

РОЗРОБЛЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ШИРОКОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В ІНСТИТУТІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

Т. В. Мальцева, Ю. С. Дзязько

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
email: dzyazko@gmail.com*

Огляд присвячено роботам, які було проведено в ІЗНХ ім. Вернадського НАН України за напрямком «Розроблення сорбційних матеріалів широкого функціонального призначення». Всі сорбенти можна застосувати у процесах розділення: завдяки крупнодисперсності та механічній міцності їх можна використовувати як наповнювачів сорбційних колон. Напрямок ранніх робіт – це розроблення аморфних гідрофосфатів та подвійних гідратованих оксидів багатовалентних металів, призначених для вилучення з води токсичних неорганічних іонів (арсенат-, хромат- та борат-аніонів, катіонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} тощо). Наразі увагу зосереджено на розробленні композиційних матеріалів. Основою неорганічних композитів є гідрофосфати та оксидні сорбенти, а модифікатори – новітні вуглецеві матеріали, літій-титанові та літій-титан-марганцеві шпінелі тощо. Розроблено також сорбенти на основі іонообмінних смол, модифікованих неорганічними іонами. Поеднання в композитах різних складових дозволяє отримати сорбенти з покращеними властивостями (більш швидкою сорбцією, підвищеною ємністю та селективністю, сорбційною здатністю у більш широкому інтервалі рН, полегшеною регенованою) або поліфункціональні матеріали, які сорбують як неорганічні, так і органічні сполуки, наприклад, пестициди. Перспективні напрямки досліджень – це створення технологій, які включають не тільки вилучення токсичних і цінних компонентів із рідин природного, техногенного та біогенного походження, а й регенерацію сорбенту та перероблення концентрату для отримання комерційних продуктів. Так, запропоновано інтегрування сорбційного концентрування літію до процесу зворотно-осмотичного знесолення води. Перероблення розчину, що утворюється за регенерації сорбенту, включає отримання карбонату літію та комплексного добрива для кислих ґрунтів. Також у фокусі уваги знаходяться композити, складовими яких є природні матеріали. Магнітні сорбенти на основі біополімерів запропоновано для вилучення нафти та нафтопродуктів із водних поверхонь. Композити, основою яких є цеоліти, використані як контейнери для рідких добрив. Інший напрямок досліджень полягає у створенні композитів – потенційних модифікаторів мембран для процесів розділення.

Ключові слова: сорбенти, композити, гідрофосфати багатовалентних металів, гідратовані подвійні оксиди, іонообмінні смоли.

ВСТУП. Підвищення вимог до екологічної безпеки промисловості та удосконалення законодавчої бази відносно поширення речовин, які негативним чином впливають на довкілля, суттєво загостило проблему очищення стічних вод промислових та комунальних підприємств від небажаних домішок. Важливою проблемою є також раціональне використання природних ресурсів, що, зокрема, передбачає не тільки експлуатацію родовищ корисних копалин, а й видобуток цінних речовин із шахтних вод та морської води, перероблення відходів тощо. У зв'язку з цим концепція сталого розвитку вимагає припинення подальшого підвищення техногенного навантаження на природне середовище і умови людського життя, повернення вихідного стану природним джерелам води, а також впровадження технологій раціонального використання вторинних ресурсів. Тому наукові та науково-технічні роботи, направлені на розроблення екологічно та економічно прийнятних методів вилучення і концентрування токсичних та цінних речовин із розчинів природного, техногенного і біогенного походження, набувають особливої актуальності. Такі роботи стають надзвичайними під час військового стану, оскільки він передбачає якомога більш економне використання наявних ресурсів, а бойові дії мають катастрофічно негативний вплив на довкілля.

Найбільш розповсюдженими серед методів розділення є мембранні та сорбційні технології. До переваг мембранних процесів відносять легкість масштабування, тривалий час перебігу та порівняно невелику витрату реагентів для регенерації мембранних систем. Водночас, мембранні процеси

потребують використання електроенергії для роботи насосів (баромембранне розділення), джерел струму (електродіаліз та електродеіонізація) або нагрівальних приладів (мембранна дистиляція). На відміну від мембранних, сорбційні процеси, які використовують у побуті (фільтрування води), не потребують електроенергії, а відпрацьовані сорбенти або не використовують повторно або регенерують висококонцентрованим розчином NaCl. У промисловості для регенерації активованого вугілля після сорбції органічних речовин застосовують термооброблення. Видалення іонних компонентів із полімерних та неорганічних сорбентів відбувається здебільшого під дією агресивних реагентів. Прокачування через сорбційні колони рідин, які очищуються, або регенеруючих розчинів може відбуватися не тільки під дією тиску, що створюється насосами, а й самопливом.

Отже, мембранні процеси можна умовно віднести до безреагентних, проте енерговитратних. Навпаки, сорбційне розділення у багатьох випадках не потребує енерговитрат, але регенерація сорбентів потребує використання реагентів. При цьому утворюється великий об'єм вторинних стоків, які потребують перероблення та утилізації. Таким чином, залежно від потреб та ситуації з енергопостачанням і можливістю застосовувати ті або інші реагенти, для вилучення небажаних або цінних компонентів із рідин можна застосовувати мембранне розділення або сорбцію.

В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (ІЗНХ) дослідження сорбційних матеріалів та процесів розпочато у 1979 р. після переведення групи співробітників з Інституту

фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського згідно рішення Президії АН УРСР. На базі цієї групи в ІЗНХ було створено відділ сорбції та тонкого неорганічного синтезу (керівник – академік НАН України В. В. Стрелко), (рис. 1). У відділі проводили роботи з синтезу та дослідження неорганічних сорбентів (член-кореспондент НАН України В. М. Беляков), а також вуглецевих сорбентів, призначених для потреб медицини (академік НАН України М. Т. Картель, канд.

хім. наук К. О. Супруненко) та для вилучення дорожочінних металів із технологічних розчинів (доктор хім. наук Ю. О. Тарасенко). У 1993 р. на базі відділу організовано Інститут сорбції та проблем ендоекології. Раніше група під керівництвом В. М. Белякова увійшла до складу відділу електрохімії водних розчинів (1988 р.), який очолював академік АН УРСР О. В. Городиський. В рамках відділу організовано лабораторію електросорбції, яку очолив В. М. Беляков.



а



б



в

Рис. 1. Академік НАН України В. В. Стрелко (а), член-кореспондент НАН України В. М. Беляков (б), член-кореспондент НАН України В. М. Огенко (в)

Fig. 1. Academician of the NAS of Ukraine V.V. Strelko (a), corresponding member of the NAS of Ukraine V.M. Belyakov (b), corresponding member of the NAS of Ukraine V.M. Ogenko (c).

Згодом на базі лабораторії створено відділ мембранних і сорбційних матеріалів та процесів (1993 р.) – саме тоді в ІЗНХ розпочали дослідження в галузі мембранного матеріалознавства та мембранних процесів технологій. В області сорбційних матеріалів основну увагу було зосереджено на подвійних оксидних і композиційних сорбентах, неорганічних модифікаторах мембран,

а також на сорбентах для комбінованих процесів, які включають сорбцію та мембранне розділення. У 2017 р. відділ реорганізовано у неструктурну лабораторію (керівник – доктор. хім. наук Ю. С. Дзязько), яка увійшла до складу відділу фізико-неорганічної хімії (керівник – член-кореспондент НАН України В. М. Огенко). Саме тоді в лабораторії розпочали дослідження

вуглецевих наноматеріалів для модифікування сорбентів та мембран.

У цій статті в контексті світового досвіду розглянуто роботи в області сорбційних матеріалів, які було виконано в ІЗНХ.

НЕОРГАНІЧНІ ФОСФАТВИСНІ СОРБЕНТИ. Для різних галузей промисловості потрібні іони, які характеризуються механічною міцністю, високою стійкістю до дії агресивних реагентів, підвищених температур та іонізуючого випромінювання. Таким вимогам відповідають неорганічні іонообмінні матеріали. Їхнє дослідження розпочалося з середини минулого століття з розвитком ядерних технологій.

Одними з найвідоміших іонітів є фосфати багатовалентних металів. У 1964 р. Clearfield и Styne [1], а згодом Alberti і Toracca [2] синтезували дрібнокристалічний гідрофосфат цирконію (ГФЦ), а саме його α -модифікацію (рис. 2 [3]).

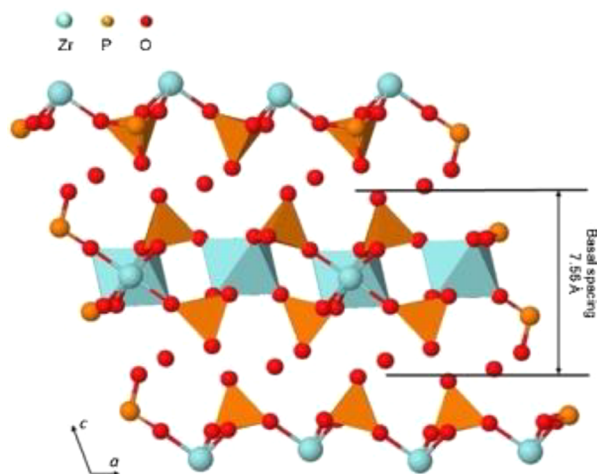


Рис. 2. Структура α -модифікації ГФЦ [3].
Опубліковано зі згоди видавництва Elsevier.

Fig. 2. Structure of α -modification of ZHP [3].
Published according to the permission of Elsevier.

Кристали α -ГФЦ складаються з протяжних шарів $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]_n$, де атоми цирконію знаходяться в октаедричному оточенні атомів кисню фосфатних груп. У формуванні зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{Zr}$ беруть участь тільки 3 атоми кисню, а четвертий орієнтований у міжплощинний простір і валентно пов'язаний з воднем. Функціональні групи координують молекулу води. Пізніше було синтезовано інші модифікації, які відрізняються співвідношенням $\text{Zr}:\text{P}:\text{H}_2\text{O}$, а також міжплощинними відстанями [4–6].

Кислотні гідрофосфатні групи та суцільна сітка водневих зв'язків створюють передумови для виникнення у кристалічному ГФЦ протонної провідності і, сукупно з можливою дифузією у міжшаровому просторі, – здатність до іонного обміну. Перші дослідження функціональних властивостей ГФЦ стосувалися саме іонного обміну [7–9]. Встановлено, що суттєвим недоліком кристалічного ГФЦ є дуже повільна сорбція, що зумовлено утворенням нових фаз. Включення сорбованих іонів до кристалічної структури утруднює регенерацію іонітів. Окрім цього, кристалічні модифікації цього іоніту можна отримати у вигляді дрібнодисперсного порошку, що ускладнює їхнє практичне застосування.

На відміну від кристалічних, аморфні гідрофосфати чотиривалентних металів характеризуються достатньо високою швидкістю сорбції. Встановлено, що порядок величин коефіцієнтів дифузії двозарядних катіонів становлять 10^{-12} – 10^{-14} $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [10–14] (для кристалічних модифікацій ці величини є меншими на декілька порядків), як і у випадку середньозшитих [12, 15] та сильнозшитих іонообмінних смол (В. М. Беляков, Ю. С. Дзязько, доктор. хім.

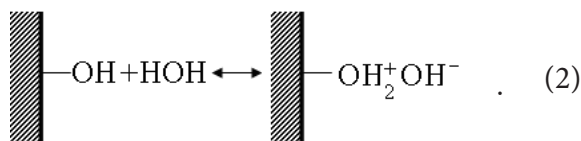
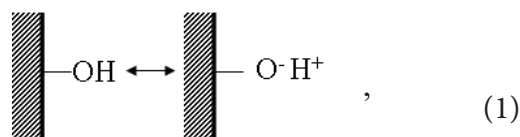
наук К. О. Каздобін, канд. хім. наук Л. М. Рождественська). У гідрогелях ГФЦ коефіцієнт дифузії іонів Ni^{2+} ставить величину порядку $10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [16] аналогічно слабокозшитим смолам [14].

В ІЗНХ розроблено спосіб синтезу крупнодисперсних, сферично гранульованих іонітів, розмір зерен яких може досягати 1 мм [17] (В. М. Беляков, канд. хім. наук А. І. Бортун, доктор хім. наук Т. Є. Мітченко, канд. хім. наук Т. А. Карасьова). Гідрофосфатам титану та цирконію притаманна значна гідролітична стабільність [18], селективність до токсичних іонів [14, 16, 19], відтворюваність сорбційних властивостей. Аморфні іоніти легко регенеруються розчинами мінеральних кислот. Б. М. Ласкорін та співавтори стверджують, що існує взаємозв'язок між вибірковістю гідрофосфатних сорбентів та рН осадження гідроксидів металів, іони яких сорбуються [20]. Проте співробітники ІЗНХ довели, що селективність зумовлена комплексоутворенням іонів із функціональними групами [21, 22] (В. М. Беляков, А. І. Бортун, Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська). Для іонів Ni(II) показано, що їхня сорбція супроводжується гідролізом у твердій фазі – іони існують у формах Ni^{2+} та NiOH^+ . Саме тому концентрація сорбованих іонів перевищує вміст дисоційованих функціональних груп (надеквівалентна сорбція) [22]. Максимальна ємність за іонами Na^+ становить $2.5\text{--}3.5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ [13], величини на одиницю об'єму є близькими і значно перевищують ємність сильноокислотних смол, проте є меншими порівняно зі слабоокислотними, які зазвичай містять карбоксильні групи. Перевагою перед останніми є більш

широкий інтервал рН розчину, де реалізуються сорбційні властивості.

Значна швидкість сорбції, висока селективність, здатність до регенерації, хімічна стійкість та крупнодисперсність надають змогу використовувати гідрофосфати багатовалентних металів як наповнювачі іонообмінних фільтрів та колон для очищення. Проте, незважаючи на слабо виражені амфотерні властивості, які визначаються співвідношенням металу та фосфору [23], гідрофосфати чотиривалентних металів сорбують переважно катіони, як і переважна більшість неорганічних іонітів із немоdifікованою поверхнею.

ОКСИДНІ СОРБЕНТИ. Оксидні сорбенти, напевно, єдині серед нефункціоналізованих неорганічних матеріалів, які здатні сорбувати аніони (амфотерні гідрофосфати з малим вмістом фосфору можна формально розглядати як оксиди, модифіковані фосфорнокислими групами). Зі сполук цього класу варто виділити гідратовані оксиди («оксигідрати», «глобулярні гідрати»). Ядро первинних частинок цих сорбентів є близьким за складом до оксидів, а на поверхні частинок знаходяться групи $-\text{OH}$ (рис. 3), які здатні до дисоціації або до протонування залежно від кислотності розчину:



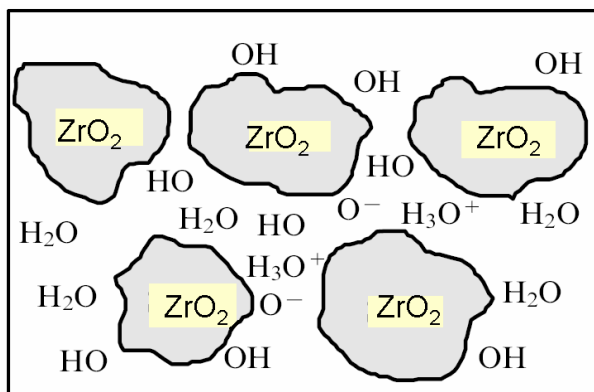


Рис. 3. Будова гідратованого діоксиду цирконію, адаптовано з [24]

Fig. 3. Structure of hydrated zirconium dioxide, adapted from [24].

Важливим параметром, який впливає на сорбційні властивості оксидних сорбентів, є рН розчину, за якого реалізується точка нульового заряду (ТНЗ). За цих умов досягається рівність концентрацій дисоційованих та протонованих функціональних груп $-OH$, при цьому заряд поверхні дорівнює 0. Для оксидів, гідроксидів та гідратованих оксидів в огляді Parks [25] наведено кореляції між рН ТНЗ та аналогом іонного потенціалу (z/R , де z – валентність металу, R – сума радіусу іона металу та діаметра іонів кисню, який становить 2.8 Å):

$$pH_{ТНЗ} = A - B(z/R) - D\Delta F' \quad (3)$$

Тут A , B та D – константи, $\Delta F'$ – внесок енергії водневих зв'язків. Параметр z/R характеризує густину заряду поверхні оксиду: що більшою є ця величина, то сильнішою є електростатична взаємодія між сорбованим іоном та поверхнею. Іншими словами, сорбція визначається радіусом та валентністю металу, який входить до складу оксиду. Проте електростатична мо-

дель не пояснює утруднену десорбцію іонів при варіюванні кислотності розчину, яка призводить до зміни заряду поверхні. Наразі найбільш розповсюдженими є моделі іонного обміну (див. рівняння (1, 2) [26] та формування поверхневих комплексів [27, 28]. Для сорбції іонів $HCrO_4^-$, які не утворюють комплексів, розглядають їхню полімерізацію у твердій фазі [29] (Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська).

Проте для простих та подвійних оксидів, синтезованих в ІЗНХ, спостерігаємо загалом зменшення рН ТНЗ та підвищення коефіцієнту розподілу Cu^{2+}/H^+ зі зростанням параметра z/R (рис. 4), що цілком вкладається у рамки електростатичної моделі (канд. хім. наук Т. В. Мальцева). У випадку подвійних оксидів параметр z/R оцінено з урахуванням внеску двох металів. Таким чином, варіювання вмісту компонентів складних оксидів дозволяє спрямовано регулювати їхні сорбційні властивості.

Як свідчать дані рис. 4, катіоно- або аніонообмінна здатність гідратованих оксидів цирконію (ГДЦ), титану (ГДТ) та стануму (ГДС) посилюється при додаванні до них «кислотного» (MnO_2) або «лужного» (Al_2O_3) компоненту відповідно [30] (В. М. Беляков, Т. В. Мальцева, О. В. Пальчик, канд. хім. наук К. О. Куделко, Т. В. Яценко). Найбільш вагомі результати щодо вибіркового поглинання катіонів Pb^{2+} та Sr^{2+} отримано для подвійних оксидів із відносно високим вмістом мангану, при цьому пригнічується сорбція катіонів лужних металів [31]. При очищенні води з достатньо великим вмістом іонів жорсткості від ізоотопу ^{90}Sr ступінь його вилучення досягав 99,9 %. Таким чином, манганвмісні сорбенти рекомендовано для вилучення радіонуклідів із води. Можливість їхнього

застосування для перероблення рідких відходів АЕС проаналізовано у [32]. Відзначено, що для оксидних сорбентів реалізуються значно вищі коефіцієнти розподілу $^{90}\text{Sr}/\text{Na}^+$

(10^5) при вилученні радіоізоотопу навіть із солоних вод. Для іонообмінних смол та природних і синтетичних цеолітів ця величина є на 1–2 порядки меншою.

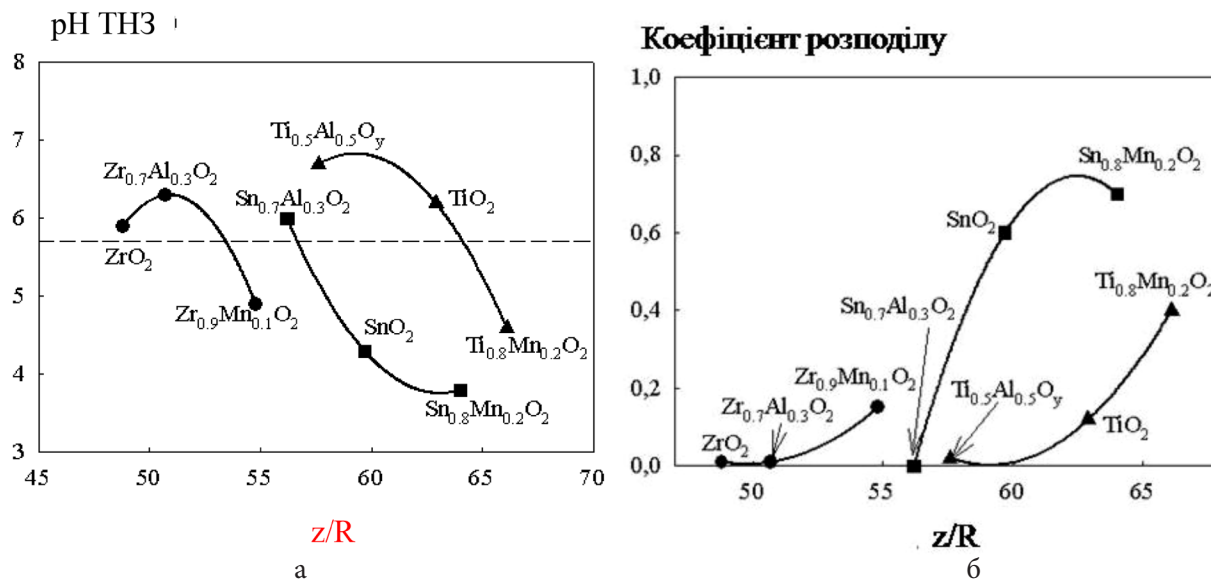


Рис. 4. Залежність рН ТНЗ (а) та коефіцієнта розподілу $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ (б) від параметра z/R
 Fig. 4. pH of the PZC (a) and $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ distribution coefficient (b) as functions of the z/R parameter.

Характерні для гідратованих оксидів металів IV групи октаедричні просторові угруповання MO_6 беруть участь у створенні структури і заряду поверхні, яка, відповідно, є досить високою у перерахуванні на питомі величини ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$). Тому загальновідомим є застосування цих оксидів в адсорбційних та іонообмінних процесах у випадках, коли необхідними є підвищені ємність (глобулярні, шаруваті оксиди) і вибірковість (поруваті, тунельні). Зокрема, MnO_2 може створювати як шаруваті, так і тунельні просторові структури. Якщо розглядати ряд оксидів металів IV групи по мірі збільшення іонного потенціалу металу, то характерним є зростання протон-донорних властивостей поверхні з відповідним

зменшенням значення рН нульового заряду. Таким чином, існує спектр адсорбційних оксидних матеріалів із варіабельною зарядовою селективністю. Його може бути розширено шляхом протон-донорної або протон-акцепторної функціоналізації простих оксидів. Для цього і були застосовані оксид алюмінію (протон-акцепторна функціоналізація оксидів титану, стануму) або оксид марганцю (протон-донорна функціоналізація оксиду цирконію) [30, 31, 33–38].

Слід зазначити, що в ряду простих оксидів Zr, Sn, Ti відбувається зміна координаційного числа (8; 6; 6) та іонності зв'язку метал – кисень. ГДТ за отриманими результатами сорбційних досліджень є прикладом катіонообмінного адсорбента з досить

високими величинами коефіцієнтів розподілу саме катіонів [30, 31, 33, 37]. Таку відмінність властивостей від ГДЦ, який переважно є аніонообмінником у нейтральній області, можна пояснити зміною координаційного числа (КЧ) з 8 на 6 і зменшенням іонності зв'язку метал – кисень. Зміна КЧ призводить до появи на поверхні первинних частинок октаедричних порожнин – центрів селективної сорбції, а зменшення іонності зв'язку метал – кисень підвищує кислотність функціональних груп.

Синтез бінарних оксидів дозволяє цілеспрямовано змінювати кислотно-основні властивості ГДЦ, ГДТ та ГДС, яке визначає положення ТНЗ. Із застосуванням фізико-хімічних методів показано, що бінарні оксиди $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (М - Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV)) є аморфними полімерними сполуками визначеного складу з нановолокнистою структурою (рис. 5).

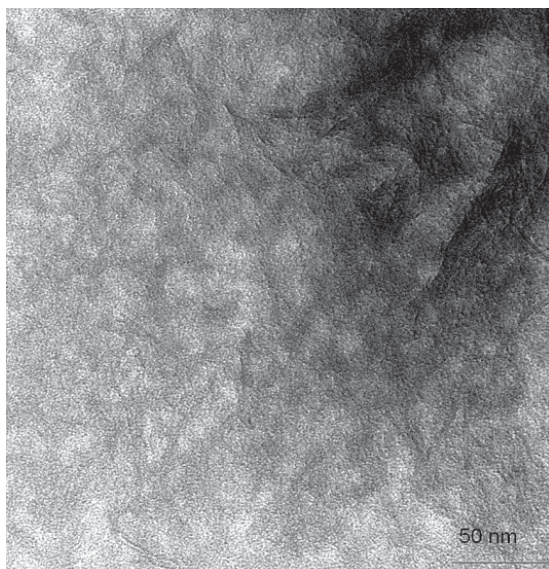


Рис. 5. ТЕМ-зображення гідратованого оксиду $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$

Fig. 5. TEM image of hydrated oxide of $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$.

Згідно даних Фур'є-ІЧ спектроскопії встановлено, що атоми металів у таких бінарних оксигідратах формують з атомами кисню гідроксогруп просторову сітку гелю, пов'язану функціональними групами: гідроксидними $M-OH$ та місткового типу $\equiv M_1-O-M_2 \equiv$ (де M_1 – Zr, Ti, Sn, M_2 – Al, Mn). Гідроксидні групи забезпечують іонний обмін.

Крім кислотно-лужних властивостей, при синтезі подвійних оксидів змінюється пориста структура поверхні (порівняно з простими оксидами складу $MO_2 \cdot nH_2O$ (М – Zr, Ti, Sn), а саме значно збільшується кількість мікропор і величина питомої поверхні. Частка мікропор у структурі поверхні подвійних оксидів становить 50–80%. Бінарні гідратовані оксиди характеризуються високими величинами питомої поверхні ($300-400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) та розвинутою пористою структурою, утвореною мікро- і мезопорами.

На рис. 6 наведено ізотерми адсорбції – десорбції азоту і розподіл пор за радіусом для подвійних оксидів на основі ГДС. Цікавим фактом є майже ідентичність ізотерм для манган-та алюмінійвмісних оксидів, особливо в області низького тиску. За характером залежностей у цій частині ізотерм можна констатувати наявність значної частки мікропор. На диференційних порограмах простежено вузькі піки, які відповідають радіусу пор 2 нм, що свідчить про регулярну мезопористу структуру.

Синтез подвійних гідратованих оксидів створює можливість суттєвого впливу на вибірковість поглинання іонів завдяки підвищенню частки мікропор, які є центрами селективної сорбції.

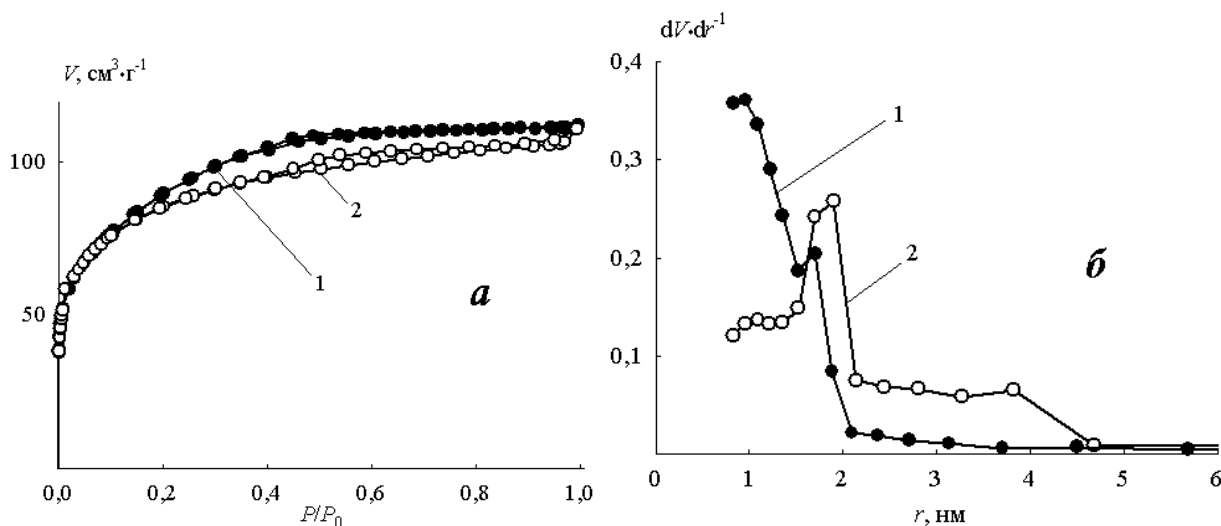


Рис. 6. Ізотерми адсорбції – десорбції азоту (а) і розподіл пор за радіусами (б) для $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) [36]

Fig. 6. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption (a) and pore distributions (b) for $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) [36].

На відміну від манганвмісних сорбентів, введення оксиду Al до ГДЦ, ГДТ та ГДС посилює аніонообмінні властивості останніх [30, 33–38]. При сорбції іонів CrO_4^{2-} із лужного розчину ємність досягає 5–16 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ за Cr(VI), а при сорбції HCrO_4^- із кислото – 10–43 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ на фоні надлишку іонів Cl^- [34]. Величини сорбції не корелюють із питомою площею поверхні. Так, наприклад, питома площа поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.85} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ становить 93 та 330 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ відповідно, а максимальна ємність – 16 та 12 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ за вихідного рН 10.5. Проте об'єм мікропор (селективних центрів) досягає 0.16 та 0.14 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ – 70% від загального об'єму пор, які визначають методом адсорбції – десорбції азоту. Розвинена поверхня гідратованих подвійних оксидів зумовлена їхньою волокнистою структурою (див. рис. 5): мезопори між нановолокнами забезпечують

швидку сорбцію, наприклад, час напівобміну Cr(VI)-вмісних іонів досягає 5–6 хв, а рівновага встановлюється за 0.5–2 год.

При вивченні поглинаючої здатності бінарних гідратованих оксидів відносно ряду катіонів та аніонів знайдено досить високі коефіцієнти розподілу катіонів Pb^{2+} , Sr^{2+} , а також Cr(VI)- та As(V)-вмісних аніонів, що дозволяє розглядати ці матеріали як перспективні сорбенти для селективного вилучення токсичних компонентів із розбавлених водних розчинів у широкому діапазоні рН [30, 31, 32–38]. Зі співставлення результатів дослідження поверхні з результатами вивчення сорбційних властивостей сполук складу $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стосовно різних іонів можна зробити висновки про те, що модифікування ГДЦ, ГДТ та ГДС змінює саме зарядселективні центри сорбції. Слід зазначити, що

коефіцієнти розподілу однозарядних іонів для подвійних оксидів є низькими. Для сорбентів із питомою площею поверхні $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та вище коефіцієнти розподілу зменшуються з її зростанням. Отже, синтез складних оксидів гіпотетично підвищує можливість регулювання як вибіркової поглинання – завдяки впливу зарядових і/або стеричних факторів, так і транспортних властивостей: наприклад, об'єднання тетрагональної структури оксиду титану, цирконію з гексагональною оксидів алюмінію, залізу, силіцію має призвести до зниження ступеня впорядкованості оксидної матриці і підвищення рухливості адсорбованих іонів.

Знайдено, що для всіх вивчених гідратованих подвійних оксидів величина коефіцієнта дифузії, наприклад, Cr(VI) -вмісних аніонів знаходиться в інтервалі $0.1\text{--}0.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Показано, що на рухливість адсорбованих іонів впливає вміст структурної води в матриці бінарних оксигідратів. При співставленні рухливості адсорбованих іонів із властивостями поверхні (заряд, пориста структура, вміст води) складних гідратованих оксидів знайдено, що у випадку створення просторової сітки гідрогелю є можливим досягнення величин коефіцієнта дифузії і рухливості вибірково сорбованих іонів на два порядки вищих порівняно з кристалічними сорбентами [33].

Як зазначено вище, площа питомої поверхні є одним із факторів, який визначає ємність сорбентів. Слід особливо зазначити, що порометричні дослідження передбачають термооброблення, результатом якого є зменшення об'єму гідратованого оксиду [39] і, відповідно, об'єму пор та площі питомої поверхні. Таким чином, значення,

отримані порометричними методами, не відповідають істинним величинам для вихідних матеріалів. Для експрес-оцінки питомої поверхні гідратованих оксидів було розроблено спеціальну методику [40, 41] на основі підходу Парсонса – Зобеля [42], яка передбачає потенціометричне титрування з подальшим математичним обробленням отриманих результатів (Т. В. Мальцева, канд. хім. наук В. Ю. Атаманюк, Т. В. Яценко). Практично в усіх випадках отримані значення є меншими порівняно з порометричними даними. Дійсно, розвиток поверхні відбувається при зменшенні розміру пор, яке відбувається за дегідратації сорбенту внаслідок термооброблення.

Варто зазначити, що незважаючи на нановолокнисту структуру, гідратовані подвійні оксиди було отримано у вигляді достатньо великих механічно міцних гранул (переважаюча фракція – $0.25\text{--}0.5 \text{ мм}$), що дає змогу використовувати ці матеріали у сорбційних процесах розділення (В. М. Беляков, О. В. Пальчик). Раніше в ІЗНХ було розроблено методику синтезу крупнодисперсних гідратованих оксидів, які містили лише один метал (В. В. Стрелко, В. М. Беляков, А. І. Бортун, канд. хім. наук С. О. Хайнаков) [43]. Порівняно з фосфатами, повна обмінна ємність є значно нижчою ($\approx 1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) [44]. Проте перевагою гідратованих оксидів є аніонообмінна здатність.

До недоліків оксидних та фосфатних сорбентів слід віднести сильну залежність їхньої сорбційної здатності від рН розчину. Особливо негативним чином це впливає на сорбцію іонів, склад яких визначається кислотністю середовища, наприклад, актиноїдів або боратів. В останньому випадку

залежність сорбційної ємності ГДЦ від рН розчину демонструє максимум при рН 9 [45] (Т. В. Мальцева, В. Ю. Атаманюк, В. М. Бе-ляков). Для сорбції U(VI)-вмісних іонів на ГФЦ залежність є більш складною [45]. Для подолання впливу кислотності розчину на сорбцію та для підвищення селективності сорбенти модифікують наноматеріалами з певними функціональними властивостями. Це питання розглянуто далі.

НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ. Для посилення сорбційної здатності ГФЦ та гідратованих оксидів в ІЗНХ розроблено композити, які включають складові або із підвищеним вмістом функціональних груп та гідрофільно-гідрофобними властивостями (окислений графен (ОГ), частково розкриті вуглецеві нанотрубки, активоване вугілля), або високоселективні (калій-кобальт гексаціаноферат II, фосформолібденову кислоту, оксинітрат вісмуту). Спосіб їхнього синтезу передбачає армування фосфатною або оксидною матрицею попередньо сформованої складової з певними функціональними властивостями. Іншим способом є введення такої складової до вже утвореної матриці (О. В. Пальчик, Ю. С. Дзязько, Т. В. Мальцева, Л. М. Рождественська, К. О. Куделко, канд. хім. наук О. С. Руденко). ОГ отримано традиційним хімічним методом (В. М. Огенко) [47], а частково розкриті вуглецеві нанотрубки – оригінальним (член-кореспондент НАН України Г. Я. Колбасов, канд. хім. наук М. О. Данілов, канд. хім. наук І. А. Русецький) [48, 49]. Дані щодо отримання наноматеріалів карбонізацією полісахаридів систематизовано у [50].

До перших робіт в області композитів із сорбційними властивостями слід відне-

сти роботи В. М. Беякова, канд. хім. наук О. М. Новікової та Т. В. Мальцевої. Основу композиту становив неокислений вуглецевий матеріал (волокна, сажа, графіт), до якого було введено ГДЦ [51]. Досліджено сорбційну поведінку композитів відносно токсичних компонентів (Cu^{2+} , Cr(VI)-вмісних іонів, борної кислоти) за умов реагентної та електрохімічної зміни заряду поверхні і, відповідно, зсуву сорбційної рівноваги (за відсутності електрохімічного впливу поверхня вуглецю, який слугував електропровідною підкладкою, заряджена позитивно, а протиіони – O_2^- та OH^- , що утворюються в результаті хемосорбції кисню [52]). Показано, що заряд поверхні ГДЦ змінюється при варіюванні заряду поверхні вуглецю, який регулюється вмістом кисню у розчині. Стосовно сорбції іонів, то знайдено синергетичний ефект (15–40 %), який пояснюють взаємним впливом подвійних електричних шарів оксиду та вуглецю. Катодна поляризація композиту призводила до збільшення сорбції катіонів та десорбції аніонів, а анодна – до зростання сорбційної ємності за аніонами та вивільнення катіонів. Таким чином, композит є перспективним для електросорбційного очищення води.

Надалі для створення композитів застосовували новітні вуглецеві наноматеріали. При дослідженні ОГ методом еталонної контактної порометрії виявлено великі значення площі питомої поверхні, які досягають 1200 (в ідеально змочуючому розчиннику – октані) або $2250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (у воді) [53]. Остання величина є близькою до теоретичної для графену ($\approx 2600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [54]) і відповідає літературним даним [55], одержаним саме згаданим методом.

Значення, отримані методом еталонної

контактної порометрії, є на порядок більшими, ніж оцінені, наприклад, методом адсорбції азоту [55, 56]. Як правило, для переважної більшості матеріалів поверхня, що визначається октаном, відповідає загальній, тобто включає як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Іншими словами, ця величина є більшою порівняно з гідрофільною поверхнею, визначеною з використанням води [57]. Таким чином, для ОГ характерною є супергідрофільність аналогічно іонообмінним полімерам, спричинена сильним набряканням у воді, в основному завдяки гідратації карбоксильних груп. Така властивість є характерною і для композитів на основі ГДЦ, що містять ОГ [53].

Проте збільшення площі питомої поверхні композиту порівняно з ГДЦ є незначним (2.6 %), що узгоджується зі вмістом ОГ (2% відносно безводного ZrO_2).

Як показано у [53], вуглецевий модифікатор локалізовано на поверхні частинок ГДЦ (рис. 7). Проте композит містить і агреговані наночастинки ОГ, а також частинки ГДЦ, поверхня яких не вкрита ОГ. Оскільки вуглецеве покриття послаблює взаємодію між частинками неорганічної матриці, то необхідно регулювати кількість модифікатора у композиті для запобігання погіршення механічної міцності гранул [56]. Їхній розмір зменшується зі збільшенням вмісту модифікатора [56, 58, 59].

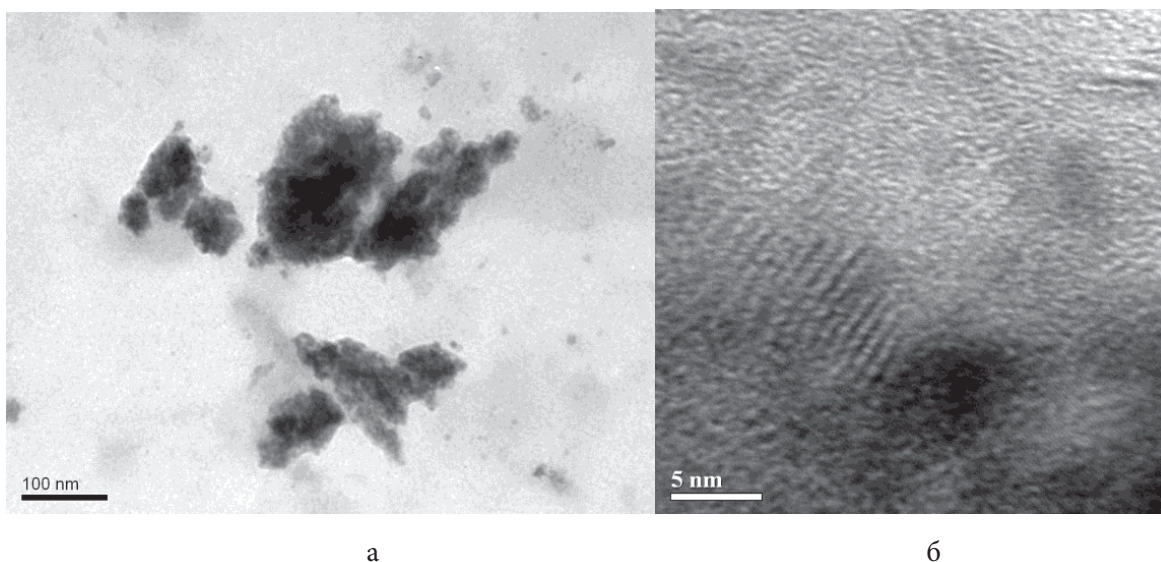


Рис. 7. ТЕМ-зображення частинок ГДЦ, вкритих вуглецевим модифікатором. Наведено фото низької (а) та високої роздільної здатності.

Fig. 7. Low- (a) and high-resolution (b) images of the particles of hydrated zirconium dioxide coated with carbon modifier.

Оскільки вуглецевий катіонообмінний модифікатор частково екранує поверхню ГДЦ, яка містить амфотерні групи $-\text{OH}$, то аніонообмінні властивості композиту

погіршуються порівняно з немодифікованим неорганічним іонітом [53]. Зменшення ємності за іонами HCrO_4^- становить 67 %. Водночас ємність композиту за каті-

онами Pb^{2+} досягає $0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, а ГДЦ – $0.51 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. У випадку сорбції іонів 1,1 зарядного електроліту у слабкокислому середовищі катіонообмінна ємність становить $1.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (K^+), а аніонообмінна – $0.25 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (Cl^-) [60]. Незважаючи на це, сорбція іонів не супроводжується різкою зміною рН розчинів, тому композити на основі гідратованих оксидів багатовалентних металів є привабливими для іонообмінного знесолення рідин, які містять білки, наприклад, молочної сироватки. Це зумовлено тим, що на відміну від іонообмінних смол сорбція іонів не супроводжується різкими перепадами рН, які призводять до коагуляції або й навіть денатурації білків. Композити сорбують також лактозу [53], присутність якої у білковому концентраті є небажаною. Сорбцію забезпечують гідрофобні ділянки ОГ.

Гідрофобні фрагменти ОГ є відповідальними й за видалення токсичних органічних сполук із водних розчинів, наприклад, фенолу [53] та пестицидів (рис. 8) [56]. В останньому випадку найбільш висока ємність композиту ГДЦ-ОГ реалізується за епоксиконазолом ($71 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$), молекула якого включає 2 бензольних кільця, та карбоксином ($17 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, 1 кільце), при цьому вдається зменшити їхній вміст у воді до рівня ГДК. Гірше сорбуються ацетоміприд ($8 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, одне гетероциклічне кільце) та тіометоксам ($5 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, 2 гетероциклічних кільця). Аналогічні результати отримано й для неактивованого біовугілля [61] (В. М. Огенко, О. В. Пальчик, Ю. С. Дзязько). Інформацію щодо гідрофільно-гідрофобних та сорбційних властивостей композитів, що містять ОГ, систематизовано у [62] (Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук М. О. Чабан).

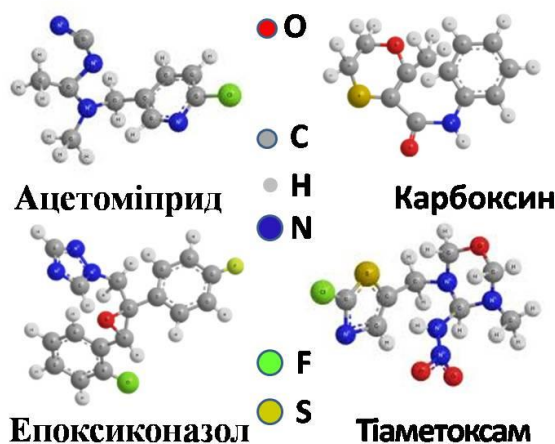


Рис. 8. Пестициди, які сорбуються композитом ГДЦ-ОГ [56].

Fig. 8. Pesticides sorbed by the composite of hydrated zirconium dioxide - graphene oxide [56].

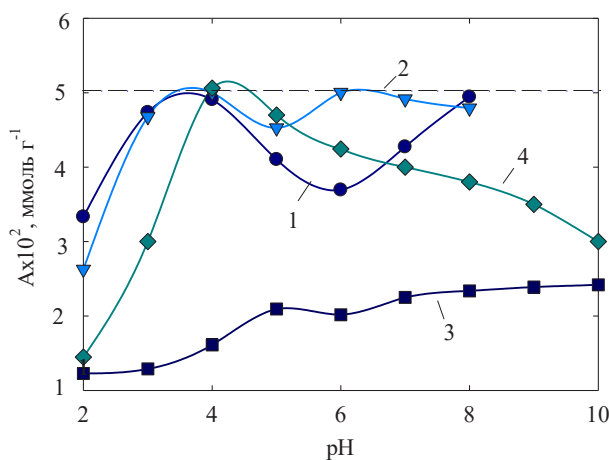


Рис. 9 Залежність сорбційної ємності за U(VI) від рН. Сорбенти: ГФЦ (1) [63], композит ГФЦ-частково розкриті вуглецеві нанотрубки (2), ГДТ (3) [64] та його композиту з $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (4). Пунктирна лінія – ємність за повного вилучення іонів.

Fig. 9. Dependence of U(VI) sorption on pH. Sorbents: ZHP (1) [63], its composite with partially unzipped carbon nanotubes (2), HTD (1) [64], its composite with $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (4). Dashed line is the capacity of the full ion removal.

Додавання частково розкритих вуглецевих нанотрубок до ГДЦ та ГФЦ підвищує їхню сорбційну ємність за сполуками U(VI) [59, 63] (Ю. С. Дзязько, О. В. Пальчик, Г. Я. Колбасов, М. О. Данилов, І. А. Русецький). В інтервалі рН 5–8 ступінь вилучення U(VI) становить 90–100 % (рис. 9). Проте найбільш яскраво виражений ефект надає оксидному сорбенту кристалічна сполука $K_2Co[Fe(CN)_6]$ [58, 64] (Ю. С. Дзязько, О. В. Пальчик). У цьому випадку ємність композиту збільшується на 230 % (рН 4) порівняно з вихідним гідратованим оксидом. Максимум залежності сорбційної ємності від рН зумовлено двома конкуруючими факторами: переходом $UO_2^{2+} \rightarrow [UO_2OH]^+ \rightarrow UO_2(OH)_2$ з однієї сторони та посиленням катіонообмінної спроможності оксидного сорбенту – з іншої. Вплив оксинітрату вісмуту на вибірковість ГДЦ до іонів $HCrO_4^-$ досліджено у [65]: коефіцієнт селективності збільшується у 15 разів порівняно з немодифікованим оксидом (Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Железна Л. І., канд. хім. наук Руденко О. С.). Цей композит використано для надання неорганічним мембранам аніонообмінних властивостей [66]. Модифікування ГФЦ фосформолібденовою кислотою призводить до збільшення рухливості іонів Cs^+ у твердій фазі в 2.5 рази [67] (Мальцева Т. В., канд. хім. наук Котвицький О. Г.). Хоча ємність композиту та ГФЦ за цими іонами є однаковою, проте співвідношення ємностей Cs^+/Na^+ становить 3.8 (ГФЦ) та 2.8 (композит), що пояснюється блокуванням пор високоселективною складовою.

Регенерацію неорганічних композитів доцільно проводити лужними розчинами (десорбція іонів) для запобігання дегра-

дації оксидів [59, 63] або киплячою водою (десорбція молекулярних сполук) [56].

Таким чином, модифікування аморфних іонітів дозволяє підвищити селективність сорбентів у широкому інтервалі рН. Перевагою композитів перед модифікаторами є крупнодисперсність. Проте вибірковість до певних іонів досягається й при поєднанні у композиті тільки кристалічних компонентів, що буде розглянуто далі.

ЛІТІЙСЕЛЕКТИВНІ СОРБЕНТИ. У зв'язку з постійно зростаючим попитом на літій-іонні акумулятори, зростають потреби світового ринку у літєвій сировині (карбонаті, гідроксиді та інших сполуках), які прогнозують на рівні 6.6 млрд USD у 2028 р. [68]. Проте розроблення літєвих покладів (родовищ мінералів та солоних водойм – саларів) пов'язано з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засолюванням джерел прісної води та їхнім забрудненням сполуками літію. Ці сполуки є токсичними, оскільки належать до речовин із сильною психотропною дією [69]. Тому до вмісту літію у воді висувають жорсткі вимоги – гранично допустима концентрація становить $0.03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [70].

Морська вода, вода підземних джерел та шахтні води розглядають як альтернативні джерела літію, незважаючи на його низький вміст ($0.1\text{--}0.2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) [71, 72]. У цьому випадку для вилучення літію найбільш прийнятним є сорбційний метод із використанням літій-селективних сорбентів [73, 74]. З економічної точки зору, доцільним є використання літій-манганових, літій-титанових та літій-титан-манганових шпінелей, які сорбують переважно іони Li^+ після переведення у водневу форму. Селективність зумовлена інтеркаля-

цією Li^+ до восьмигранного проміжку між октаедрами, електронейтральність забезпечується адсорбцією аніонів на поверхні нанокристалітів [75] (рис. 10). На жаль, ці шпінелі можна отримати лише у вигляді дрібнодисперсного порошку, що ускладнює їхнє практичне застосування.

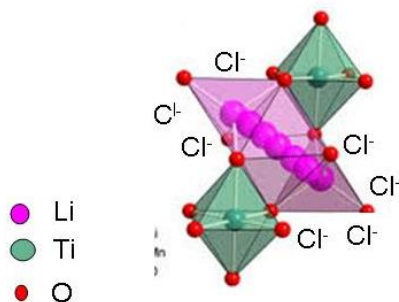


Рис. 10. Інтеркаляція іонів Li^+ до титанової шпінелі за перебігу сорбції

Fig. 10. Intercalation of Li^+ ions to titanium spinel during sorption,

В ІЗНХ розроблено методи отримання крупнодисперсних сорбентів із підвищеною вибірковістю до іонів Li^+ (В. М. Беляков, О. В. Пальчик, Л. М. Рождественська, М. О. Чабан). Один із методів формування великих (до 1 мм) механічно міцних гранул полягає в армуванні високоселективної складової (літій-манганової шпінелі) сполучним (діоксидом титану) [76]. Інший метод передбачає застосування ГДТ та гідратованих подвійних оксидів титану-мангану як вихідних сполук [77, 81]. У цьому випадку формування селективної складової (літій-титанової або літій-титан-манганової шпінелі) та сполучного (TiO_2 у формі рутилу або анатазу) відбувається водночас. Шпінель у гідратованому оксиді утворюється у мезопорах-нанореакторах. Запропоновано метод синтезу титан-марганце-

вих оксидних сорбентів, основою якого є окисно-відновна взаємодія між TiCl_4 та KMnO_4 . Повна ємність за іонами Li^+ становить $\approx 1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ – це значно вище порівняно з гідратованими оксидами [82]. При сорбції з морської води мольне співвідношення Li^+ , Na^+ та Ca^{2+} у твердій фазі становить 1:4:3.

Запропоновано спосіб регенерації сорбентів (розчином HNO_3), який дозволяє максимально запобігти їхній деградації [83]. Розроблено метод перероблення регенеруючого розчину, який включає випарювання, барботування NH_3 для нейтралізації кислоти (в результаті утворюються нітрати лужних металів та амонію, випарювання та осадження карбонату літію гарячим насиченим розчином K_2CO_3 (рис. 11). Вихід становив 90%, осад містив 98% Li_2CO_3 , тобто відповідав кваліфікації ч. д. а. Маточний розчин випарювали, а отриманий осад містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення К та Na становило 3:1. Цей продукт можна використовувати як добриво для кислих ґрунтів.

Оскільки поглинання та регенерація іонів Li^+ відбуваються досить повільно, доцільним є інтегрування сорбції до зворотньоосмотичного або електродіалізного опріснення морської води, з якої попередньо видалено іони жорсткості нанофільтрацією із застосуванням антискалantu, який не взаємодіє з іонами Li^+ , наприклад, поліакрилової кислоти. Після вилучення іонів Li^+ воду можна демінералізувати зворотним осмосом.

Порівняно з неорганічними композитами, значно більша швидкість сорбції при таманна орґано-неорґанічним композитами, які розглянуто далі.

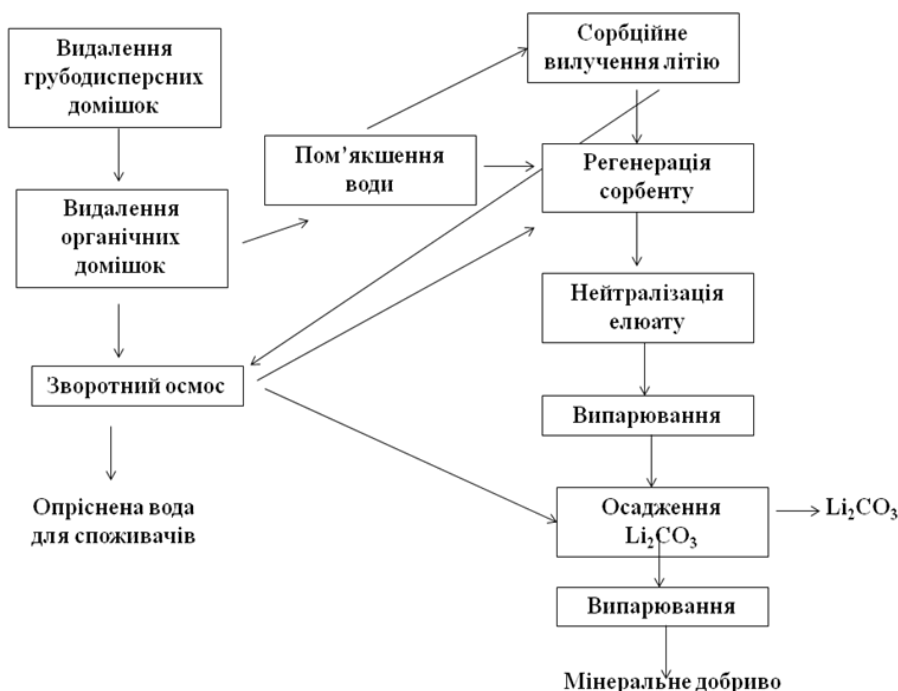


Рис. 11. Інтегрування сорбційного вилучення літію до процесу мембранного знесолення води
Fig. 11. Integration of sorption recovery of lithium to the membrane process of water desalination.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ СОРБЕНТИ. Прийом, який надає сорбентам аніонообмінної спроможності, полягає у модифікуванні поверхні органічними сполуками. В ІЗНХ проведено цикл робіт із дослідження сорбційних властивостей силікагелів та аеросилів різних марок, модифікованих β -циклодекстрином [84, 85] (В. М. Беляков, К. О. Каздобін, Т. В. Мальцева, О. Г. Котвицький). Циклодекстрини – це циклічні олігомери глюкози, в їхньому складі залишки D-(+)-глюкопіранози об'єднані у макроцикли α -D-1,4-глікозидними зв'язками, які разом із водневими зв'язками між –ОН групами стабілізують тороїдну форму молекул [86] (рис. 12). Внутрішня поверхня молекули є гідрофобною, а зовнішня – гідрофільною за рахунок –ОН груп.

Максимальна кількість циклодекстрину, який може бути введено, становить до $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ [85]. На практиці досягають величин у 2–10 разів менших від очікуваних. Концентрація сорбованих катіонів Pb^{2+} є еквівалентною кількості циклодекстрину, Cu^{2+} – у 2.8 рази більшою, а у випадку хромат- та арсенат-аніонів – більшою у 4–6 разів та у 3 рази відповідно. Механізм сорбції – утворення клатратів із токсичними іонами та протиіонами. Таким чином, модифікування циклодекстрином силікагелю надає останньому аніонообмінних властивостей і розширює інтервал рН сорбції катіонів. Останній ефект раніше намагалися досягти шляхом переведення силікагелю в іон-заміщену форму (Ca, Al) [88].

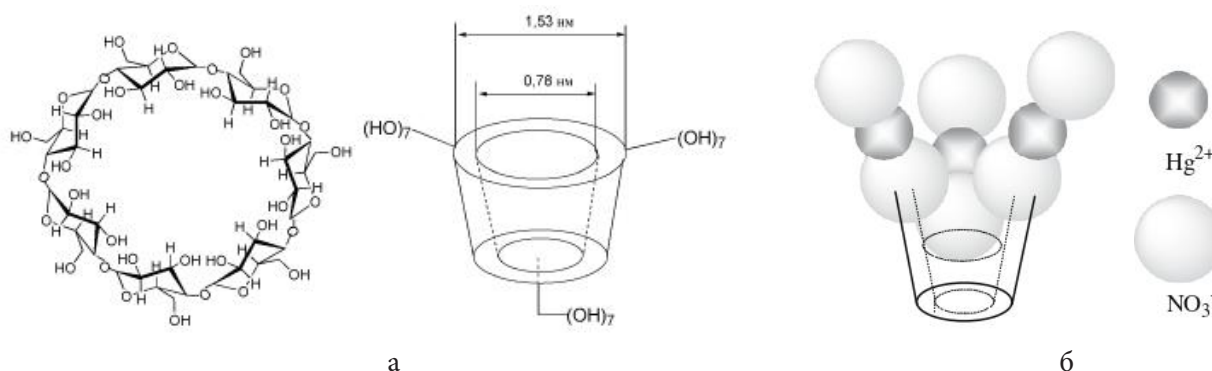


Рис. 12. Молекула циклодекстрину [85] (а), утворення клатратів із неорганічними сполуками [87] (б). Оpubліковано з дозволу видавництва Elsevier.

Fig. 12. Cyclodextrin molecule [85] (a), formation of clathrates with inorganic compounds [87] (b). Published according to the permission of Elsevier.

Недоліком орґано-неорґанічних сорбентів на основі силікагелю є їхня відносно невелика ємність. Цього недоліку позбавлені полімер-неорґанічні композити на основі іонообмінних смол. В ІЗНХ проведено цикл робіт зі створення таких композитів, їхня мета – підвищення селективності комерційних смол до іонів токсичних металів (В. Н. Беляков, Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Л. М. Пономарьова, Т. В. Мальцева, канд. хім. наук Є. О. Коломієць). З іншої сторони, такі композити є модельними об'єктами: розроблені способи синтезу можна застосувати й стосовно іонообмінних мембран, проте, на відміну від останніх, до смол можна застосувати і метод ТЕМ, що значно полегшує вивчення їхніх морфологічних особливостей. Окрім цього, іонообмінним смолам та мембранам притаманна ідентична пориста структура, що формується при набуханні у воді або інших полярних розчинниках. Інформацію з цього питання систематизовано в оглядах [89–91].

Так, Хсу та Гірке на підставі даних, отриманих методом малокутового розсіювання

рентгенівських променів, довели, що полімер та вода у набряклих іонообмінних полімерах являють собою окремі фази [92]. Незважаючи на критику та альтернативні точки зору [93], уявлення Хсу та Гірке є наразі найбільш прийнятними для інтерпретації функціональних властивостей іонітів та іонообмінних мембран.

Згідно з моделлю Хсу – Гірке, структурні утворення у гідратованих іонообмінних полімерах можна розділити на 2 типи: гелеві ділянки та міжгелеві проміжки, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги. Гелеві ділянки утворені нанорозмірними кластерами, які формуються за рахунок диполь-дипольної взаємодії функціональних груп. Кластери поєднані між собою меншими за розміром каналами. Кластери та канали відносяться до гідрофільних пор, де відбувається перенос іонів. Гідрофобні ділянки полімерних ланцюгів формують пори, які відносяться до міжгелевих проміжків. Їхній розмір є більшим порівняно з кластерами. Окрім того, пориста структура іонообмінних полімерів включає дефекти структури мікронних розмірів.

Всі вказані пори, або принаймні гідрофільні, ідентифікують порометричними методами, які передбачають гідратацію полімерів (диференціальна скандувальна калориметрія, ізотермічна адсорбція – десорбція розчинників, ізопієстичний метод, еталонна контактна порометрія) [90, 94]. Широкий діапазон пор у полімерних іонітах зумовлює різноманіття інкорпорованих неорганічних частинок [95–102] (рис. 13).

Кількість неорганічного модифікатора та його морфологічні особливості зумовлюють функціональні властивості композитів. Таблиця ілюструє сорбційну поведінку

полімер-неорганічних композитів стосовно деяких токсичних іонів, вилучення яких з води, що містила надлишок іонів жорсткості, відбувалося у динамічному режимі. В усіх випадках модифікатор ГФЦ призводить до збільшення ємності до проскоку та ступеня вилучення токсичних іонів. На прикладі арсенат- та хромат-аніонів встановлено збільшення ємності композитів, що містять частинки гідратованих оксидів багатовалентних металів порівняно з немодифікованою аніонообмінною смолою [103–109], при цьому у багатьох випадках зафіксовано синергетичний ефект.

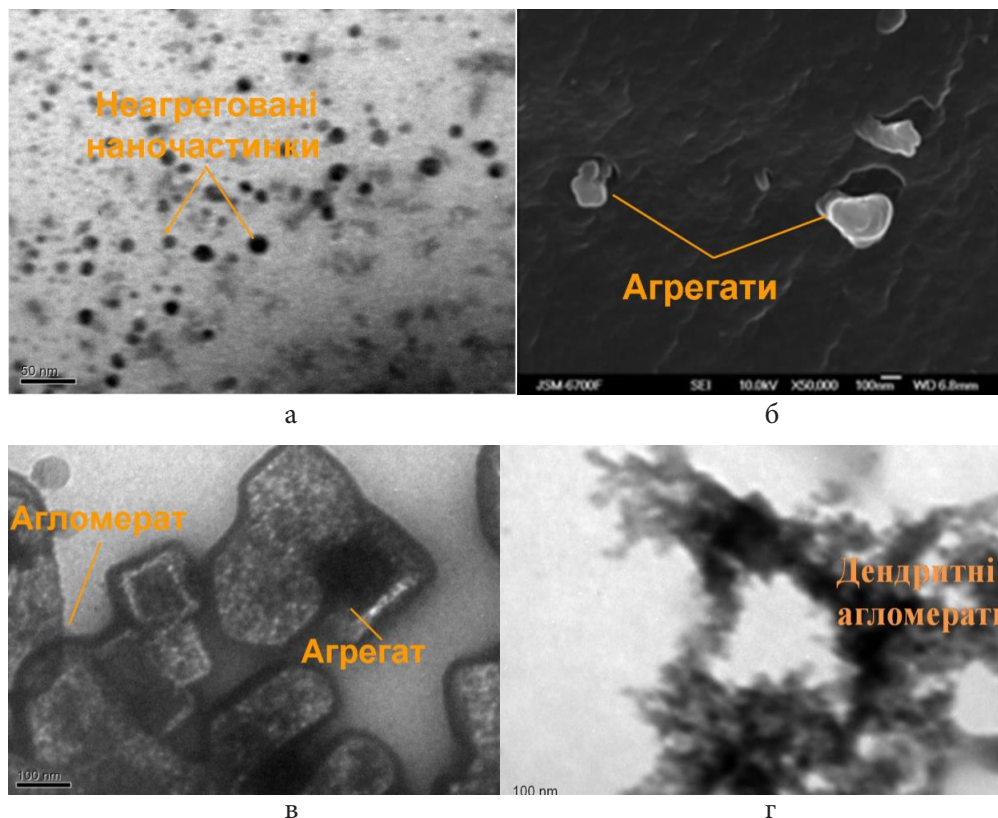


Рис. 13. Мікрофотографії ГФЦ у катіонообмінному полімері: неагреговані наночастинки (а), їхні агрегати (б), агломерати (в), дендритні агрегати (г)

Fig. 13. Microphotographs of ZHP in cation exchange polymers: non-aggregated nanoparticles (a), their aggregates (b), agglomerates (c), dendrite aggregates (d).

Проте іонітам, що містять агрегати та агломерати наночастинок модифікатора, притаманна низька відтворюваність складу та сорбційних властивостей, а найвищою відтворюваністю характеризуються іоніти, які містять тільки неагреговані наночастинки [110]. Тому запропоновано та експериментально підтверджено теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір частинок, інкорпорованих до аніонообмінного [109, 111] або катіонообмінного [112] полімерів. Факторами, які визначають розмір частинок, що осаджуються у порах полімерної основи,

є молярний об'єм сполуки модифікатора, її розчинність, обмінна ємність полімера, температура, поверхневий натяг розчинника, концентрація та об'єм розчинів реагентів. Застосування такого підходу дозволяє отримати найбільш морфологічно однорідні полімер-неорганічні композити сталого складу, що виявляють відтворювані функціональні властивості. Метод синтезу впроваджено Державним підприємством «Смоли» (Кам'янське, Україна). Відомості, які стосуються використання органо-неорганічних іонітів для пом'якшення води, систематизовано в огляді [113].

Таблиця

Вилучення токсичних катіонів із води у динамічному режимі

Table.

Removal of toxic cations from water under dynamic operation.

Матриця	Вміст ГФЦ, мас. %	Тип та розмір частинок	Іон, вихідна концентрація, ммоль·м ⁻³	Ємність до проскоку*, ммоль·см ⁻³	Ступень вилучення*, %	Джерело
Сильнокислотна, гелева, середньозшита	15	Неагреговані, 20–50 нм, агрегати, 70–300 нм	[UO ₂ ²⁺ OH] ⁺ , 0.2	3.93×10 ⁻³ (3.4×10 ⁻⁴)	65 (50)	[102]
	50	Дендритні агломерати, декілька мікрон		2.36×10 ⁻³ (3.4×10 ⁻⁴)	87 (50)	
	37	Неагреговані, 4–20 нм, агрегати, агломерати, 50 нм – декілька мікрон	Cd ²⁺ , 0.035	5,16 ×10 ⁻³ (1.5×10 ⁻³)	>99 (19)	[97]
	43	Агломерати, декілька мікрон	Cd ²⁺ , 0.1 Ni ²⁺ , 0.1	0.24 (0.16) 0.24 (0.16)	99 (90) 99 (95)	[99]
Слабокислотна, середньозшита, макропориста	8	Неагреговані, 5–15 нм, агрегати, декілька мікрон	Ni ²⁺ , 0.1	2.1×10 ⁻² (7.0 ×10 ⁻³)	85 (85)	[101]
Сильнокислотна, слабкозшита, гелева	40	Неагреговані, 7–14 нм, Агрегати, 30–50 нм, Агломерати, декілька мікрон	Ni ²⁺ , 0.3	1.58×10 ⁻² (2.7×10 ⁻³)	>99 (93)	[98]

* У дужках наведено значення для немодифікованих смол.

Порівняно з іонообмінними смолами, органо-неорганічні іоніти легше регенеруються. Наприклад, десорбція U(VI) із катіонітів та аніонітів відбувається швидше і найбільш повно [114]. Слід особливо підкреслити, що для регенерації замість розчину сильної кислоти доцільно застосовувати лужний розчин NaHCO_3 . Для десорбції інших катіонів застосовують розчин H_2SO_4 , проте для регенерації композитів потрібен менший об'єм регенеруючого розчину, ніж у випадку немодифікованих смол.

Композити на основі природних матеріалів

Порівняно з синтетичними сорбентами, природні матеріали є більш доступними та дешевими, а то й взагалі безкоштовними. Для надання таким матеріалам необхідних функціональних властивостей застосовують спеціальні модифікатори. З економічної точки зору, доцільною є проста й екологічно чиста процедура модифікування з використанням дешевих реагентів. В ІЗНХ проводять роботи із розроблення сорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь (Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько), а також «контейнерів» для дозування добрив (Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська, К. О. Куделко).

Нафта і нафтопродукти потрапляють до поверхневих вод внаслідок техногенних катастроф, спричинених, зокрема, військовими діями. Для запобігання негативних екологічних наслідків вуглеводні мають бути видаленими з водних поверхонь. Запропоновано магнітні сорбенти на основі некарбонізованих біополімерів (рослинної целюлози і кератину). Для виготовлення композитів використовували біополімерні матриці різної морфології на рівні пучків

волокон. Залежно від походження матриці, пучки волокон є прямими (целюлоза, отримана з деревини та кукурудзяних качанів), спіралеподібними (целюлоза чайного листа) або лускатими (кератин вовни тварин). Частинки магнетиту вводили до біополімерних матриць після видалення з них нецелюлозних і некератинових включень. Найбільш однорідний розподіл магнітних частинок, розмір яких менший за 1 мкм, виявлено для матриці, отриманої з качанів кукурудзи. Це композит, який містить найменшу кількість заліза (0,24 мас. %): саме цей зразок демонструє найкращу плавучість. Сорбент на основі целюлози з листа чаю містив 71% заліза: частинки тонули у воді майже повністю. Його ємність в неполярних рідинах становила ($\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$): 1,6–8,6 (рослинна олія), 10,5–16,4 (нафта), 9,8–14,5 (керосин). Після видалення з поверхні води сирової нафти плівку цієї рідини візуально не спостерігали. Для очищеної води хімічне споживання кисню становило $\approx 0,2 \text{ мгO}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$, це менше норми для питної води. Крім цього, сорбент можна легко видалити з водної поверхні за допомогою магніту. Встановлено, що сорбенти також можна використовувати для видалення з води іонів токсичних металів. Як виявлено, магнітні частинки покращують сорбцію іонів Pb^{2+} , але зменшують сорбцію Cd^{2+} . Таким чином, сорбенти з невеликим вмістом неорганічного модифікатора можна використовувати для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь. Для вилучення неорганічних іонів можна використовувати сорбенти, які тонуть у воді. Перевага сорбентів на основі біополімерів перед відомими матеріалами полягає у нескладному способі синтезу, який передба-

чає використання дешевої та доступної сировини. Крім цього, сорбенти можна легко відокремити від води за допомогою магнітного поля. Інформацію щодо сорбентів на основі некарбонізованих біополімерів систематизовано в огляді [115].

Для синтезу «контейнерів»-дозаторів добрив використано природні цеоліти [116]. Синтезовано композити, які містять наночастинки гідратованого оксиду феруму(III) – модифікатор екранує мезопори цеолітової матриці. Отримано також матеріали, модифіковані частинками мікронних розмірів, які розташовані у макропорах. Саме для таких композитів знайдено дозуючий ефект для розчину, що містить мікрокомпоненти, необхідні для росту рослин. Сорбент, просочений цим розчином, вносили до ґрунту. Знайдено його позитивний вплив на розвиток коріння та паростків *Cucumis sativus* (огірка городнього). Цеоліти, модифіковані наночастинками, рекомендовано для вилучення іонів Pb^{2+} із води.

ВИСНОВКИ. Всі сорбенти, які розроблені в ІЗНХ, можна застосовувати у процесах розділення: завдяки крупнодисперсності та механічній міцності їх можна використовувати як наповнювачів сорбційних колон. Ранні роботи були направлені на розроблення аморфних гідрофосфатів та подвійних гідратованих оксидів багатовалентних металів, призначених для вилучення з води токсичних неорганічних іонів (арсенат-, хромат- та борат-аніонів, катіонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} тощо). Наразі основну увагу зосереджено на розробленні композиційних матеріалів. Поєднання в композитах різних складових дозволяє отримати сорбенти з покращеними властивостями (більш швидкою сорбцією, підвищеною ємністю

та селективністю, сорбційною здатністю у більш широкому інтервалі рН, полегшеною регенерованістю) або поліфункціональні матеріали, які сорбують як неорганічні, так і органічні сполуки. Перспективні напрямки досліджень – створення технологій, які включають не тільки вилучення токсичних і цінних компонентів із рідин природного, техногенного та біогенного походження, а й регенерацію сорбенту та перероблення концентрату для отримання комерційних продуктів. Інший напрямок досліджень – створення композитів – потенційних модифікаторів мембран.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235.

DEVELOPMENT OF SORPTION MATERIALS OF WIDE FUNCTIONAL PURPOSE IN THE V.I. VERNADSKII INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE NAS OF UKRAINE

T.V. Maltseva, Yu.S. Dzyazko

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Akad. Palladin ave, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: dzyazko@gmail.com*

The review is devoted to the work, which were performed at the V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine according to the direction of

the development of sorption materials of wide functional purpose. All sorbents can be used in separation processes: due to their coarse dispersion and mechanical strength, they can be used as fillers for sorption columns. The direction of early works is the development of amorphous hydrophosphates and double hydrated oxides of multivalent metals, intended for the removal of toxic inorganic ions from water (arsenate-, chromate- and borate-anions, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} cations etc.). Currently, attention is focused on the development of composite materials. The base of inorganic composites is hydrophosphate and oxide sorbents, and the modifiers are the advanced carbon materials, lithium-titanium and lithium-titanium-manganese spinels etc. Sorbents based on ion-exchange resins modified with inorganic ionites have also been developed. The combination of various components in composites makes it possible to obtain sorbents with improved properties (faster sorption, increased capacity and selectivity, sorption capacity in a wider pH range, easier regeneration) or multifunctional materials that sorb both inorganic and organic compounds, for example, pesticides. Prospective field of research is the development of technologies that include not only the extraction of toxic and valuable components from liquids of natural, technological and biogenic origin, but also the regeneration of the sorbent and processing of the concentrate to obtain commercial products. Thus, the integration of lithium sorption concentration into the process of reverse osmosis water desalination has been proposed. The processing of the solution formed during the regeneration of the sorbent includes the production of lithium carbonate and a complex fertilizer for acidic soils. Composites, the components of which are natural

materials, are also in the focus of attention. Magnetic sorbents based on biopolymers, proposed for extraction of oil and oil products from water surfaces. Composites based on zeolites are used as containers for liquid fertilizers. Another direction of research is the creation of composites - potential membrane modifiers for separation processes.

Keywords: sorbents, composites, hydrophosphates of multivalent metals, hydrated doubleoxides, ion exchangeresins.

ЛІТЕРАТУРА

1. Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observation on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. 26 (1). P. 117–129.
2. Alberti G., Toracca F. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 2. Synthesis of crystalline zirconium and titanium phosphates by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. 30 (5). P. 317–318.
3. Cheng Yu., Chuah G.K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chin. Chem. Lett.* 2020. 31(2). P. 307–310.
4. Yamanaka S., Tanaka M. Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. 41 (1). P. 45–48.
5. Krogh A.M., Norby A.P., Hanson J.C., Hanson J.C., Vogt T. Preparation and characterization of a new 3-dimensional zirconium hydrogen phosphate τ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$. Determination of the complete crystal structure combining synchrotron X-ray single-crystal diffraction and neutron powder diffraction. *Inorg. Chem.* 1998. 37 (5). P. 876–881.
6. Clearfield A., Bortun A.I., Bortun L.N., Garcia J.R. Direct hydrothermal synthesis of zirconium phosphate and zirconium arsenate with a novel basic layered structure in alkaline media. *Inorg. Chem. Commun.* 1998. 1 (6). P. 206–208.
7. Alberti G., Costantino U., Allulli S., Massucci M.A. Crystalline insoluble acid salts of tetra-

- valent metals – XIV. Forward and reverse sodium-potassium ion exchange isotherms on crystalline zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. 35 (4). P. 1339–1346.
8. Rudolf P.R. Clearfield A. Time of flight neutron powder Rietveld refinement of the $\text{ZrKH}(\text{PO}_4)_2$ structure. *Inorg. Chem.* 1985. 24 (22). P. 3714–3715.
 9. Costantino U., Szirtes L., Kuzmann E., Megyeri J., Lázár K. Exchange of iron ions into layers of α -zirconium phosphate. *Solid State Ionics*. 2001. 141–142. P. 359–364.
 10. Grevillot G., Dzyazko J., Kazdobin K., Belyakov V. The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion-exchangers based on titanium phosphate. *Solid State Electrochem.* 1999. 3 (2). P. 104–110.
 11. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В., Беяков В. Н. Подвижность ионов Ni(II) в неорганических ионитах на основе гидроксофосфата циркония. *Теор. эксп. химия*. 2003. 39 (6). С. 368–373.
 12. Дзязько Ю. С., Беяков В. Н., Рождественская Л. М. Особенности кинетики сорбции ионов Ni(II) ионообменными смолами. *Укр. хим. журн.* 2003. 69 (7–8). С. 8–12.
 13. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion-exchangers. *Separ. Purif. Technol.* 2005. 45 (2). P. 141–146.
 14. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В. Извлечение ионов Ni(II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электродиализа. *Журн. прикл. химии*. 2005. 78 (3). С. 418–424.
 15. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Беяков В. Н. Электроперенос в системе Ni^{2+} - H^+ в ионообменной органической матрице. *Хим. техн. воды*. 2003. 25 (6). С. 515–524.
 16. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni^{2+} -containing solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination*. 2006. 198. P. 247–255.
 17. Бортун А. И., Беяков В. Н., Стрелко В. В., Карасева Т. А. Исследование кинетики сорбции катионов щелочных металлов на сферически гранулированном фосфате циркония. *Укр. хим. журн.* 1979. 53 (8). С. 2060–2063.
 18. Митченко Т. Е., Беяков В. Н., Ройтенберг А. М., Постолов Л. Е. Исследование химической стабильности сорбента на основе фосфата титана. *Журн. прикл. химии*. 1986. 59 (7). С. 1337–1340.
 19. Митченко Т. Е., Стрелко В. В., Беяков В. Н., Постолов Л. Е. Извлечение ионов кадмия из сточных вод сорбентом на основе фосфата циркония. *Химия и технология воды*. 1983. 5 (5). С. 53–57.
 20. Ласкорин Б. Н., Голдобина В. А., Копанев А. М. Сорбция ионов цветных металлов и железа неорганическими ионитами на основе фосфата циркония. *Изв. вузов. Цветн. металлургия*. 1973. 16 (11). С. 22–24.
 21. Бортун А. И., Кващенко А. П. Комплексообразование при сорбции ионов Cu , Co , Zn аморфными фосфатами титана и циркония. *Журн. прикл. химии*. 1990. 64(7). С. 1963–1966.
 22. Дзязько Ю. С., Трачевский В. В., Рождественская Л. М., Василюк С. Л., Беяков В. Н. Взаимодействие сорбированных ионов Ni(II) с аморфным гидрофосфатом циркония. *Журн. физ. химии А*. 2013. 87(5). С. 857–862.
 23. Бортун А. И., Малиновский Г. А., Хайнаков С. А., Беяков В. Н. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония. *Укр. хим. журн.* 1990. 56(1). С. 6–9.
 24. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах. *Успехи химии*. 1997. 66(7). С. 641–659.
 25. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 1965. 65(2). P. 177–198.
 26. Tamura H. Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases. *J*

- Colloid Interface Sci.* 2004. 279 (1). P. 1–22.
27. Serrano S., O'Day P.A., Vlassopoulos D., García-González^a M.T., Garrido F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. 73(3). P. 543–558.
28. Lund T.J., Koretsky C.M., Landry C.J, Schaller M.S., Das S. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochem. Trans.* 2008. 9. P. 9–19.
29. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Василюк С. Л. Подвижность анионов Cr (VI) в фазе амфотерного неорганического ионита. *Химия и технология воды.* 2008. 30(5). С. 498–508.
30. Мальцева Т. В., Яценко Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н. Влияние введения гидроксидов марганца и гидратированного оксида алюминия на пористую структуру и заряд поверхности оксигидратов Zr (IV), Ti (IV) и Sn (IV). *Журн. прикл. химии.* 2011. 84(5). С. 756–761.
31. Мальцева Т. В., Яценко Т. В., Пальчик О. В., Дзязько Ю. С. Вплив діоксиду марганцю в оксигидратах Zr, Sn, Ti на адсорбцію іонів свинцю, стронцію та радіонуклідів ⁹⁰Sr. *Укр. хім. журн.* 2017. 83(11). С. 26–32.
32. Мальцева Т. В. Анализ возможности применения эффективных сорбционных материалов для переработки жидких отходов на АЭС Украины. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* 2015. 17(2). С. 50–61.
33. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $M_xO_y \cdot nH_2O$, M = Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV). *Desalination and Water Treatment.* 2011. 35 (1–3). P. 295–299.
34. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Сорбция ионов Cr (VI) оксигидратами состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, где M - Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV). *Коллоидный журн.* 2012. 74(3). С. 337–342.
35. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M – Zr, Ti, Sn. *Укр. хім. журн.* 2012. 78(1). С. 6–11.
36. Мальцева Т. В. Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу оксигидратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції кисень-вмісних іонів. *Укр. хім. журн.* 2018. 84(8). С. 84–90.
37. Мальцева Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н. Адсорбция Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) двойными гидроксидными на основе оксида Al и оксидов Zr, Sn и Ti. *Журн. физ. химии А.* 2009. 83(13). С. 2336–2339.
38. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M – Zr, Ti, Sn. *Укр. хім. журн.* 2012. 78(1). С. 6–11.
39. Дзязько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония. *Журн. прикл. химии.* 2006. 79(5). С. 778–782.
40. Яценко Т. В., Мальцева Т. В., Пальчик А. В., Атаманюк В. Ю., Беляков В. Н. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III–IV групп по данным потенциометрического титрования. *Укр. хім. журн.* 2006. 72(7). С. 10–14.
41. Яценко Т. В., Мальцева Т. В., Куделко Е. О. Расчет удельной поверхности пористых оксигидратных адсорбентов из величины емкости двойного электрического слоя. *Журн. прикл. химии.* 85(3). С. 383–387.
42. De Faria A., Trasatti S. The Parsons–Zobel plot for systems of suspended particles: a specific experimental test. *J. Electroanal Chem.* 1998. 448(2). P. 159–162.
43. Стрелко В. В., Беляков В. Н., Бортун А. И., Хайноков С. А. Исследование селективной сорбции сульфат-ионов гидратированным диоксидом циркония. *Журн. физ. химии.* 1980. 64(2). С. 408–412.

44. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L. M., Vasi-lyuk S. L., Belyakov V. N., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: chromi-um transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2009. 196(1–2). P. 3–21.
45. Атаманюк В. Ю., Мальцева Т. Ю., Бе-ляков В. Н. Извлечение бора из водных растворов с использованием гидратированного ди-оксида циркония. *Химия и технология воды*. 2002. 24(3). С. 238–247.
46. Zhuravlev I., Zakutevsky O., Psareva T., Ka-nibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G. Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. 254(1). P. 85–89.
47. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinit-skii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. 4(8). P. 4806–4814.
48. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Ruset-skii I.A., Kolbasov G.Y. Synthesis of reduced graphene oxide obtained from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties. In: Aliofkhazraei M., Ali N., Wil-liam I., Milne W.I., Ozkan C.S., Mitura S., Ger-vasoni J.L. (eds). *Graphene science handbook: fabrication methods*. Boca Raton, London, New York: CRS press, 2016. P. 205–226.
49. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Y., Strubov Y.Y. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J. Phys.* 2016. 7(1). P. 3–11.
50. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: an efficient tool for fabrication of carbon nano-matials. In: Inamuddin, Boddula A.R., Altal-hi T. (eds.). *Polysaccharides: Properties and Applications*. Hoboken: Wiley. 2021. P. 337–366.
51. Новикова Е. М., Мальцева Т. В., Бе-ляков В. Н., Собкевич В. А., Шваб Н. А. Природа синергического эффекта на композицион-ных материалах углерод – гидроксид цирко-ния. *Укр. хим. журн.* 1991. 57(9). С. 928–929.
52. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N., Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mecha-nism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Sur-face Sci.* 2004. 548(1–3). P. 281–290.
53. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsen-ko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and grapheme oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2018. 9(4). P. 417–431.
54. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. 39(1). P. 228–240.
55. Volkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Efimov O.N., Os'makov M.I. Measuring the specific surface area of carbon nanomate-rials by different methods. *Russ. J. Electrochem.* 2014. 50(11). P. 1099–1101.
56. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Ya., Bildyukevich A.V., Yatsenko T.V. Composite adsorbents including oxidized graphene: ef-fect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2019. 10(4). P. 432–445.
57. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders, In: Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. (eds). *Porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London: Springer-Verlag, 2014. P. 1–6.
58. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Mar-tovyi I.S. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complex-es of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2022. 12(3). P. 651–663.
59. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Iva-nova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Ru-setskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G.

- Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. 10(12). P. 4591–4602.
60. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilyukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica.* 2019. 50. P. 63–171.
61. Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V., Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc. Phys.* 2019. 222. P. 209–224.
62. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys.* 2020. 246. P. 93–110.
63. Perlova O.V., Ivanova I.S., Dzyazko Yu.S., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Sorption of U(VI) compounds on inorganic composites containing partially unzipped multiwalled carbon nanotubes. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(1). P. 16–31.
64. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Malinovska A.A., Palchik A.V. Peculiarities of U(VI) sorption on composites containing hydrated titanium dioxide and potassium-cobalt hexazanoferate (II). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(4). P. 344–357.
65. Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Руденко О. С., Железнова Л. І., Беляков В. Н. Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту. *Доповіді Національної академії наук України.* 2013. (8). С. 135–140.
66. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.* 2019. 6(2). P. 250–259.
67. Kotvitskyy A.G., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation. *Separ. Purif. Technol.* 2005. 41(3). P. 329–334.
68. Fortune business insight. The global lithium market is projected to grow from USD 3.83 billion in 2021 to USD 6.62 billion in 2028 at a CAGR of 8.1% during the 2021–2028 period. <https://www.fortunebusinessinsights.com/lithium-market-104052>
69. Kapusta N.D., Mossaheb N., Etzersdorfer E., Hlavin G., Thau K., Willeit M., Praschak-Rieder N., Sonneck G., Leithner-Dziubas K. Lithium in drinking water and suicide mortality. *Braz. J. Psych.* 2011. 198(5). P. 346–350.
70. World Health Organization. EAEU Technical Regulation On Safety of Packaged Potable Water Including Natural Mineral Water (TR EAEU 044/2017) with 3 annexes. 2017. https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=E-AEU%20Technical%20Regulation%20on%20Packaged%20Water_Moscow_Russian%20Federation_10-30-2017.pdf
71. Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I. Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Sci. Total Envir.* 2018. 639. P. 1188–1204.
72. Xin H., Kaur S., Kostecki R. Mining lithium from seawater. *Joule.* 2020. 4(7): P. 1357–1358.
73. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem K., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progr. Mater. Sci.* 2016. 84. P. 276–313.
74. Salman S., Lottermoser B.G., Alessi D.S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Appl. Mater. Today.* 2020. 19. P. 100638.
75. Li L., Deshmane V., Paranthaman M., Bhave R., Moyer B., Harrison S. Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review. *Johnson Matthey Technology Review,*

2018. 62(2). P. 161–176.
76. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Ponomarova L.M., Dzyazko Y.S. Selective to lithium ions nanocomposite sorbents based on TiO_2 containing manganese spinel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021. (4). P. 126–133.
77. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.M. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Khim. Phiz. Tekhnol. Poverhni*. 2014.5 (3). P. 303–308.
78. Chaban M.A., Palchik A.V., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Linkov V.M. Characterization of sorption materials containing oxides of multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2016. 3(20). P. 8–21.
79. Чабан М. А., Рождественская Л. М., Пальчик А. В., Беляков В. Н. Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред. *Химия и технология воды*. 2016. 38 (1). С. 14–24.
80. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Dzyazko Y.S. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Appl. Nanosci*. 2019. 9(5). P. 1037–1045.
81. Rozhdestvenska L.M., Chaban M.O., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Dzyazko O.G. Formation of lithium-selective sorbent in nanoreactors of the support based on titanium dioxide. *Appl. Nanosci*. 2021. 12(4). P. 1113–1122.
82. Чабан М. О., Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С. Електромембранне вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі TiO_2 - MnO_2 . *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. (2). С. 135–143.
83. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V. Sorption removal of Li^+ ions from multicomponent solutions. Regeneration of sorbents and processing of concentrate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. (4). P. 177–186.
84. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Namor A.F.D. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. 283(2). P. 488–494.
85. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Namor A.F.D. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. 285(1). P. 18–26.
86. Tian B., Hua S., Liu J. Cyclodextrin-based delivery systems for chemotherapeutic anticancer drugs: A review. *Carbohydr. Polym*. 2020. 232. P. 115805.
87. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Y. Formation of the nanostructure on a silica surface as mercury(II) ions adsorption sites. *Inorgan. Chim. Acta*. 2009. 362(7). P. 2222–2230.
88. Strazhesko D.N., Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.C. Mechanism of cation exchange on silica gels. *J. Chromatography A*. 1974. 102. P. 191–195.
89. Коломієць Е. О., Дзязько Ю. С., Мальцева Т. В. Електропровідні та сорбційні властивості композитів на основі іонообмінних матеріалів. *Укр. хім. журн*. 2019. 85(3). P. 81–97.
90. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys*. 2019. 222. P. 235–253.
91. Dzyazko Y., Omel'chuk A. Porous Ionic Polymers. In: Inamuddin, Ahamed M.I., Boddula R. Porous Polymer Science and Applications. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2022. P. 37–59.
92. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci*. 1983. 13(3). P. 307–326.

93. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 2004.104(10). P. 4535–4585.
94. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. 246. P. 196–216.
95. Дзязько Ю. С., Пономарева Л. Н., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е. Кинетика обмена Ni^{2+} на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера. *Журн. физ. химии А.* 2012. 86(6). С. 913–919.
96. Дзязько Ю. С., Пономарева Л. Н., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е. Электропроводящие свойства гелевого ионита, модифицированного наночастицами гидрофосфата циркония. *Электрохимия.* 2013. 49(3). С. 209–215.
97. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. 48(14). P. 2140–2149.
98. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination.* 2014. 342. P. 52–60.
99. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Micropor Mesopor Mater.* 2014. 198. P. 55–62.
100. Dzyazko Yu., Ponomarova L., Volfkovich Yu., Tsirina V., Sosenkin V., Nikolska N., Belyakov V. Influence of zirconium hydrophosphate nanoparticles on porous structure and sorption capacity of the composites based on ion exchange resin. *Chem. Chem. Technol.* 2016. 19(3). P. 329–335.
101. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc. Phys.* 2018. 214. P. 63–77.
102. Dzyazko Y.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment.* 2017. 69. P. 142–152.
103. Коломієць Є. О., Мальцева Т. В., Дзязько Ю. С. Органо-неорганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів. *Питання хімії та хімічної технології.* 2019. (1). С. 18–25.
104. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater. Today: Proc.* 2019. 6(2). P. 260–269.
105. Коломієць Є. А., Беяков В. Н., Пальчик А. В., Мальцева Т. В., Железнова Л. И. Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана. *J. Water Chem. Technol.* 2017. 39(2). С. 80–84.
106. Мальцева Т. В., Коломієць Є. А., Василюк С. Л. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка. *Хімія і технологія води.* 2017. 39(4). С. 214–219.
107. Kolomiyets Ye.O., Kudelko E.O., Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Dzyazko Yu.S. Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2018.22(1). P. 11–19.
108. Kolomiyets Y.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in

a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.* 2016. 2(2).

109. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite> anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. 9(5). P. 997–1004.
110. Dzyazko Yu., Borysenko Yu., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry. *Mater. Today: Proc.* 2022. 50(4). P. 496–501.
111. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 2018. 210. P. 3–15.
112. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 209.
113. Dzyazko Y.S. Applications of Ion Exchange Resins in Water Softening. In: Inamuddin, Khan M., Mazumder M.A.J., Luqman M. (eds.) *Ion Exchange Resins: Biomedical and Environmental Applications*. Millersville: Materials Research Forum LLC. 2021. P. 142–165.
114. Перлова О. В., Дзязько Ю. С., Іванова І. С., Малиновська О. О., Пальчик О. В. Неорганічні та полімерні модифіковані сорбенти: вилучення урану (VI) з водних розчинів та регенерація. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. (6). С. 125–132.
115. Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С. Сорбенти на основі некарбонізованої рослинної сировини. *Укр. хім. журн.* 2022. 88(5). С. 37–68.
116. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Fedina I.V., Ponomaryova L.M., Nikovska G.M., Dzyazko O.G. Hydrated iron oxide

embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water, Air and Soil Pollut.* 2022. 233(6). P. 205.

REFERENCES

1. Clearfield A, Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observation on its ion exchange behaviour. *J Inorg Nucl Chem.* 1964. 26(1): 117–129.
2. Alberti G., Toracca F. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 2. Synthesis of crystalline zirconium and titanium phosphates by direct precipitation. *J. Inorg Nucl Chem.* 1968. 30(5): 317–318.
3. Cheng Yu., Chuah G.K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chin. Chem. Lett.* 2020. 31(2): 307–310.
4. Yamanaka S., Tanaka M. Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate. *J Inorg. Nucl. Chem.* 1979. 41(1): 45–48.
5. Krogh A.M., Norby A.P., Hanson J.C., Hanson J.C., Vogt T. Preparation and characterization of a new 3-dimensional zirconium hydrogen phosphate τ -Zr(HPO₄)₂. Determination of the complete crystal structure combining synchrotron X-ray single-crystal diffraction and neutron powder diffraction. *Inorg. Chem.* 1998. 37(5): 876–881.
6. Clearfield A., Bortun A.I., Bortun L.N., Garcia J.R. Direct hydrothermal synthesis of zirconium phosphate and zirconium arsenate with a novel basic layered structure in alkaline media. *Inorg Chem Commun.* 1998. 1(6): 206–208.
7. Alberti G., Costantino U., Allulli S., Massucci M.A. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XIV. Forward and reverse sodium-potassium ion exchange isotherms on crystalline zirconium phosphate. *J Inorg. Nucl. Chem.* 1973. 35(4): 1339–1346.
8. Rudolf P.R., Clearfield A. Time of flight neutron powder Rietveld refinement of the ZrKH(PO₄)₂ structure. *Inorg. Chem.* 1985. 24(22): 3714–3715.

9. Costantino U., Szirtes L., Kuzmann E., Megyeri J., Lázár K. Exchange of iron ions into layers of α -zirconium phosphate. *Solid State Ionics*. 2001. 141–142: 359–364.
10. Grevillot G., Dzyazko J., Kazdobin K., Belyakov V. The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion-exchangers based on titanium phosphate. *Solid State Electrochem.* 1999. 3(2): 104–110.
11. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Mobility of Ni(II) ions in inorganic ion exchangers based on zirconium hydroxophosphate. *Theor. Exp. Chem.* 2003. 39(6): 368–373.
12. Dzyaz'ko Yu.S., Belyakov V.N., Rozhdestvenskaya L.M. Character of kinetics of Ni(II) ion sorption on ion-exchange resins. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*. 2003. 69(7–8): 8–12.
13. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion-exchangers. *Separ Purif Technol.* 2005. 45 (2): 141–146.
14. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V. Recovery of Nickel Ions from Dilute Solutions by Electrodialysis Combined with Ion Exchange. *Russ. J Appl. Chem.* 2005. 78(3): 418–424.
15. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Belyakov V.N. Electric transport of Ni^{2+} and H^+ in ion-exchange resins. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 2003. 25(6): 515–524.
16. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni^{2+} -containing solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination*. 2006. 198: 247–255.
17. Bortun A.I., Belyakov V.N., Strelko V.V., Karaseva T.A. Investigation into sorption kinetics of alkali metal cations on specifically formed samples of zirconium phosphate. *Soviet J Phys. Chem.* 1979. 53(8): 2060–2063.
18. Mitchenko T.E., Belyakov V.N., Roitenberg A.M., Postolov L.E. Study of the chemical stability of a titanium phosphate based sorbent. *J Appl Chem USSR*/ 1986. 59 (7 pt 1): 1337–1340.
19. Mitchenko T.E., Strelko V.V., Belyakov V.N., Postolov L.E. Removal of cadmium from wastewater by sorbent based on titanium phosphate. *Soviet J Water Chem. Technol.* 1983. 5(5): 53–57.
20. Laskorin B.N., Goldobina V.A., Kopanov A.M. Sorption of ions of bivalent ferrous metals and iron with inorganic ion-exchangers based on titanium phosphate. *Izvestiya Vuzov. tsvetnaya Metallurgiya*. 1973. 16(11): 22–24.
21. Bortun A.I., Kvashenko A.P. Complex formation during the sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Zn^{2+} ions by amorphous titanium and zirconium phosphates. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1990. 64(7): 1963–1966.
22. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Interaction of sorbed Ni (II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russ. J Phys. Chem. A*. 2013. 87(5): 857–862.
23. Bortun A.I., Malinovskii G.A., Khainakov S.A., Belyakov V.N. Amphoteric properties of ionites based on titanium and zirconium phosphates with a low phosphorus content. *Soviet. Progr. Chem.* 1990. 56(1): 6–9.
24. Yaroslavl'tsev A.B. Ion exchange on inorganic sorbents. *Russ Chem Rev.* 1997. 66(7): 579–596.
25. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 1965. 65(2): 177–198.
26. Tamura H. Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases. *J Colloid Interface Sci.* 2004. 279 (1): 1–22.
27. Serrano S., O'Day P.A., Vlassopoulos D., García-González M.T., Garrido F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim Cosmochim Acta*. 2009. 73(3): 543–558.
28. Lund T.J., Koretsky C.M., Landry C.J., Schaller M.S., Das S. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochem Trans.* 2008.

- 9: 9–19.
29. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. Mobility of Cr(VI) anions in the phase of the amphoteric inorganic ion exchanger. *J Water Chem. Technol.* 2008. 30(5): 281–287.
30. Mal'tseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. The effect of introduction of manganese hydroxide and hydrated aluminum oxide on the pore structure and surface charge of Zr (IV), Ti (IV), and Sn (IV) oxyhydrates. *Russ. J Appl. Chem.* 2011. 84(5): 756–761.
31. Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Palchik O.V., Dzyazko Yu.S. Influence of introduction of manganese dioxide in the Zr(IV), Ti(IV), and Sn(IV) oxyhydrates on the adsorption of lead ions, strontium ions and radionuclides ^{90}Sr . *Ukr. Chem. J.* 2017. 83(11): 26–32.
32. Maltseva T.V. Analysis ability to application of effective sorption materials for liquid waste treatment on the nuclear plants of Ukraine. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technological News.* 2015. 17(2): 50–61.
33. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV)}$. *Desalination and Water Treatment.* 2011. 35 (1–3): 295–299.
34. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ composition, where M is Zr (IV), Ti (IV), or Sn (IV). *Colloid J.* 2012. 74(3): 337–342.
35. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion exchange properties of oxyhydrates of the composition of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr, Ti, Sn}$. *Ukr. Chem. J.* 2012. 78(1): 6–11.
36. Maltseva T.V. Effect of the introduction of manganese and aluminium oxides in the composition of zirconia, titan, tin oxyhydrate on selection and kinetics of sorption of oxygen-containing ions. *Ukr. Chem. J.* 2018. 84(8): 84–90.
37. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russ. J Phys. Chem. A.* 2009. 83(13): 2336–2339.
38. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion exchange properties of oxyhydrates of the composition of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr, Ti, Sn}$. *Ukr. Chem. J.* 2012. 78(1): 6–11.
39. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak N.V., Vasilyuk S.L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ. J Appl. Chem.* 2006. 79(5): 769–773.
40. Yatsenko T.V., Maltseva T.V., Palchik A.V., Atamaniuk V.Yu., Belyakov V.N. Determination of specific surface of oxyhydrates of elements III–IV groups by potentiometric titration. *Ukr. Chem. J.* 2006. 72(7): 10–14.
41. Yatsenko T.V., Maltseva T.V., Kudelko E.O. Specific surface area calculation on the basis of electric double layer capacitance for porous oxyhydrate adsorbents. *Russ. J Appl. Chem.* 2012. 85(3): 359–387.
42. De Faria A., Trasatti S. The Parsons–Zobel plot for systems of suspended particles: a specific experimental test/ *J Electroanal. Chem.* 1998. 448(2): 159–162.
43. Strelko V.V., Belyakov V.N., Bortun A.I., Khajnakov S.A. Study of selectivity of sulfate - ion sorption by hydrated zirconium dioxide. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii (USSR)*. 1980. 64(2): 408–412.
44. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2009. 196(1–2): 3–21.
45. Atamanyuk V.Yu., Mal'tseva T.V., Belyakov V.N. Extraction of boron from aqueous solutions using hydrous zirconia. *Khimiya i Tekhnologiya Vody.* 2002. 24(3): 238–247.
46. Zhuravlev I., Zakutovsky O., Psareva T., Kanibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G.

- Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions. *J Radioanal Nucl. Chem.* **2002**. **254(1)**: 85–89.
47. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W, Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. **4(8)**: 4806–4814.
48. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Y. Synthesis of reduced graphene oxide obtained from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties. In: Aliofkhazraei M, Ali N, William I. Milne WI, Ozkan CS, Mitura S, Gervasoni JL. (eds). *Graphene science handbook: fabrication methods*. Boca Raton, London, New York: CRS press, 2016. 205–226.
49. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Y., Strubov Y.Y. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J Phys.* 2016. **7(1)**: 3–11.
50. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: an efficient tool for fabrication of carbon nanomaterials. In: Inamuddin, Boddula AR, Altalhi T. (eds.). *Polysaccharides: Properties and Applications*. Hoboken: Wiley. 2021. 337–366.
51. Novikova E.M., Maltseva T.V., Belyakov V.N., Sobkevich V.A., Shvab N.A. Nature of synergetic effect in compositional materials carbon-zirconium hydroxide. *Ukr. Khim. Zh.* 1991. **57(9)**: 928–929.
52. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N., Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Surface Sci.* 2004. **548(1–3)**: 281–290.
53. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him Fiz Tehnol. Poverhni*. 2018. **9(4)**: 417–431.
54. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39(1)**: 228–240.
55. Volkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Efimov O.N., Os'makov M.I. Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.* 2014. **50(11)**: 1099–1101.
56. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Ya., Bilydukevich A.V., Yatsenko T.V. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him Fiz Tehnol. Poverhni*. 2019. **10(4)**: 432–445.
57. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders, In: Volkovich YuM, Filippov AN, Bagotsky VS. (eds). *Porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London: Springer-Verlag, 2014. 1–6.
58. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl Nanosci.* 2022. **12(3)**: 651–663.
59. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl Nanosci.* 2020. **10(12)**: 4591–4602.
60. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilydukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 2019. **50**: 63–171.
61. Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V.,

- Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc. Phys.* 2019. 222: 209–224.
62. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc. Phys.* 2020. 246: 93–110.
63. Perlova O.V., Ivanova I.S., Dzyazko Yu.S., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Sorption of U(VI) compounds on inorganic composites containing partially unzipped multiwalled carbon nanotubes. *Him Fiz Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(1): 16–31.
64. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Malinovska A.A., Palchik A.V. Peculiarities of U(VI) sorption on composites containing hydrated titanium dioxide and potassium-cobalt hexafluoroantimonate (II). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(4): 344–357.
65. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Rudenko O.S., Zheleznova L.I., Belyakov V.N. New selective nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2013. (8): 135–140.
66. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today: Proc.* 2019. 6(2): 250–259.
67. Kotvitsky A.G., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation. *Separ Purif Technol.* 2005. 41(3): 329–334.
68. Fortune business insight. The global lithium market is projected to grow from USD 3.83 billion in 2021 to USD 6.62 billion in 2028 at a CAGR of 8.1% during the 2021–2028 period. <https://www.fortunebusinessinsights.com/lithium-market-104052>
69. Kapusta N.D., Mossaheb N., Etzersdorfer E., Hlavin G., Thau K., Willeit M., Praschak-Rieder N., Sonneck G., Leithner-Dziubas K. Lithium in drinking water and suicide mortality. *Braz J Psych.* 2011. 198(5): 346–350.
70. World Health Organization. EAEU Technical Regulation On Safety of Packaged Potable Water Including Natural Mineral Water (TR EAEU 044/2017) with 3 annexes. 2017. https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=E-AEU%20Technical%20Regulation%20on%20Packaged%20Water_Moscow_Russian%20Federation_10-30-2017.pdf
71. Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I. Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Sci Total Envir.* 2018. 639: 1188–1204.
72. Xin H., Kaur S., Kostecki R. Mining lithium from seawater. *Joule.* 2020. 4(7): 1357–1358.
73. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem K., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progr Mater Sci.* 2016. 84: 276–313.
74. Salman S., Lottermoser B.G., Alessi D.S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Appl Mater Today.* 2020. 19: 100638.
75. Li L., Deshmane V., Paranthaman M., Bhav R., Moyer B., Harrison S. Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review. *Johnson Matthey Technology Review.* 2018. 62(2): 161–176.
76. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Ponomarova L.M., Dzyazko Y.S. Selective to lithium ions nanocomposite sorbents based on TiO₂ containing manganese spinel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2021. (4): 126–133.
77. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.M. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂. *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverhni.* 2014. 5 (3): 303–308.
78. Chaban M.A., Palchik A.V., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Linkov V.M. Characterization of sorption materials containing oxides of

- multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2016. 3(20): 8–21.
79. Chaban M.A., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Selectivity of new inorganic ion-exchangers based on oxides of titanium and manganese at sorption of lithium from aqueous media. *J Water Chem. Technol*. 2016. 38 (1): 14–24.
80. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Dzyazko Y.S. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Appl Nanosci*. 2019. 9(5): 1037–1045.
81. Rozhdestvenska L.M., Chaban M.O., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Dzyazko O.G. Formation of lithium-selective sorbent in nanoreactors of the support based on titanium dioxide. *Appl-Nanosci*. 2021. 12(4): 1113–1122.
82. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S. Electromembrane recovery of Li^+ ions from aqueous solutions using a sorbent based on TiO_2 MnO_2 . *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. (2): 135–143.
83. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V. Sorption removal of Li^+ ions from multicomponent solutions. Regeneration of sorbents and processing of concentrate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. (4): 177–186.
84. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Namor AFD. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J Colloid Interface Sci*. 2005. 283(2): 488–494.
85. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Namor AFD. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties. *J Colloid Interface Sci*. 2005. 285(1): 18–26.
86. Tian B., Hua S., Liu J. Cyclodextrin-based delivery systems for chemotherapeutic anticancer drugs: A review. *Carbohydr. Polym*. 2020. 232: 115805.
87. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Y. Formation of the nanostructure on a silica surface as mercury(II) ions adsorption sites. *Inorganic Chim Acta*. 2009. 362(7): 2222–2230.
88. Strazhesko D.N., Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.C. Mechanism of cationexchange on silica gels. *J Chromatography A*. 1974. 102: 191–195.
89. Kolomiyets E.O., Dzyazko Yu.S., Maltseva T.V. Electrical conductivity and sorption properties of the composites based on ion exchange polymers. *Ukr. Chem. J*. 2019. 85(3): 81–97.
90. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys*. 2019. 222: 235–253.
91. Dzyazko Y., Omel'chuk A. Porous Ionic Polymers. In: Inamuddin, Ahamed MI, Boddula R. Porous Polymer Science and Applications. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2022. 37–59.
92. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J Membr Sci*. 1983. 13(3): 307–326.
93. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev*. 2004. 104(10): 4535–4585.
94. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique. *Adv Colloid Interface Sci*. 2017. 246:196–216.
95. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni^{2+} exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ. J Phys. Chem. A*. 2012. 86(6): 913–919.
96. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Rus. J Electrochem*. 2013. 49(3): 209–215.

97. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions. *Separ Sci Technol.* 2013. 48(14): 2140–2149.
98. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination.* 2014. 342: 52–60.
99. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. 198: 55–62.
100. Dzyazko Yu., Ponomarova L., Volkovich Yu., Tsirina V., Sosenkin V., Nikolska N., Belyakov V. Influence of zirconium hydrophosphate nanoparticles on porous structure and sorption capacity of the composites based on ion exchange resin. *Chem. Technol.* 2016. 19(3): 329–335.
101. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc. Phys.* 2018. 214: 63–77.
102. Dzyazko Y.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment.* 2017. 69: 142–152.
103. Kolomiets E.O., Maltseva T.V., Dzyazko Yu.S. Organic-inorganic ion-exchangers for selective electrodeionization of diluted aqueous solutions. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019. (1): 18–25.
104. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. 6(2): 260–269.
105. Kolomiyets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate. *J Water Chem. Technol.* 2017. 39(2): 80–84.
106. Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal. *J Water Chem. Technol.* 2017. 39(4): 214–219.
107. Kolomiyets Ye.O., Kudelko E.O., Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Dzyazko Yu.S. Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2018. 22(1): 11–19.
108. Kolomiyets Y.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int J Water Wastewater Treat.* 2016. 2(2).
109. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. [https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals](https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite%20anion-exchangers%20modified%20with%20nanoparticles%20of%20hydrated%20oxides%20of%20multivalent%20metals). *Appl Nanosci.* 2019. 9(5): 997–1004.
110. Dzyazko Yu., Borysenko Yu., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry. *Mater Today: Proc.* 2022. 50(4): 496–501.
111. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc Phys.* 2018. 210: 3–15.

112. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale Res Let.* 2017. 12: 209.
113. Dzyazko Y.S. Applications of Ion Exchange Resins in Water Softening. In: by Inamuddin, Khan M, Mazumder MAJ, Luqman M. (eds.) *Ion Exchange Resins: Biomedical and Environmental Applications*. Millersville: Materials Research Forum LLC. 2021: 142–165.
114. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Ivanova I.S., Malinovska O.O., Palchik A.V. Inorganic and polymer modified sorbents: removal of uranium (VI) from aqueous solutions and regeneration. *Voprosy Khimiii Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. (6): 125–132.
115. Kolomiets Y., Dzyazko Yu. Sorbents based on non-carbonized vegetable raw materials. *Ukr. Chem. J.* 2022. 88(5): 37–68.
116. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Fedina I.V., Ponomaryova L.M., Nikovska G.M., Dzyazko O.G. Hydrated iron oxide embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water, Air and Soil Pollut.* 2022. 233(6): 205.

Стаття надійшла 06.01.2023.