

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**



ЖДАНЮК НАТАЛІЯ ВАСИЛІВНА

УДК 504.064.47+ 621.039.7+ 61.081.2

**РОЗРОБКА СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ГЛИН ДЛЯ ЗАХИСТУ
ВОД ВІД НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
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 імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Филипчук Віктор Леонідович, Національний університет водного
господарства та природокористування,
завідувач кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності

доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Іванюта Сергій Петрович, Національний інститут стратегічних
досліджень, заступник завідувача відділу енергетичної та
техногенної безпеки

Захист відбудеться «5» липня 2019 р. о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті України за адресою: 03058, м. Київ, проспект Космонавта Комарова, 1, корпус 12, аудиторія 211.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: 03058, м. Київ, проспект Космонавта Комарова, 1 і на сайті: www.nau.edu.ua.

Автореферат розісланий «4» червня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.062.09
к.т.н., доцент



Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

ВСТУП

Актуальність теми. Видобування та переробка уранових руд супроводжується накопиченням токсичних відходів. Значну екологічну небезпеку становлять сховища рідких та шламоподібних відходів гідрометалургійної переробки уранових руд. На сьогоднішній день в Україні хвостосховища такого типу займають сотні гектарів родючих земель, а загальна кількість накопичених уранових відходів складає близько 100 млн. т з сумарною активністю $5,2 \times 10^{15}$ Бк. Вони є джерелом забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод в результаті міграції радіонуклідів, що призводить до негативного впливу не тільки на довкілля, а й на здоров'я людини.

Також, одним із важливих екологічних завдань є попередження скиду промислових стічних вод приладобудівних та гальванічних виробництв, що містять іони важких металів в концентраціях вищих, за гранично допустимі. Такі важкі метали як хром та кобальт відносяться до II класу небезпеки, негативно впливають на живі організми, оскільки проявляють високі токсичні властивості. Тому видобування та переробка уранових руд, виробничі цикли приладобудівних та гальванічних виробництв потребують постійного моніторингу, а також розробки ефективних технологій вилучення токсикантів.

Для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ, особливо їх слідових кількостей, найперспективними є сорбційні методи. Саме тому розробка ефективних і безпечних сорбентів з високою селективністю забезпечить раціональне використання природних ресурсів, додержання екологічних нормативів. Таким вимогам відповідають матеріали на основі глинистих мінералів, які характеризуються відносною дешевизною, екологічністю та загальною доступністю цієї сировини.

Глинисті мінерали, завдяки значній дисперсності часточок та наявності великої кількості сорбційних центрів на їх поверхні, проявляють добрі адсорбційні властивості, а також здатність до катіонного обміну. При цьому найвищі сорбційні властивості мають мінерали монтморилітової та палигорськітової груп, великі поклади яких розвідані та розробляються в Україні. Однак, сорбенти на основі глин практично не здатні до видалення забруднювачів, що присутні у водах у вигляді аніонів, які в ряді випадків є найбільш небезпечними (комплекси урану, хрому, тощо).

З метою підвищення сорбційної здатності глинистих мінералів перспективним є модифікування їх поверхні нанорозмірним нуль-валентним залізом (Fe^0). Цей матеріал широко використовується для очищення водних розчинів від неорганічних поллютантів завдяки своїм фізико-хімічним властивостям. Наночастинки Fe^0 мають велику площу поверхні, що забезпечує високі сорбційні властивості. Також, однією з найважливіших характеристик нанорозмірного нуль-валентного заліза є його здатність проявляти відновні властивості. Таким чином, забруднюючі речовини перетворюються на менш шкідливі, за рахунок відновлення Cr (VI) до Cr (III), U(VI) до U(IV) і утворення нерозчинних або менш шкідливих сполук.

Суттєвим недоліком при використанні нанорозмірного нуль-валентного заліза у процесах очищення вод є його схильність до окиснення та агрегації, що зменшує його активність та ефективність при практичному застосуванні. Проте, нанесення часточок нанорозмірного заліза на поверхню твердих матеріалів може уповільнити процеси його окиснення і запобігти його агрегації.

В якості таких матеріалів економічно доцільно використовувати природні глини, які мають розвинену поверхню. Композити такого типу будуть характеризуватися хімічною активністю по відношенню як до катіонів, так і до аніонів важких металів та радіонуклідів за рахунок одночасної дії сорбційного та відновно-сорбційного механізму вилучення токсикантів: хрому, кобальту, урану тощо. Одержані сорбційні матеріали можуть використовуватися як при очищенні стічних вод, так і безпосередньо для очищення підземних вод в місцях біля джерел забруднення, наприклад, біля хвостосховищ переробки уранових руд в якості завантаження проникних реакційних бар'єрів.

У зв'язку з цим, удосконалення наявних, створення нових, екологічно безпечних технологічних процесів, що забезпечують додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля, є актуальним науково-практичним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за темами: «Розробка високоселективних сорбуючих керамічних матеріалів для захисту водного басейну від забруднення важкими металами та природними радіонуклідами» (№ Д/Р 0110U002329, 2010 – 2011 рр.); «Золь-гель синтез наноматеріалів на основі шаруватих силікатів для вилучення токсикантів з водних середовищ» (№ Д/Р 0112U000649, 2012 – 2013 рр.); «Одержання високоселективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення» (№ Д/Р 0115U002325, 2015-2016 рр.); «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (№ Д/Р 0117U000262, 2017-2019 рр.); спільних міжнародних партнерських проектів між Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Агентством з захисту навколишнього середовища США «Regional evaluation of mining-related metals contamination, risks, and innovative remediation technologies in Ukraine and Georgia» (2007 – 2010 рр.) та «Development of innovative environmental technology for remediation of contaminated groundwater in Ukraine» (2011 – 2013 рр.).

Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня очищення водних середовищ від вилучення іонів хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) з використанням сорбентів на основі модифікованих глинистих мінералів.

Основні задачі дослідження:

- розробити сорбенти на основі модифікованих глин з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза для очищення вод від іонів важких металів та радіонуклідів та дослідити їх ефективність щодо сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI);

- визначити оптимальний вміст Fe^0 та ступінь органомодифікації поверхні глинистих мінералів з метою отримання ефективних сорбентів для видалення сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) з водних середовищ;

- оцінити стабільність отриманих залізовмісних композитів на основі органомодифікованих силікатів;

- дослідити реологічні властивості суспензій залізовмісних композитів на основі глинистого мінералу монтморилоніту з метою їх використання у проникних реакційних бар'єрах;

- розробити технологічні схеми очищення підземних вод та одержання високоефективних залізовмісних композиційних сорбентів на основі монтморилонітових та палигорськітових глин для застосування їх при очищенні вод від забруднення сполуками важких металів та радіонуклідів;

- визначити шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів.

Об'єкт дослідження – процеси очищення виробничих та підземних вод від сполук важких металів та радіонуклідів.

Предмет дослідження – параметри очищення вод, забруднених іонами важких металів та радіонуклідами, з використанням залізовмісних композиційних матеріалів.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз для визначення мономінеральності зразків природних і модифікованих глин та їх структурних характеристик; методи скануючої і просвічувальної мікроскопії для встановлення будови та розмірів наночастинок синтезованих зразків; метод ІЧ-спектроскопії для вивчення процесів органофілізації вихідних глин; термогравіметричний аналіз для визначення температурних показників фазових та структурних переходів; реологічний метод для дослідження структурно-механічних характеристик зразків; спектрофотометричний метод для визначення концентрацій Cr(VI), Co(II) та U(VI) у водних розчинах.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації розв'язується актуальна науково-прикладна проблема розробки сорбентів для вилучення з водних середовищ іонів важких металів та радіонуклідів з метою зменшення шкідливого впливу неорганічних токсикантів на довкілля і життєдіяльність людини. Наукову новизну визначають такі теоретичні та експериментальні результати досліджень:

уперше:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість застосування сорбційних матеріалів на основі органомодифікованих монтморилонітових та палигорськітових глин з нанесеним шаром Fe^0 для очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI);

- на основі аналізу фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного Fe^0 композиту з водним середовищем, обґрунтовано механізм сорбційного та сорбційно-відновлювального вилучення іонів важких металів та природних радіонуклідів;

- вивчено умови модифікування глинистих мінералів катіонними Fe^0 та ПАР з метою отримання залізовмісних сорбентів для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів: ступінь органофілізації поверхні глинистих мінералів досягається при співвідношенні кількості ПАР до катіонообмінної ємності мінералу рівному одиниці, а вміст Fe^0 близько 10%;

удосконалено технологію отримання стабільних залізовмісних композитів за рахунок нанесення Fe^0 на органомодифіковану поверхню силікатних матеріалів;

подальшого розвитку набуло уявлення про сорбційне вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ модифікованими глинистими мінералами.

Практичне значення одержаних результатів. Доведена можливість очищення забруднених виробничих вод отриманими сорбентами від іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI) до рівнів ГДК. Проведена дослідна перевірка вилучення іонів U(VI) із реальних підземних вод, відібраних в районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води) та встановлено, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень ГДК.

Досліджено та обґрунтовано, що одержані сорбенти можуть бути використані як у якості порошкоподібних матеріалів, так і у вигляді дисперсій для створення проникних бар'єрів у ґрунті. Розроблено технологічні схеми очищення підземних вод та одержання високоефективних залізовмісних сорбентів на основі монтморилонітових та палигорськітових глин, модифікованих ГДТМА, для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом самостійно проведено підбір та аналіз літератури, одержано експериментальні дані, виконано їх обробку та формулювання висновків. Постановка задачі досліджень та обговорення результатів проводилися спільно з науковим керівником, чл.-кор. НАН України, проф., д.х.н. Б.Ю. Корніловичем. Обговорення експериментальних даних та проведення сорбційних експериментів з вилучення U(VI) проведено спільно з с.н.с., к.х.н. І.А. Ковальчук (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України). Рентгенофазовий аналіз вихідних мінералів та сорбентів на їх основі було здійснено в співпраці з к.ф.-м.н. Б.С. Хоменком (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України).

Апробація результатів дисертації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на наукових конференціях: II Міжнародній конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології» (м. Львів, Україна, 2011); 14, 16 Міжнародних науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2011; 2013); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (м. Київ, Україна, 2015); III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2015); VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016); 6th International youth science forum «Litteris et artibus» (Lviv, Ukraine, 2016); Fundamental, applied and industrial aspects: proceedings of the IV International Scientific and Technical (Kyiv, Ukraine, 2016); 9th International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (Kyiv, Ukraine, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Chemical Technology and Engineering» (м. Львів, Україна, 2017); The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2017) (Chernivtsi, Ukraine, 2017), The international research and practical conference «The development of nature sciences: problems and solutions», (Brno, Czech Republic, 2018), XVI Polish — Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, (Lublin, Poland, 2018), VI International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018), (Київ, Україна, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, у тому числі 10 статей, з яких 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 7 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття у інших виданнях України, 15 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, огляду літературних джерел (розділ 1), методичної частини (розділ 2), експериментальної частини (розділи 3-5), а також висновків та переліку літературних джерел. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 187 сторінках друкованого тексту, що містить 15 таблиць, 66 рисунків, бібліографію із 270 посилань та два додатки.

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 аналітичний огляд наукової літератури. Проаналізовано джерела та форми знаходження радіонуклідів та іонів важких металів у підземних водах і методи їх очищення.

У роботах вітчизняних вчених Овчаренка Ф.Д., Тарасевича Ю.І., Круглицького М.М., Ничипоренка С.П. всебічно охарактеризовані структурні та фізико-хімічні властивості глин різних типів із родовищ України та обґрунтовано доцільність їх широкого використання з метою захисту навколишнього середовища. При цьому визначено, що найкращі сорбційні властивості притаманні монтморилонітовим та палигорськитовим глинам, що мають розвинену питому поверхню часточок і найбільшу кількість сорбційних центрів на одиницю поверхні.

Аналіз робіт Кульського Л.А., Пилипенка А.Т., Когановського О.М. та інших показав, що досягнення значних ступенів очищення вод можливе лише при використанні ефективних сорбентів, сорбційні центри яких є високо селективними по відношенню до цільових забруднювачів, що підлягають вилученню. Для підвищення селективності сорбційних матеріалів широко застосовують різноманітні методи модифікування їх поверхні. Стосовно важких металів та радіонуклідів, то одними із найбільш ефективних речовин для модифікування є сполуки феруму. Особливу увагу приділено критичному аналізу розробок економічно обґрунтованих технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами з використанням сорбентів на основі природних силікатів з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза.

На основі вивчення літературних джерел обґрунтовано доцільність всебічного вивчення особливостей одержання та використання залізовмісних сорбентів на основі модифікованих монтморилоніту та палигорськиту для очищення вод від іонів важких металів та радіонуклідів.

У другому розділі визначено об'єкти дослідження та описано методики синтезу композитів на основі природних глинистих мінералів, а також відображено методи досліджень, що були використані при визначенні фізико-хімічних, структурно-механічних та сорбційних характеристик синтезованих матеріалів.

Для досліджень були обрані монтморилоніт та палигорськит Черкаського родовища (Україна). Використання даних мінералів обумовлене тим, що для них характерні найвищі сорбційні властивості серед глинистих мінералів. Монтморилоніт відноситься до шаруватих силікатів. Загальна формула – $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$. Хімічний склад мінералу: SiO_2 – 51,9 %, Al_2O_3 – 17,10 %, Fe_2O_3 – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na_2O , K_2O і CaO до 2 % і H_2O – 8,78 %. Палигорськит – представник шарувато-стрічкових силікатів. Загальна формула – $(Mg_{2,5}Al_2 [Si_8O_{20}(OH)_2] \cdot 8H_2O$. Хімічний склад мінералу: SiO_2 – 55,03 %; MgO – 10,49 %; Al_2O_3 – 10,24 %; Fe_2O_3 – 3,53 %; K_2O – 0,47 %; H_2O – 19,86 %.

Природні монтморилоніт і палигорськит очищали седиментаційним методом, переводили у Na–форму, які потім використовували для синтезу органоглин. Для модифікування поверхні монтморилоніту та палигорськиту застосовували катіонні ПАР – солі чотиризаміщеного амонію з різною довжиною алкільного ланцюга:

гексадецилтриметиламоній бромід, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ (ГДТМА); алкілбензилдиметиламоній хлорид, $(C_6H_5)N(CH_3)_2(C_{14}H_{29})Cl$; додецилтриметиламоній бромід, $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3Br$; тетраметиламоній хлорид, $N(CH_3)_4Cl$. Залежно від ступеня модифікації поверхні силікату до катіонообмінної ємності (ПАР/КОЄ) було отримано композити з різними характеристиками поверхні сорбенту від гідрофільної до гідрофобної.

Одержання зразків нанорозмірного нуль-валентного заліза проводили шляхом відновлення Fe^{2+} з розчину $FeSO_4$ натрій борогідридом ($NaBH_4$). Для одержання глинистих сорбентів з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза проводили відновлення Fe^{2+} з відповідних водних суспензій.

Фазовий склад композиційних матеріалів визначали із використанням дифрактометра ДРОН-ЗМ. ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків проводили на Фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer). Структуру і розмір частинок досліджували за допомогою електронної мікроскопії та електронної дифракції за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-У з цифровою системою виводу зображення САІ-01А та скануючого електронного мікроскопу ПЕМ-106І.

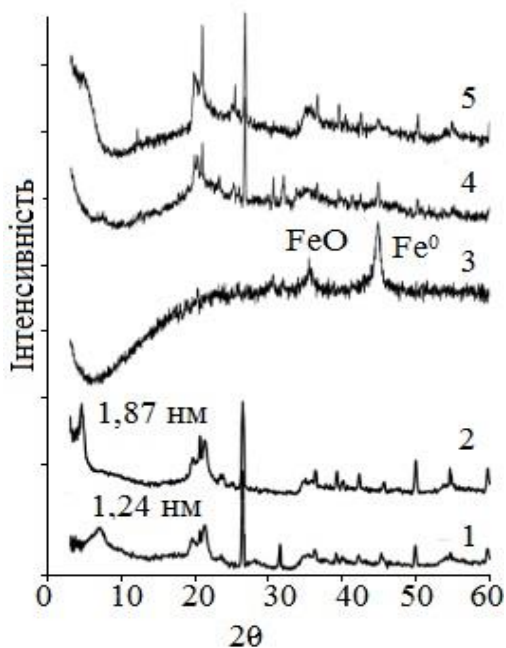
Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 системи «Паулік-Паулік-Ердей». Реологічні властивості дисперсій на основі монтморилоніту вивчали з допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2». Рівноважну концентрацію іонів $Cr(VI)$, $Co(II)$ та $U(VI)$ у розчині визначали спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV.

Третій розділ присвячений дослідженням процесів очищення вод з використанням сорбенту на основі органомонтморилоніту з нанесеним шаром Fe^0 від іонів $Cr(VI)$, $Co(II)$ та $U(VI)$. В якості вихідних зразків були взяті монтморилоніт (ММТ) та органофілізований монтморилоніт з використанням ГДТМА (ОММТ). Для вивчення

впливу твердої поверхні на формування на ній частинок Fe^0 було одержано зразки монтморилоніту та органомонтморилоніту з нанесеними на поверхню шарами нуль-валентного заліза (зразки Fe^0 -ММТ та Fe^0 -ОММТ відповідно), а також зразки чистого дисперсного нуль-валентного заліза (зразок Fe^0).

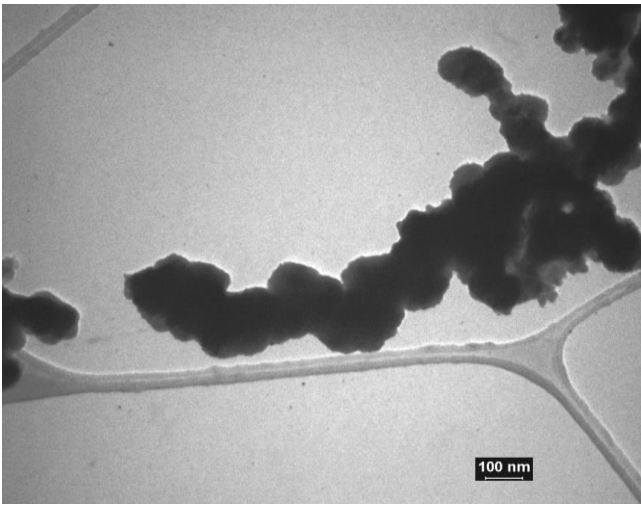
Дифрактограми одержаних модифікованих глин однозначно свідчать про міцну фіксацію частинок Fe^0 на поверхні глинистих мінералів. Так, на дифрактограмі зразка Fe^0 -ОММТ (крива 5, рис. 1) спостерігаємо чіткі рефлекси при $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$ ($0,202$ та $0,252$ нм відповідно), що належать кристалічним фазам нуль-валентного заліза (α - Fe) та оксиду заліза (FeO).

Порівняння результатів досліджень трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) синтезованого Fe^0 та залізовмісних композитів свідчать про суттєву відмінність в дисперсній структурі. Розмір частинок заліза, одержаних з розчинів $FeSO_4$, знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів, які поєднані в безперервну просторову сітку (рис. 2, а). Нанорозмірне нуль-валентне залізо, осаджене в дисперсіях ОММТ, має розміри 20-80 нм (рис. 2, б).

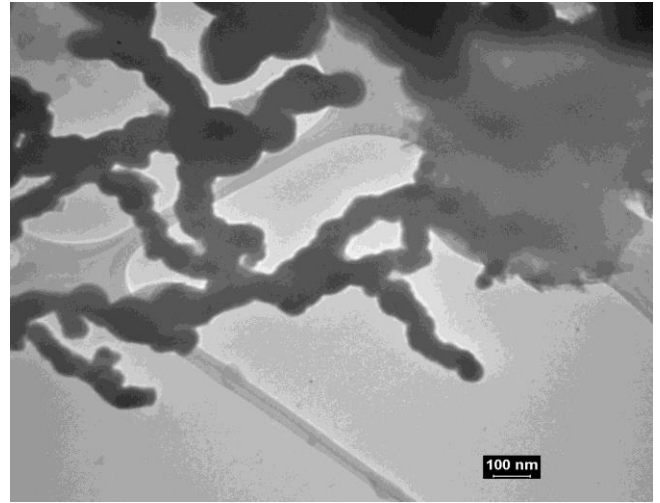


1 – ММТ; 2 – ОММТ; 3 – Fe^0 ,
4 – Fe^0 -ММТ; 5 – Fe^0 -ОММТ

Рисунок 1 – Дифрактограми сорбентів



а)

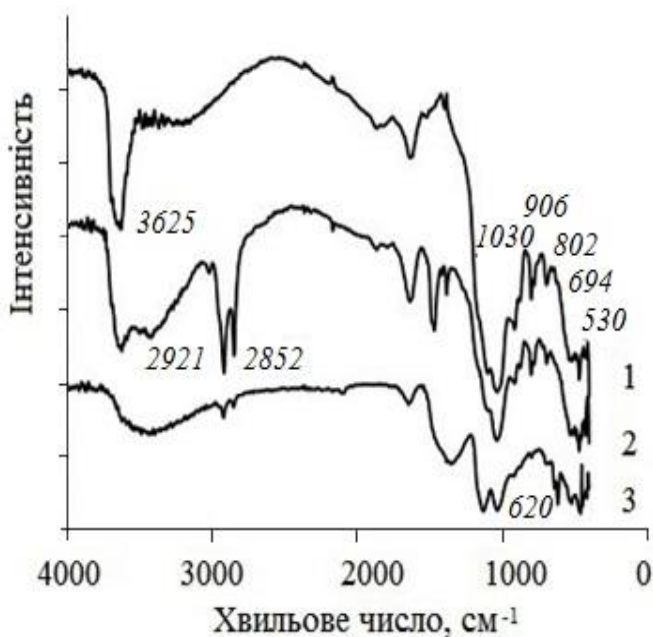


б)

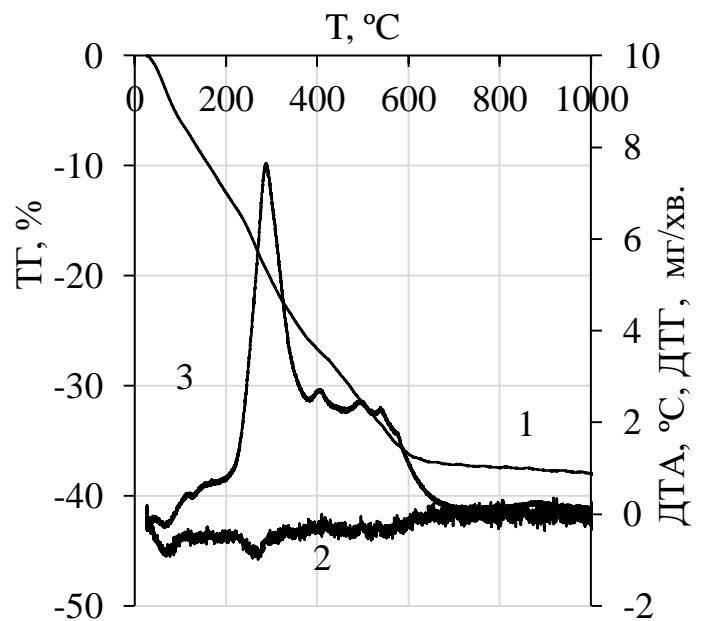
Рисунок 2 – ТЕМ-зображення зразків Fe⁰ (а) та Fe⁰-ОММТ (б)

За результатами ІЧ досліджень зразка Fe⁰-ОММТ (крива 3, рис. 3) окрім основних характеристичних смуг монтморилоніту з'являються нові смуги при 2921 см⁻¹ і 2852 см⁻¹, які відповідають групам (- СН₂ -) алкільних ланцюгів молекул ГМДМА, що сорбуються на поверхні частинок.

На рис. 4 приведено результати термічного аналізу зразка Fe⁰-ОММТ. В інтервалі температур 70-120 °С спостерігається незначний ендоефект, що відповідає втраті адсорбційної води. В області температур 235 – 370 °С присутній екзоефект, що відповідає горінню ПАР. У температурному інтервалі 370 – 600 °С спостерігаються ряд екзоефектів, що відповідають процесам окиснення заліза та супроводжуються формуванням на його поверхні багатошарової окалини, яка складається з декількох оксидів феруму: Fe_xO (вюстит, x=0,836...0,954), Fe₃O₄ (магнетит), Fe₂O₃ (гематит, маггеміт). При температурі вище 600 °С втрати маси практично не відбувається.



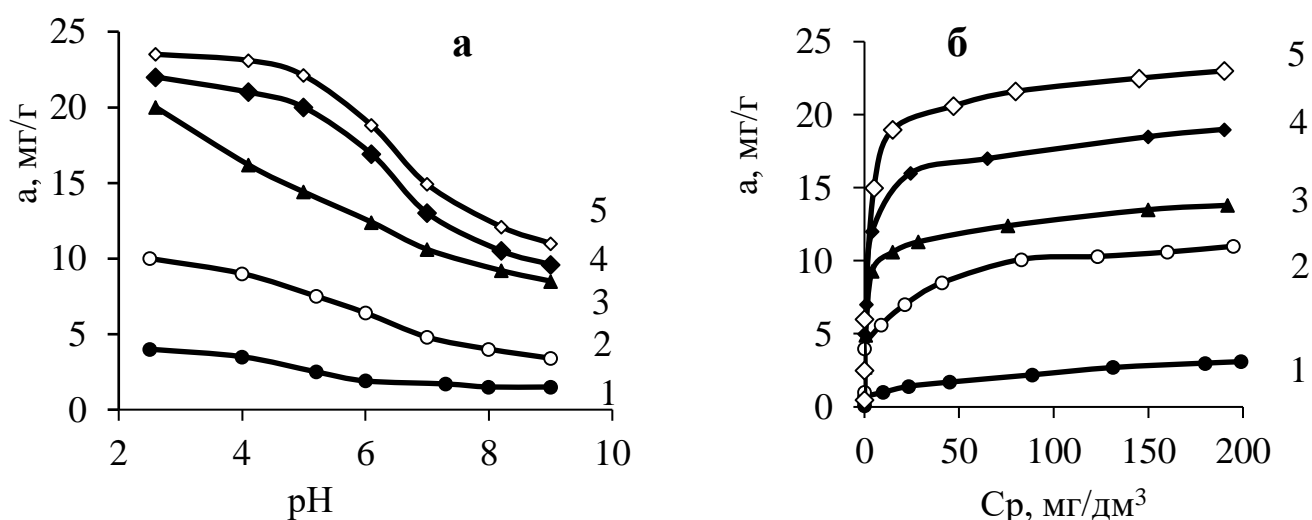
1 – ММТ; 2 – ОММТ; 3 – Fe⁰-ММТ
Рисунок 3 – ІЧ-спектри сорбентів



Криві: ТГ – 1; ДТГ – 2, ДТА – 3
Рисунок 4 – Термограми зразка Fe⁰-ОММТ

Результати досліджень залежності сорбції іонів Cr(VI) залізозмісним композитом на основі органомонтморилоніту від кислотності середовища підтверджують її значний вплив. При вихідній концентрації Cr(VI) 50 мг/дм³, величина максимальної адсорбції іонів хрому при рН 3,0 суттєво більша, ніж при рН 6,0 і складає 19 мг/г (рис. 5, а).

Максимальне значення сорбції одержане для композиту Fe⁰-ОММТ складає 23 мг/г, що значно перевищує таке для вихідного монтморилоніту (2 мг/г) (рис. 5, б). Видалення залізозмісним композитом всіх форм Cr(VI) з водних розчинів може відбуватися за двома паралельними механізмами: сорбційним та відновлювальним. За першим, аніонні форми хрому сорбуються активними центрами гідроксидної плівки, що утворюється на поверхні Fe⁰ внаслідок їх часткового окиснення. За другим, Cr(VI) відновлюється нанодисперсним нуль-валентним залізом до Cr(III).



1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ММТ, 5 – Fe⁰-ОММТ

Рисунок 5 – Сорбційні характеристики матеріалів: залежність адсорбції Cr(VI) від рН середовища (а), ізотерми сорбції Cr(VI) при рН=6 (б)

Підвищення активності композиційного зразка Fe⁰-ОММТ порівняно з Fe⁰-ММТ та Fe⁰ пояснюється більшою дисперсністю частинок нанорозмірного нуль-валентного заліза, що формуються на гідрофобній поверхні органомонтморилоніту, порівняно з такими на гідрофільній поверхні частинок вихідного монтморилоніту або у розчині.

Дослідження впливу рН на процеси сорбції іонів Co²⁺ композиційними сорбентами, як і вихідним монтморилонітом, показують, що величина сорбції катіонів зростає при підвищенні рН до 4,0 та практично не змінюється в нейтральному і слабколужному середовищі. Ізотерми сорбції Co(II) підтверджують, що максимальне значення вилучення Co²⁺ спостерігається для композиційного сорбенту Fe⁰-ОММТ (55 мг/г), що вище у порівнянні з іншими зразками. Вилучення іонів Co²⁺ на поверхні частинок заліза відбувається за сорбційним механізмом.

Ефективність вилучення U(VI) зберігається в достатньо широкому діапазоні рН водного середовища для сорбентів на основі ММТ. При цьому значення величин сорбції для залізозмісних зразків Fe⁰, Fe⁰-ММТ і Fe⁰-ОММТ в значно меншій ступені залежить від рН середовища, ніж для зразків вихідного мінералу (рис. 6, а). Це є додатковим доказом суттєвої участі активних центрів на поверхні мінералу в процесах видалення урану модифікованими зразками. Ізотерми сорбції іонів U(VI) на досліджених сорбентах свідчать, що максимальні значення, одержані для зразка Fe⁰-ОММТ (78 мг/г), (рис. 6, б).

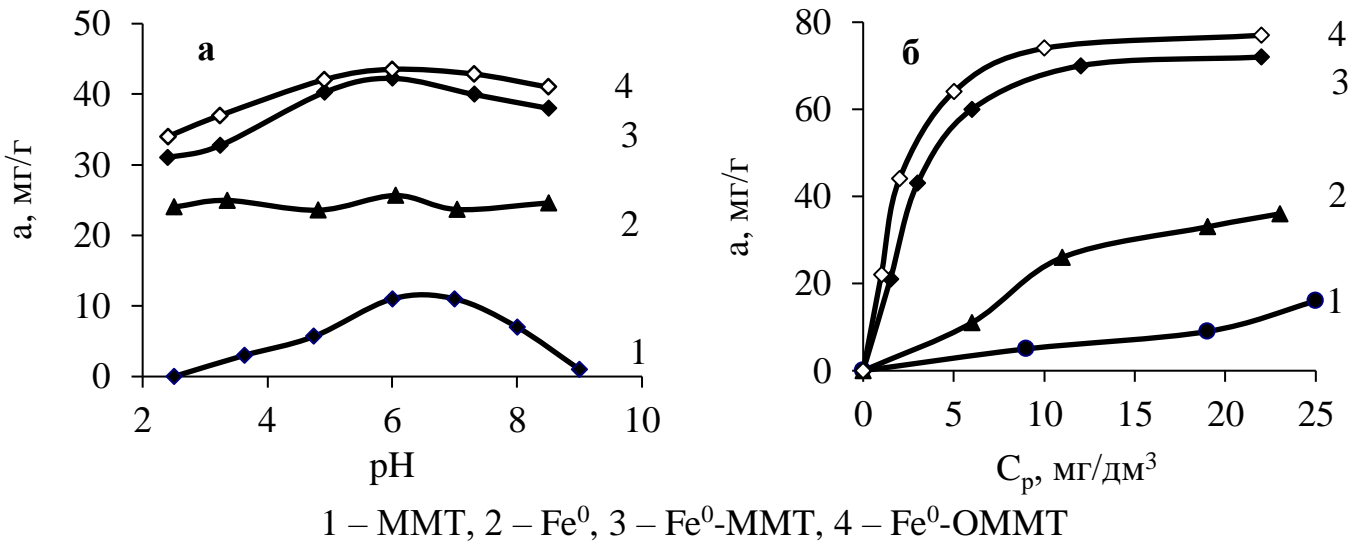


Рисунок 6 – Сорбційні характеристики матеріалів: залежність адсорбції U(VI) від рН середовища (а), ізотерми сорбції U(VI) при рН=6 (б)

Механізм сорбції іонів урану (VI) нанорозмірним нуль-валентним залізом може відбуватися шляхом відновлення U(VI) до U(IV) з окисненням Fe⁰ до Fe²⁺ або Fe³⁺. При цьому можливе утворення практично нерозчинних сполук чотирьохвалентного урану типу уранініту та ін., з наступним осадженням на поверхні частинок Fe⁰.

Четвертий розділ присвячений дослідженням процесів очищення вод з використанням сорбенту на основі органопалигорськіту з нанесеним шаром Fe⁰ від іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI). В якості вихідних зразків були взяті палигорськіт (ПГ) та органофілізований за допомогою ГДТМА палигорськіт (ОПГ). Для вивчення впливу твердої поверхні на формування на ній частинок Fe⁰ було одержано зразки палигорськіту та органопалигорськіту з нанесеними на поверхню шарами нуль-валентного заліза (зразки Fe⁰-ПГ та Fe⁰-ОПГ відповідно), а також зразки чистого дисперсного нуль-валентного заліза (зразок Fe⁰).

Результати РФА зразка Fe⁰-ОПГ підтверджують присутність у складі композиційного сорбента кристалічних фаз Fe⁰ (α -Fe) та оксиду заліза (FeO).

Порівняння результатів ТЕМ досліджень свідчить, що для зразка Fe⁰-ОПГ характерне утворення більш дисперсних часточок заліза у порівнянні із зразком Fe⁰-ПГ, що можна пояснити наявністю в системі катіонної ПАР (Рис. 7).

Величина адсорбції Cr(VI) синтезованими сорбентами суттєво залежить від рН середовища. З підвищенням рН сорбція іонів Cr(VI) отриманими композитами та вихідними зразками зменшується. Проте вплив рН на величину сорбції хрому(VI) зразком Fe⁰-ОПГ, менший ніж для Fe⁰. Максимальні значення адсорбції Cr(VI) одержані для композиційного сорбенту Fe⁰-ОПГ дорівнюють 18 мг/г. При очищенні підземних вод та створенні анаеробних умов, найбільш ймовірним буде складний сорбційно-відновлювальний механізм цього процесу.

Результати дослідження впливу рН на процеси сорбції іонів Co²⁺ синтезованими залізовмісними сорбентами, як і вихідним палигорськітом, показали, що величина сорбції зростає при підвищенні рН до 4,0 та практично не змінюється в нейтральному та слаболужному середовищах.

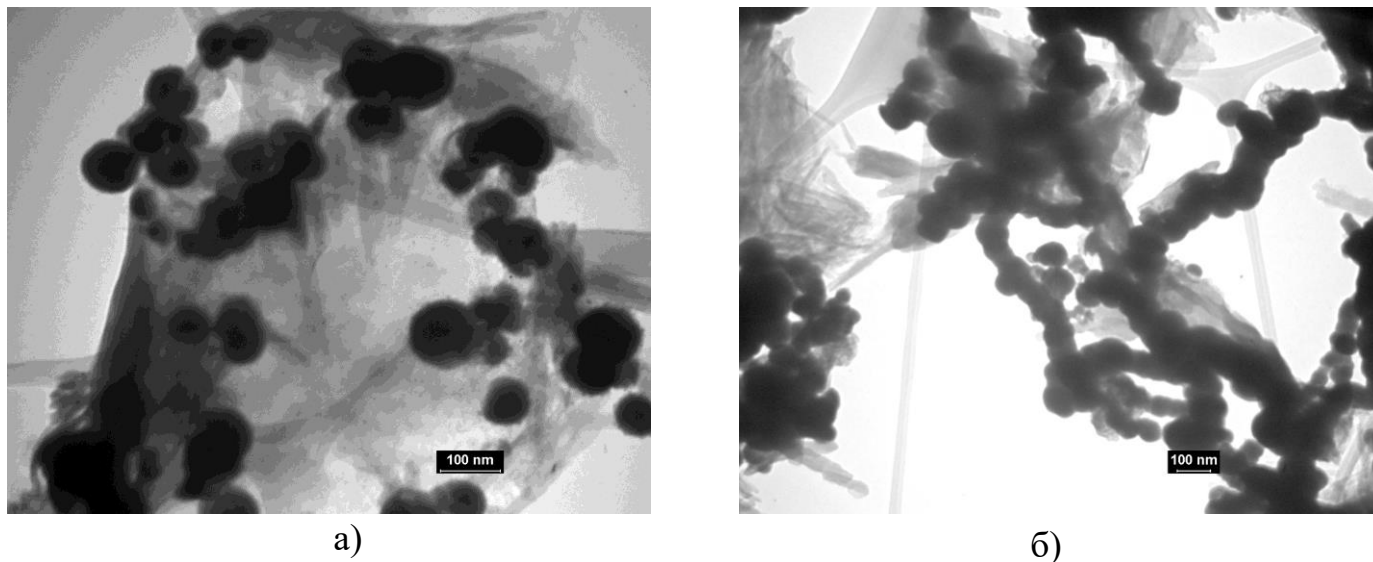
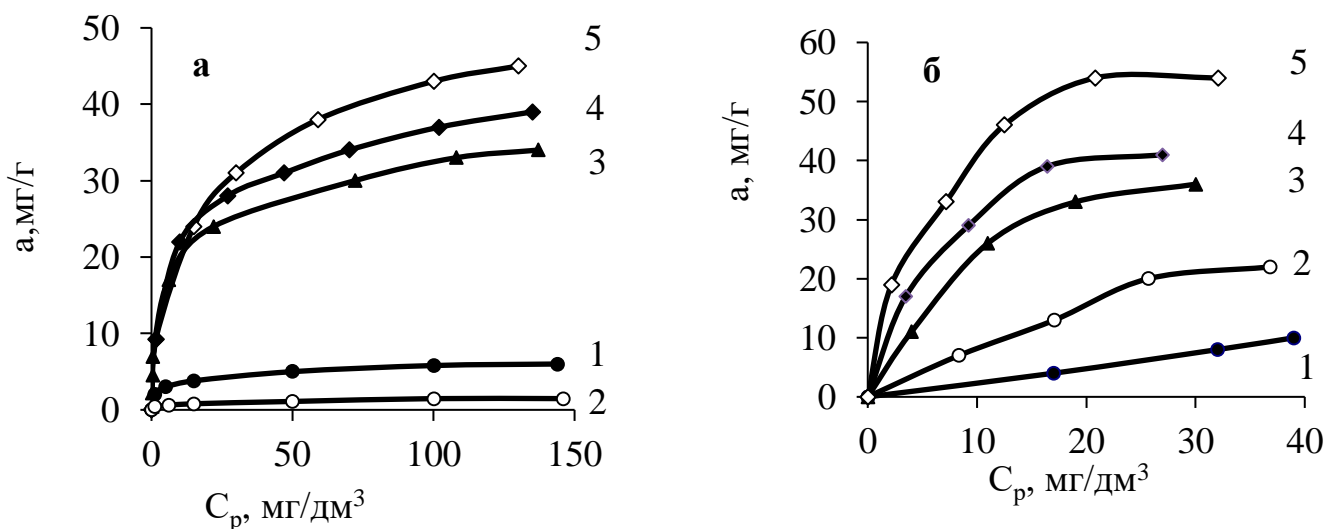


Рисунок 7 –ТЕМ-зображення залізовмісних зразків Fe^0 -ПГ (а) та Fe^0 -ОПГ (б)

Максимальні значення сорбції Co^{2+} одержані для зразка Fe^0 -ОПГ (45 мг/г) (рис. 8, а). Вилучення іонів Co(II) залізовмісним композитом відбувається за сорбційним механізмом.

Ізотерми сорбції іонів урану (VI) на досліджених сорбентах, які одержані при $\text{pH} = 6$, свідчать про те, що максимальне значення одержане для зразка Fe^0 -ОПГ (54 мг/г) (рис. 8, б). Дослідження залежності величин сорбції U(VI) від pH підтверджують, що на характер видалення іону впливають як активні центри поверхні силікату, так і відновна здатність нуль-валентного заліза. Вилучення іонів урану з водних середовищ залізовмісними композитами відбувається за сорбційно-відновним механізмом.



1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 8 – Ізотерми сорбції Co(II) (а) та U(VI) (б) сорбентами при $\text{pH}=6$

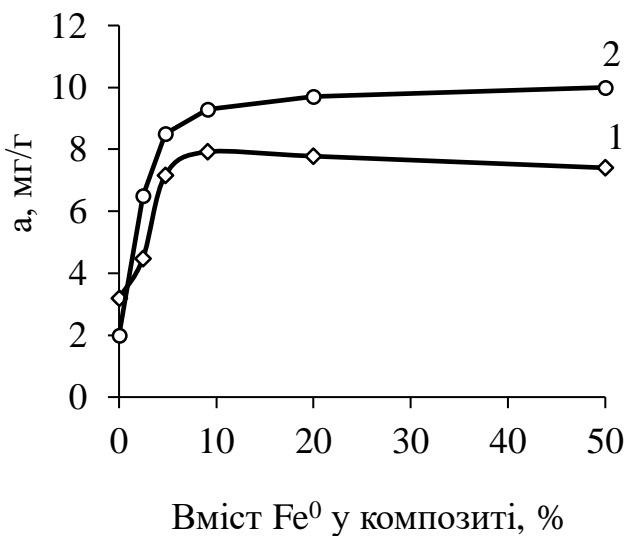
У п'ятому розділі досліджено технологічні властивості залізовмісних матеріалів на монтморилонітових та палигорськітових глин та напрями їх застосування для ефективного захисту вод від сполук важких металів і радіонуклідів.

Ефективність вилучення іонів металів із водних середовищ отриманими сорбентами суттєво залежить від масового співвідношення Fe^0 : мінерал. Так, для залізовмісних зразків на основі органопалигорскіту при підвищенні вмісту заліза до 10% сорбційна здатність зразків зростає, проте додавання більшої кількості заліза не призводить до зростання сорбційних характеристик одержаних зразків щодо іонів $U(VI)$ та $Co(II)$ (рис. 9).

Аналіз результатів проведених досліджень підтвердив, що модифікація поверхні глинистих мінералів з метою отримання органоглин з високими сорбційними властивостями по відношенню до аніонів важких металів та здатності змінювати поверхню мінералу з гідрофільної на гідрофобну найбільш ефективно відбувається у разі використання ГДТМА. Модифікацію поверхні монтморилоніта ПАР/КОЄ = 1 визначено як оптимальну. Така органоглина характеризується високими значеннями адсорбції по відношенню до аніонів важких металів та радіонуклідів, а також, завдяки своїй гідрофобності легко вилучається з водних середовищ.

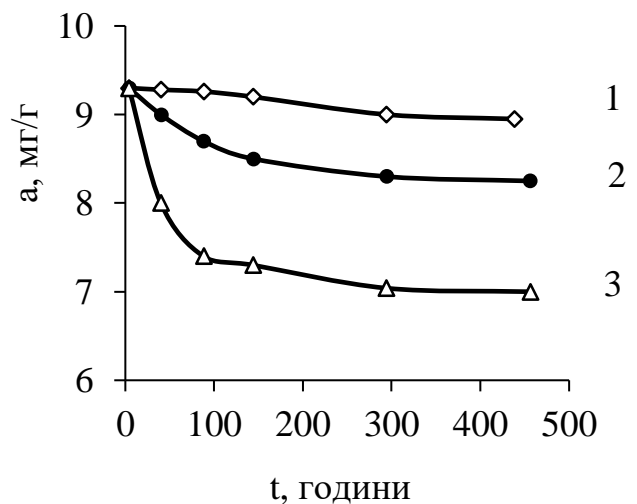
Важливим з практичної точки зору є питання про тривалість збереження сорбційної активності одержаних зразків. Визначено, що всі сорбенти при тривалому зберіганні втрачають свої сорбційні характеристики. Однак, на ступінь зниження останніх суттєво впливають умови їх зберігання. Так, сорбційні характеристики висушених зразків Fe^0 -ОПГ, що зберігалися в анаеробних умовах без доступу повітря (рис. 10, крива 1), помітно не змінилися протягом достатньо тривалого часу (до 500 годин). В той же час, значне зниження сорбційних властивостей фіксується у зразків, що зберігалися в аеробних умовах, в ексікаторі над водою (рис. 10, крива 3).

Незначне зниження сорбційних властивостей спостерігається у зразків, які зберігалися у вигляді вихідної водно-спиртової суспензії, що може пояснюватися сорбцією органічних молекул з формуванням на поверхні наночастинок заліза захисного шару (рис. 10, крива 2). Таким чином, можна стверджувати, що отримано стабілізоване Fe^0 на поверхні органопалигорскіту.

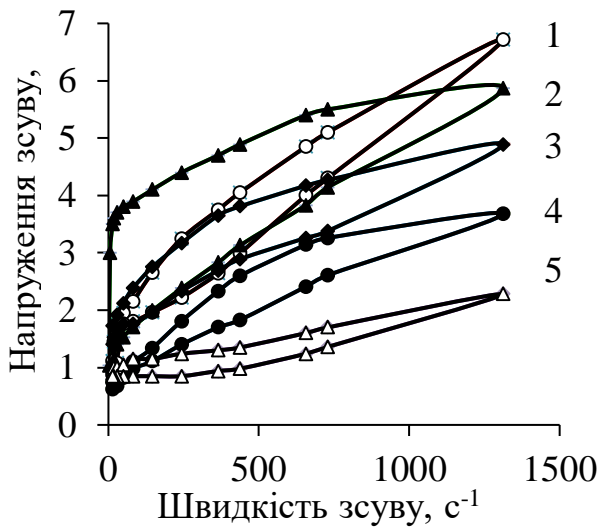


1 – сорбція $Co(II)$, 2 – сорбція $U(VI)$

Рисунок 9 – Вплив вмісту Fe^0 в зразках Fe^0 -ОПГ на сорбцію іонів $Co(II)$ та $U(VI)$ металів та радіонуклідів



1 – анаеробні умови, 2 – водно-спиртова суспензія, 3 – аеробні умови
Рисунок 10 – Залежність сорбційних характеристик зразків Fe^0 -ОПГ від умов та тривалості зберігання



- 1 – ОММТ_р, 2 – ОММТ_р/Fe (0,01),
 3 – ОММТ_р/Fe (0,025),
 4 – ОММТ_р/Fe (0,1),
 5 – ОММТ_р/Fe (0,2)

Рисунок 11 – Реологічні криві течії водних дисперсій композитів на основі монтморилоніту

Такі суспензії залишаються псевдопластичними, що забезпечує їх надійне закачування у стінові свердловини проникних реакційних бар'єрів, що і підтверджується розрахунками параметрів рівняння Шведова-Бінгама одержаних реологічних даних.

З метою очищення підземних вод у районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води) запропоновано технологічну схему очищення підземних вод залізовмісними композитами на місці встановлення бар'єру у ґрунті (рис. 12).

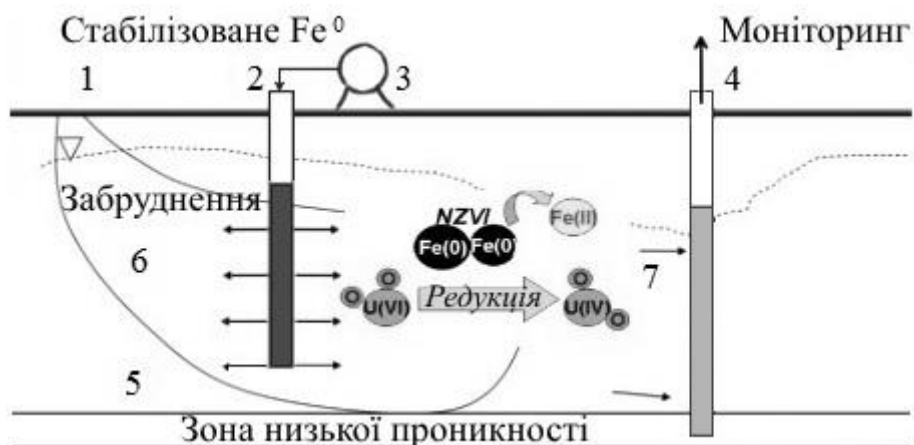


Рисунок 12 – Схема очищення підземних вод залізовмісними композитами на місці встановлення бар'єру у ґрунті

- 1 – джерело забруднення; 2 – свердловина для закачування суспензії залізовмісного композиту (стабілізованого Fe⁰); 3 – насос; 4 – свердловина для проведення моніторингу очищення підземних вод; 5 – зона низької проникності; 6 – забруднена вода; 7 – очищена вода.

З метою вивчення можливості використання дисперсій залізовмісних композитів на основі органомонтморилоніту для закачування у скважини для створення реакційних бар'єрів на шляху руху підземних вод було досліджено їх структурно-механічні властивості. Аналіз реологічної кривої зразка на основі ОММТ_р з нанесеним шаром нуль-валентного заліза, що містить 1% Fe⁰ у розрахунку на сухий матеріал – ОММТ_р/Fe(0,01) (рис. 11, крива 2) спостерігаємо підвищення граничного напруження зсуву у порівнянні з дисперсією ОММТ_р (рис. 11, крива 1).

Це свідчить про те, що у водних дисперсіях залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту формуються тиксотропні коагуляційно-конденсаційні структури, котрі характеризуються достатньо високими значеннями структурно-механічних характеристик.

Дослідна перевірка очищення ефективності композиційних сорбентів проведена Українським науково-дослідним та проектно-розвідувальним інститутом промислової технології (м. Жовті Води), акт випробування від 10.10.2016 р.

Для досліджень використовували залізовмісні композиційні матеріали та підземні води, відібрані в районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). рН вод складав 7,4. Хімічний склад підземних вод наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад підземних вод в районі сховища рідких відходів переробки уранових руд, мг/дм³

Складова	U _{заг}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Загальна твердість, мг-екв/дм ³	Загальна мінералізація
Вміст	0,21	410	148	401	456	352	3658	30,5	6490

Ефективність очищення підземних вод від урану наведено в табл. 2. Тривалість процесу становила 24 год. Отримані результати свідчать, що використання запропонованих залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту в якості активного завантаження дозволяє зменшити вміст урану в забруднених підземних водах до значень менше 0,04 мг/дм³ в очищених водах, що відповідає вимогам норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97/Д-2000) для джерел водопостачання (менше 1 Бк/дм³) та підтверджує ефективність використання одержаних матеріалів для вилучення урану (VI) із мінералізованих підземних вод в місцях видобування та переробки радіоактивних уранових руд.

Таблиця 2 – Результати очищення вод від U(VI)

Сорбент	Концентрація до очищення / після очищення (мг/дм ³)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	U(VI)
Fe ⁰ -ОММТ	410/405	148/142	401/387	0,21/0,02

На підставі результатів досліджень запропоновано технологічну схему (рис. 14) одержання високоефективного сорбенту для очищення вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами.

У роботі обґрунтовано напрям утилізації відходів сорбційного очищення забруднених вод за керамічною технологією. Використання високотемпературних технологій для утилізації відходів залізовмісних сорбентів на основі глинистих мінералів таких, як монтморилоніт та палигорськіт, зумовлено властивостями глинистих складових, які надають формувальним керамічним масам пластичності, зберігають міцність у процесі сушки та випалу, а також при спіканні.

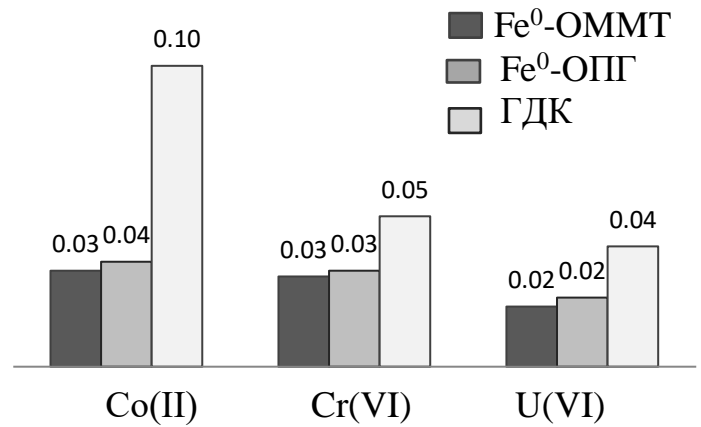


Рисунок 13 – Порівняння залишкових концентрацій іонів Co(II), Cr(VI) та U(VI) після очищення вод синтезованими сорбентами з ГДК, мг/дм³

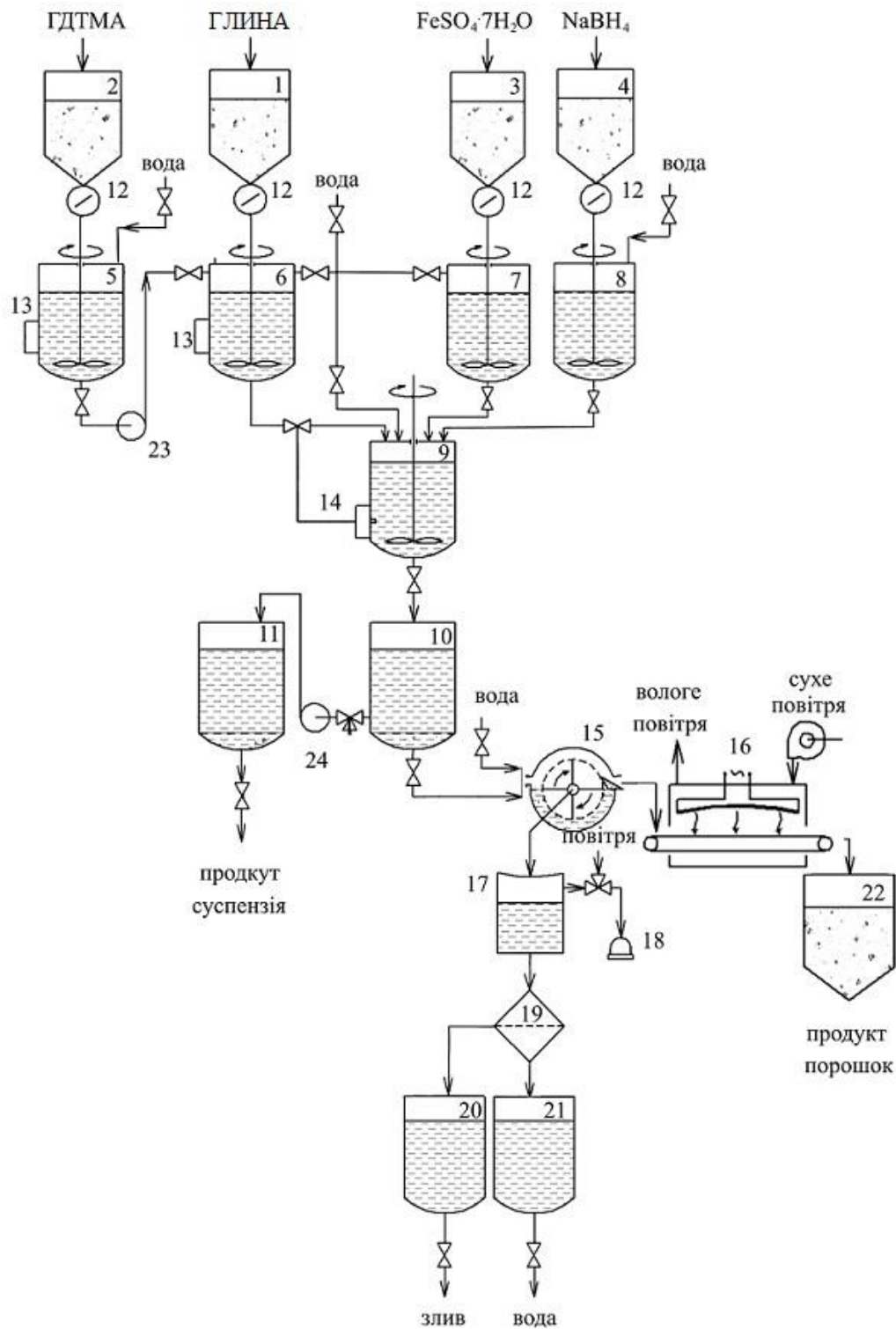


Рисунок 14 - Технологічна схема виробництва залізовмісного сорбенту для очищення вод від забруднення радіонуклідами та важкими металами

1 – бункер з монтморилонітовою глиною; 2 – бункер з катіонною ПАР (ГДТМА); 3 – бункер з реактивом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 4 – бункер з реактивом NaBH_4 ; 5 – бак для підготовки розчину ПАР; 6 – бак підготовки суспензії глини; 7 – бак для підготовки розчину ферум (II) сульфату; 8 – бак для підготовки розчину натрій борогідриду; 9 – реактор для синтезу залізовмісних сорбентів; 10 – накопичувальна ємність, 11 – накопичувальна ємність суспензії залізовмісного композиту; 12 – вагові дозатори; 13 – датчики температури; 14 – датчик рівня суспензії; 15 – фільтр; 16 – сушарка; 17 – вакуумний сепаратор; 18 – вакуумний насос; 19 – блок зворотного осмосу; 20, 21 – накопичувальні ємності; 22 – накопичувальний бункер сорбенту; 23, 24 – насоси.

При підвищенні температури в глинистих мінералах відбувається дегідратація сорбованих іонів та їх зближення з силікатною матрицею, що супроводжується їх структурною перебудовою і виникненням мікрокристалічних рентгеноаморфних фаз. При досягненні температур 950-1050 °С швидкість дифузійних процесів різко зростає, що зумовлює можливість міграції іонів важких металів та радіонуклідів углиб силікатної матриці. Таким чином, термообробка відпрацьованих сорбентів або керамічних мас на їх основі дозволяє формувати міцні кристалізаційні структури, не допускати вилуговування токсичних продуктів навіть під дією достатньо агресивних середовищ і тим самим *унеможливити* повторне забруднення довкілля.

У **додатках** приведено акт випробування очищення вод від U(VI) залізовмісними композитами Українського науково-дослідного та проектно-розвідувального інституту промислової технології (м. Жовті Води) від 10.10.2016 р., список праць здобувача.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації вирішене важливе науково-практичне завдання очищення водних середовищ від важких металів та радіонуклідів шляхом використання композиційних залізовмісних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів, що дозволяє підвищити екологічну безпеку гірничовидобувних та інших підприємств, *попередити* забруднення навколишнього природного середовища неорганічними токсикантами.

В роботі отримано такі наукові та практичні результати:

1. Отримано композиційні сорбенти на основі органомодифікованого монтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe⁰. Встановлено, що обробка органомонтморилоніту нанодисперсним залізом покращує сорбційні властивості природних силікатів по відношенню до сполук Cr(VI), Co(II) та U(VI). Показано, що величина сорбції залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту становить біля 78 мг/г для урану(VI), 55 мг/г для кобальту(II) та 23 мг/г для хрому(VI), що значно перевищує значення для вихідного монтморилоніту, а також монтморилоніту із нанесеним шаром Fe⁰.

2. Синтезовано композиційні сорбенти на основі органомодифікованого палигорськіту. Встановлено підвищення сорбційних характеристик одержаних сорбентів відносно вихідних мінералів. Показано, що нанесення шару Fe⁰ на поверхню органопалигорськіту приводить до підвищення сорбційних властивостей одержаних матеріалів – до 54 мг/г для U(VI), 45 мг/г для Co(II) та 18 мг/г для Cr(VI), що значно перевищує значення для вихідного палигорськіту, а також палигорськіту із нанесеним нанорозмірним залізом Fe⁰.

3. Показано існування взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями отриманих сорбентів та їх кінетичними й ємнісними характеристиками у процесах видалення іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI). Встановлено, що сорбція синтезованими матеріалами іонів Cr(VI) та U(VI) з водних розчинів відбувається за сорбційно-відновлювальним механізмом, а вилучення іонів Co(II) за сорбційним.

4. Встановлено, що для отримання стабільних сорбентів на основі органофілізованих глин з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза оптимальний ступінь модифікації поверхні глин становить ПАР/КОЄ=1, а вміст Fe⁰ у порошкоподібних залізовмісних сорбентах складає 10 %. Для отримання стійких водних

суспензій залізовмісних сорбентів вміст Fe^0 повинен становити до 1,0 % в розрахунку на сухий сорбент, що обумовлює доцільність їх використання при створенні в підземних шарах ґрунту реакційних бар'єрів для захисту підземних вод від забруднення.

5. Проведено дослідну перевірку ефективності очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) залізовмісними сорбентами на основі органомонтморилоніту та палигорськіту та встановлено, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень ГДК. Дослідна перевірка реальних мінералізованих підземних вод (м. Жовті води) від сполук урану(VI) з використанням синтезованих композитів на основі органомонтморилоніту підтвердила, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від U (VI) до ГДК.

6. Запропоновано технологічні схеми очищення підземних вод від сполук важких металів та радіонуклідів залізовмісними сорбентами та одержання композиційних сорбентів, що базується на використанні дешевої силікатної сировини – природних глин.

7. Обґрунтовано напрям утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією. Даний метод дозволяє ефективно і надійно іммобілізувати іони важких металів та радіонуклідів у керамічних матрицях і попереджує вторинне вимивання токсичних елементів у водні середовища.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Голембіовський А.О., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю., **Жданюк Н. В.** Вилучення сполук U(VI) з вод із використанням органоглин. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2011. №6. С. 154–158. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat та Google Scholar). *Особистий внесок здобувача*: синтез композиційних матеріалів на основі монтморилоніту, визначення оптичної густини дисперсій органомодифікованих композитів.

2. **Zhdanyuk N.**, Kovalchuk I., Kornilovych B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2016. 35 (6). С. 23–28. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Scopus, Index Copernicus, WorldCat та ін.). *Особистий внесок здобувача*: планування, синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів, вивчення їх сорбційної здатності щодо сполук Cr(VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень, проведення реологічних досліджень та їх аналіз.

3. **Zhdanyuk N.** Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants. Технологічний аудит та резерви виробництва. 2016. №5. С. 11–15. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

4. **Жданюк Н. В.** Вплив температури на адсорбцію Cr (VI) органомонтморилонітом з водних розчинів та реологічна поведінка суспензій монтморилоніту у присутності катіонних ПАВ. Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. Праці ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ. Серія: «Фізико-хімічні основи технології порошкових матеріалів». 2016. №1. С. 43–51. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричної бази даних Google Scholar).

5. **Zhdanyuk N.** Study of the structure of organo-modified palygorskite. Технологічний аудит та резерви виробництва. 2017. №5-3(37). С. 4–8. (Наукове фахове видання України.

Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

6. **Жданюк Н. В.** Характеристика органофілізованого палигорськіта та його спорідненість до хроматів. Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. 2017. №19 (1241). С. 11–16. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat, Scientific Indexing Services, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

7. **Жданюк Н. В.,** Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану (VI) залізовмісними наноккомпозитами на основі монтморилоніту. Доповіді Національної академії наук України. 2018. №4. С. 88–93. (Наукове фахове видання України). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту, аналіз рентгенівських досліджень.

8. Prus V., **Zhdanyuk N.** Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. EUREKA: Physics and Engineering. 2016. №5. С. 81–88. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз Index Copernicus, WorldCat, Google Scholar та ін.). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту та вивчення їх сорбційних властивостей щодо іонів Co (II) та Cr (VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень.

9. **Zhdanyuk N.** Mechanism of the reduction of U (VI) by organoclay supported nZVI. Danish Scientific Journal. 2017. №4. С. 88–92. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз International Innovative Journal Impact Factor, Scientific Indexing Services та ін.).

10. **Жданюк Н. В.** Адсорбція іонів Cr (VI) та Co (II) палигорськітом модифікованим катіонними поверхнево-активним речовинами. Вісник Одеського національного університету. 2017. Том. 22, № 3 (63). С. 73–78. (Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, Google Scholar).

Тези доповідей

11. **Жданюк Н. В.,** Тобілко В. Ю. Золь-гель технології одержання силікатних неорганічних іонообмінників. Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 18-22 травня 2011). Київ, 2011. С. 55.

12. Голембіовський А. О., **Жданюк Н. В.** Синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів для видалення хрому з води. Хімія та хімічні технології: матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених. (Львів, 24-26 листопада 2011). Львів, 2011. С. 224-225.

13. **Жданюк Н. В.** Очищення вод органомлинами від сполук Cr(VI). Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 17-19 травня 2013). Київ, 2013. С. 39.

14. Гайдук О. В., **Жданюк Н. В.** Вилучення важких металів з водного середовища залізовмісними сорбентами на основі органоментморилоніту. Матеріали всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з

семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». (Київ, 13-15 травня 2015). Київ, 2015. С. 101.

15. **Zhdanyuk N.**, Prus V. Removal of ions heavy metals from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. III Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 28-30 жовтня 2015). Київ, 2015. С.50-54.

16. **Жданюк Н. В.**, Прус В.В. Синтез наноматеріалів Fe⁰-шаруватий силікат. Збірка тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. (Київ, 20-22 квітня 2016). Київ, 2016. С.157.

17. **Zhdanyuk N.**, Prus V. Investigation of removal of U (VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. VI Міжнародний молодіжний форум «Litteris ye artibus». Матеріали. (Львів, 24-26 лист., 2016). Львів, 2016. С.438-441.

18. **Жданюк Н. В.**, Костюк А.В. Синтез і характеристика залізовмісних сорбентів на основі органоментморилоніту. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 26-28 жовтня, 2016). Київ, 2016. С.86-88.

19. **Zhdanyuk Nataliya.** Effect of pH on removal of U (VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse: Materials of reports and performances. (Kyiv, June 5 - 9, 2017). Kyiv, 2017. P. 57.

20. **Nataliya Zhdanyuk.** Mechanism of the reduction of U (VI) by organoclay supported nZVI. Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. (Львів, 26–30 червня 2017). Львів, 2017. С. 393.

21. **Zhdanyuk N.** Protection of groundwater from compounds of uranium. The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Chernivtsi, 23-26 August, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 268.

22. **N. V. Zhdanyuk**, V. Yu Tobilko, I. A. Kovalchuk. Sorption of U (VI) ions by montmorillonite and organomontmorillonite modified by nanosized zero-valent iron. Proceedings of Ukrainian Conference with International participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface». (Kyiv, 23-24 may 2018). Kyiv, 2018. P. 176.

23. **Zhdanyuk N. V.** Protection of groundwater from compounds of uranium. The international research and practical conference «The development of nature sciences: problems and solutions». Proceedings of the Conference. (Brno, 27-28 April, 2018). Brno, Czech Republic, 2018. P. 268.

24. **N. V. Zhdanyuk.** Application of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles for removal of Co (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions. XVI Polish — Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications. Abstracts. (Lublin, 28-31 August, 2018). Lublin, Poland, 2018. P. 193.

25. **Zhdanyuk N. V.** Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported nZVI. VI International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 320.

АНОТАЦІЯ

Жданюк Н. В. Розробка сорбентів на основі модифікованих глин для захисту вод від неорганічних токсикантів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – «Екологічна безпека». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ. Національний авіаційних університет, Київ, 2019.

Дисертація присвячена розробці сорбційних технологій захисту водних середовищ від забруднення важкими металами та радіонуклідами з використанням залізовмісних композиційних матеріалів на основі шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів.

Розглянуто фізико-хімічні та технологічні особливості одержання сорбентів на основі органомодифікованих монтморилоніту та палигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза. Вивчено їх структуру за допомогою РФА, ІЧ-спектроскопії, термічного аналізу, мікроскопічних та реологічних досліджень, а також сорбційну здатність по відношенню до іонів Cr (VI), Co (II) та U (VI).

Доведено ефективність очищення реальних підземних вод від сполук U(VI) з використанням залізовмісних сорбентів на основі органомодифікованих силікатів.

Запропоновано технологічну схему одержання залізовмісних сорбційних матеріалів з використанням монтморилоніту та катіонної ПАР гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА). Обґрунтовано напрям утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією, шляхом іммобілізації важких металів та радіонуклідів в утворених керамічних матрицях.

Ключові слова: сорбція, важкі метали, природні радіонукліди, очищення природних вод, нанорозмірне нуль-валентне залізо, катіонні ПАР, композиційні силікатні матеріали.

ABSTRACT

Zhdanyuk N.V. Development of sorbents based on modified clays to protect water from inorganic toxicants. - Manuscripts.

Dissertation for the degree of a candidate of technical sciences in specialty 21.06.01 – «Environmental safety» (21 - National Security). - National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv. National Aviation University, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of sorption technologies for protecting water against contamination by heavy metals and radionuclides using composite materials based on organomodified natural layered and layered belt silicates.

The physicochemical and technological peculiarities of obtaining sorbents on the basis of organomodified montmorillonite and malogorsk with a layer of nanosized zero-valent iron were considered. Their structure was investigated by means of X-ray diffraction, IR-spectra, microscopic research, thermal analysis and rheological research.

To modify the surface of clay minerals cationic surfactants - salts of quaternary ammonium with different length of the alkyl chain: hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$; alkylbenzyltrimethylammonium chloride (ABDMA), $(C_6H_5)N(CH_3)_2(C_{14}H_{29})Cl$; dodecyltrimethylammonium bromide (DDTMA),

(C₁₂H₂₅)N(CH₃)₃Br; tetramethylammonium chloride (TMA), N(CH₃)₄Cl. It is established that the largest degree of surface organofunctionalization can be provided by HDTMA.

It was proved that the resulting composites contained stable, highly dispersed particles of nanosized zero-valent iron in the size of 20-80 nm, having «core-shell» structure with shell thickness of 3 nm. It has been established that the surfactant monolayer formed on the surface of silicates promotes the formation of more dispersed particles of zero-valent iron in comparison with the natural silicate surface.

The sorption ability of the composites obtained in relation to heavy metal ions and radionuclides in solutions was studied. Significant increase in the sorption characteristics of the materials obtained for the compounds Cr (VI), Co (II) and U (VI) was found compared to the source minerals and iron-based composites on the basis of natural montmorillonite and palygorskite.

The optimal conditions for the modification of laminated and laminated tape silicates were established to obtain sorbents in the form of powder, as well as in the form of stable dispersions of iron-containing composites. It is confirmed that the optimal content of zero-valent iron in the powdered composite is 1:10, the degree of modification of the surface of the minerals HDTMA amounts to $S / CEC = 1$.

It has been shown that sorption of iron-containing materials based on organometallic humor is about 23 mg / g for chromium (VI), 55 mg / g for cobalt (II) and 78 mg / g for uranium (VI). For iron-containing materials on the basis of organopaligoric acid, sorption values were about 18 mg / g for chromium (VI), 45 mg / g for cobalt (II) and 54 mg / g for uranium (VI). Such sorption values exceed the corresponding values for natural and organomodified minerals, as well as unstable iron and iron-based composites based on unmodified silicates.

The investigation of the rheological properties of iron-containing dispersions on the basis of organomotor morpholones has been carried out. It is proved that the aqueous suspensions of the obtained materials remain stable and sedimentation while modifying the $S / CEC = 0.1$ and the iron content in solid phase to 1%.

The stability of iron-containing materials was investigated and the rate of their oxidation significantly determined the storage conditions. Sorption characteristics of alogically based samples based on organomodified minerals stored in anaerobic conditions without access to air have not changed significantly over a sufficiently long time (up to 500 hours). Significant decrease in sorption properties is recorded in samples stored in aerobic conditions, which can be explained by processes of oxidation of zero-valent iron. Partial reduction of characteristics (7.8%) is observed in samples that were stored as an initial water-alcohol suspension due to the sorption of organic molecules on the surface of iron nanoparticles with the formation of a protective layer. The efficiency of purification of groundwater from compounds of U (VI) using iron-based sorbents on the basis of organomodified silicates has been proved.

The technological scheme for obtaining iron-containing sorption materials with the use of montmorillonite and cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide is proposed. The direction of utilization of spent sorbents according to ceramic technology, by immobilizing heavy metals and radionuclides in the formed ceramic matrices is substantiated.

Key words: sorption, heavy metals, natural radionuclides, purification of natural waters, nZVI, cationic surfactants, silicate composite materials.