обробки. Дослідження розміру та форми пор проведено за допомогою низькотемпературної сорбції-десорбції азоту та дано характеристику ізотерм сорбції згідно класифікації С. Брунауера, Д. Демінга, У. Демінга і Е. Теллера (БДДТ). Автор віднесла цирконій-кремнеземні сорбенти згідно класифікації IUPAC за петлею сорбційного гістерезису до сорбентів з щілиноподібними та пляшкоподібними порами.

Пориста структура органо-неорганічних іонітів досліджена автором методом еталонної контактної порометрії. На основі результатів трансмісійної електронної мікроскопії та ЯМР  $^{31}\text{P}$  проведено аналіз залежності хімічного складу органо-неорганічних сорбентів, розміру частинок гідрофосфату цирконію, утворення їх агрегатів та агломератів від умов модифікування полімерної матриці.

**Четвертий розділ** присвячений вивченю закономірностей сорбції урану на дослідженіх сорбентах і є найбільшим за обсягом.

Першовою Н.О. проведено сорбційне вилучення урану (VI) з карбонатних і сульфатних розчинів цирконій-кремнеземними сорбентами та проаналізовано вплив складу цих сорбентів на ступінь вилучення урану (VI). Отримані результати автор інтерпретує на основі порівняльного аналізу вмісту форм урану (VI) в розчинах та умов формування мезопористої структури сорбентів при збільшенні вмісту  $\text{ZrO}_2$ . Розрахунки проведено за допомогою програми MarvinView.

На основі отриманих залежностей сорбційних характеристик цирконій-кремнеземних та органо-неорганічних сорбентів по відношенню до урану від pH з розчинів різної природи автором описано імовірний механізм сорбції, що пов'язаний як з природою сорбента, так і з формами знаходження урану в розчині.

Отримано та узагальнено кінетичні характеристики сорбції урану (VI) з розчинів різної природи цирконій-кремнеземними сорбентами, органо-неорганічними сорбентами та волокнистими іонітах ФІБАН.

Рівновагу процесів сорбції автором вивчено на цирконій-кремнеземних, органо-неорганічних зразках та на волокнистих іонітах ФІБАН з сульфатних, карбонатних та хлоридних розчинів. Ізотерми сорбції представлено при різних початкових pH розчинів та різних температурах. На основі значень коефіцієнтів розподілу ( $K_D$ ) урану (VI) та максимальної сорбційної ємності ( $A^\infty$ ) сорбентів встановлено доцільність використання отриманих сорбентів з розчинів різної природи (карбонатні, сульфатні, нітратні, хлоридні). Обробку експериментальних ізотерм сорбції автором проведено за допомогою рівнянь Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха та Дубиніна-Радушкевича та проведено співвіднесення експериментальних ізотерм сорбції з теоретичними, розрахованими за допомогою вищевказаних моделей.

Першовою Н.О. розглянуто процеси десорбції урану з поверхні синтетичних іонітів та обґрунтовано залежність ступеня десорбції урану (VI) від природи десорбуючого агенту, що пов'язано з механізмом взаємодії сорбатів з поверхнею сорбентів. Встановлено можливість багаторазової регенерації органо-неорганічних іонітів зі збереженням високого ступеня сорбції урану до 97 %.

Автор приводить можливі механізми протікання процесів сорбції урану (VI) на поверхні синтетичних іонітів, використовуючи дані ІЧ-спектроскопії, наводить рівняння перебігу процесів сорбції на цирконій-кремнеземних сорбентах та на волокнистих іонітах ФІБАН.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження сорбції сполук урану (VI) з багатокомпонентних модельних розчинів. Показано, що сорбція урану (VI) при 5-разовому надлишку Fe (III) протікає набагато гірше на органо-неорганічних іонітах та дано інтерпретацію отриманих результатів на основі фізико-хімічних характеристик іонів  $UO_2^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ . Запропоновано

шляхи інтенсифікації процесу сорбційного вилучення урану з ферумвмісних хлоридних і нітратних розчинів за допомогою органо-неорганічних іонітів та волокнистого катіоніту ФІБАН К-1.

До роботи є наступні зауваження та побажання:

1. В першому розділі, що є оглядом літератури, на стор.28 стверджується, що максимальна сорбційна ємність наночастинок  $Fe^0$  відносно сполук урану (VI), яка складає 8173 мг/г, зумовлена малою витратою сорбента і високою концентрацією урану в розчині. Але тут очевидно треба говорити про сорбційно-відновний механізм взаємодії наночастинок  $Fe^0$  і урану (VI). Тим більше, що на стор. 45 автор уже зазначає про складний сорбційно-відновний механізм [29].
2. В другому розділі (таблиці 2.4 та 2.5) та четвертому розділі (табл. 4.22) при описі умов проведення сорбційно-десорбційних експериментів варто обґрунтувати вибір часу сорбції-десорбції. Так, час десорбції і сорбції в деяких випадках значно відрізняється: для органо-неорганічних сорбентів сорбція відбувається 0,3-170 год, а десорбція 15-160 хв, зразок КС-1 десорбція/сорбція 120/100 хв, а КС-3 - 60/160.
3. Чому для характеристики пористої структури для різних типів сорбентів використані різні методи: метод низькотемпературної сорбції-десорбції азоту для зразків  $Zr, Si-1$  та  $Zr, Si-9$ , а визначення пористої структури органо-неорганічних іонітів за допомогою еталонної контактної порометрії (стор. 63)?
4. При описі механізму сорбції слід звернути увагу, що для сполук урану характерним є невеликі величини добутку розчинності. Крива 3 (а, б) на рис. 4.13 має як для ізотерм сорбції незвичний вигляд і, скоріше за все, свідчить про осадження сполук урану в процесі експерименту, а не про їх сорбцію.
5. При розгляді механізму процесів сорбції (стор.115). не варто стверджувати категорично про те, що відповідність ізотерм сорбції тому

чи іншому рівнянню (Ленгмюра чи Радушкевича) однозначно свідчить про той чи інший механізм процесу сорбції. Остаточним підтвердженням того чи іншого механізму з утворенням тих чи інших поверхневих комплексів можуть бути тільки прямі методи (спектральні та ін.).

6. Автор описує механізм протікання процесів сорбції для цирконій-кремнеземних сорбентів в розділі 4.1.3, в той час як механізм протікання процесів сорбції для органо-неорганічних сорбентів та волокнистих іонітів ФІБАН наводиться в тексті дисертації в іншому розділі 4.5, тому варто було б зв'язати цей текст.
7. Порівняльна таблиця 4.24, що характеризує відомі з літератури та досліджені автором властивості сорбентів потребує більш обережної інтерпретації. У випадку розчинів урану не можна порівнювати сорбційні характеристики, що були отримані при різних pH і при наявності різних за природою та концентрацією лігандів в розчині. Так, у сульфатному середовищі при низьких pH уран присутній в аніонних формах, в той час як при нейтральних pH в хлоридному середовищі переважають катіонні форми. В таблиці було б бажано також навести результати по селективності сорбентів, щоб виключити можливість подвійної трактовки наведених даних.
8. Робота оформлена акуратно, проте присутні і деякі невдалі вислови та формулювання, наприклад, „раціональні умови”, „раціональна витрата сорбента”, „метод заснований на...”, „імітували шахтні води”.

Таким чином, проведена здобувачем робота щодо встановлення колоїдно-хімічних закономірностей сорбції сполук урану (VI) синтетичними іонітами: цирконій-кремнеземними, органо-неорганічними та органічними свідчить про одержання Перловою Н.О. нових цікавих і важливих результатів у галузі колоїдної хімії. Результати опубліковано в провідних вітчизняних та закордонних фахових виданнях. Основні результати роботи були викладені та обговорені на міжнародних та вітчизняних конференціях з

актуальних проблем хімії, сорбції, хімії поверхні та наноматеріалів. За результатами дисертаційної роботи надруковано 21 наукова праця: 8 статей, 11 тез доповідей на наукових конференціях, 2 патенти України на корисну модель.

Враховуючи вищеприведене, вважаю, що дисертаційна робота «Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонітами» є завершеною науковою роботою, що включає комплексний науково-методологічний підхід до постановки і проведення досліджень та узагальнення отриманих результатів, які не викликають сумнівів. За об'ємом, змістом та науковим рівнем представлена робота повністю відповідає вимогам 9, 11 та 13 „Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 щодо до кандидатських дисертацій, а її автор Перлова Наталія Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 - колоїдна хімія.

Офіційний опонент:

Ст.н.сп. відділу екологічної хімії  
Інституту сорбції та проблем  
ендоекології НАН України, к.х.н.  
15 вересня 2017 р.

I.A. Ковальчук

Підпис ст.н.сп., к.х.н. Ковальчук І.А. засвідчує.

В.о. вченого секретаря ІСПЕ НАН України, к.х.н.

С.І. Левицька

