

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Марченка Олексія Михайловича «Вилуговування важких металів з осадів стічних вод», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

### Актуальність обраної теми

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена наявною екологічною небезпекою від безстрокового зберігання чи неконтрольованого використання осадів стічних вод. Такі осади могли б бути цінним органомінеральним добривом, але через високі, у порівнянні з сільськогосподарськими ґрунтами, концентрації важких металів (ВМ) складаються і займають великі площі цінних земель..

Кондиціонування осадів стічних вод шляхом вилуговування металів може забезпечити раціональне природокористування, але має ряд недоліків. Найпершим з них є велика кількість реагентів для здійснення такого процесу. Тому важливим є пошук способів раціонального проведення вилуговування металів з осадів, аби зробити його економічно вигідним і, зрештою, ввести у промислову практику. Таку задачу важко розв'язувати, адже осади стічних вод є реальною складною системою, і аналіз її поведінки у науковій літературі зводиться до напрацювання масиву емпіричних даних, що не дає змоги цілеспрямовано розробляти технологічні операції або прогнозувати поведінку осадів у різних умовах. Тому перед дослідженням процесів вилуговування металів слід отримати узагальнення відомих експериментальних даних щодо поведінки металів при очищенні стічних вод.

В рамках проведеної роботи було визначено вміст 24 металів та 4 неметалів у різних типах осадів стічних вод Бортницької станції аерації м. Києва, проведено дослідження фізико-хімічних властивостей таких осадів, експериментально перевірено процес хіміко-біологічного вилуговування металів з осадів при введенні елементної сірки або залізного купоросу у різноманітних дослідах. Також запропоновано та перевірено вилуговування металів з поверненням до реакційного об'єму рідкої фази оброблених осадів, на відміну від раніше запропонованого повернення твердої фази, що дозволило здійснити концентрування металів у рідкій фазі осадів.

Таким чином, у роботі вирішується важлива екологічна проблема – розробка раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами. Не менш важливим питанням, розглянутим у дисертації, є дослідження фізико-хімічних властивостей та поведінки ВМ у процесах очищення побутових стічних вод.

ІКХХВ АН У

Вхідний № 135

« 22 »

06

2016 р.

### **Зв'язок з науковими програмами, планами, темами**

У дисертаційну роботу ввійшли результати досліджень, у яких дисертант брав участь як виконавець протягом 2012 – 2015 років відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України: за відомчими темами НАН України – «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 рр., д/р 0112U000040); «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013–2017 рр., д/р 0113U000833); за конкурсними темами – «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., д/р 0110U005403) у рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Цільова комплексна міждисциплінарна програма наукових досліджень НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища».

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій**

Наукові положення та висновки за результатами досліджень дисертаційної роботи коректно обґрунтовані та опираються на основні закони неорганічної та фізичної хімії, а також не суперечать основним положенням загальної хімічної технології.

### **Достовірність результатів дисертаційної роботи**

Достовірність отриманих експериментальних даних забезпечується використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу, а саме: атомно-абсорбційної та емісійної спектроскопії, а також мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою. Використання класичних методів валового аналізу неметалів (К'ельдаля та Йодльбауера для визначення загального азоту, аргентометричне визначення загального хлору, осадження комплексу фосфомолібдату амонію для визначення загального фосфору, окиснення зразків бромною водою і титриметричний аналіз для визначення загальної сірки) також забезпечує достовірність результатів роботи. Велика кількість дослідів з вилуговування металів з осадів є визначальною для формулювання узагальнених уявлень про предмет наукової роботи.

### **Наукова новизна роботи**

Вперше детально описано шляхи накопичення ВМ у потоках осадів стічних вод для найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення міських

стічних вод з використанням активного мулу. Вплив віку мулу на накопичення металів в осадах пояснено на основі рециркуляції активного мулу із використанням формули для суми нескінченної геометричної прогресії. Показано, що збільшення віку мулу призводить до зростання у ньому концентрацій ВМ. Обґрунтовано сталість високих концентрацій ВМ у твердій фазі осадів стічних вод, а отже неможливість отримати екологічно чисті осади при інтенсивному очищенні міських стічних вод.

Вперше однозначно встановлено механізм хіміко-біологічного вилуговування ВМ з осадів стічних вод під дією нативних осадом залізоокислюючих бактерій при введенні солей Fe(II), який полягає в утворенні Fe(OH)<sub>3</sub>, що призводить до зниження рН осадів, що і є причиною вилуговування ВМ.

Вперше запропоновано використовувати рециркуляцію рідкої фази осадів стічних вод після вилуговування ВМ для накопичення металів у рідкій фазі осадів при збереженні високої ефективності процесу хіміко-біологічного вилуговування металів. За аналогією з процесами очищення стічних вод активним мулом, рециркуляція рідкої фази дає ефект накопичення металів у рідкій фазі осадів.

#### **Практичне значення одержаних результатів**

Отримані результати можуть бути використані для кращого розуміння, дослідження та регуляції систем очищення стічних вод щодо видалення ВМ, їх потоків на станціях очищення та накопичення в осадах стічних вод. Показано, що загальні потоки ВМ, а також фізико-хімічні властивості металів у процесах очищення, а саме: поглинання активним мулом, концентрації в активному мулі і у стабілізованих осадах, можуть бути представлені за допомогою регульованих параметрів роботи станцій очищення стічних вод, емпіричних даних та констант розподілу ВМ між фазами активного мулу.

Запропоновано процес вилуговування ВМ з осадів стічних вод у напівперіодичному реакторі, який передбачає повернення рідкої фази оброблених осадів для повторного використання НТ-іонів та для накопичення ВМ у рідкій фазі осадів, аналогічно процесам накопичення металів у твердій фазі активного мулу в процесах очищення стічних вод. У результаті цього у рідкій фазі осадів, по-перше, створюються високі концентрації металів, і тому подальше видалення ВМ з неї може бути більш ефективним, по-друге, підтримується стала велика популяція нативних осадом залізоокислюючих бактерій навіть без додаткового введення сполук заліза (II). Це робить вилуговування ВМ з осадів стічних вод менш реагентно витратним, оскільки слід вводити лише кислоти, причому в значно меншій кількості, ніж при суто хімічному вилугованні ВМ.

## **Коротка характеристика роботи**

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, задачі дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі дисертантом проведено критичний аналіз літератури з дослідженої теми. Показано відсутність простих якісних уявлень про накопичення важких металів у потоках речовин на станціях очищення стічних вод. Знайдено різні погляди на механізми хіміко-біологічного вилуговування металів з осадів стічних вод. Показано недоліки та переваги відомих методів вилуговування металів з осадів у порівнянні з хімічним вилуговуванням кислотами або хелатуючими речовинами. Проведений аналіз дозволив сформулювати задачі наукового дослідження, які були виконані у дисертаційній роботі.

Другий розділ містить методики проведення хімічних аналізів та опис постановок експериментів з вилуговування металів з осадів стічних вод. Додатково представлено характеристики об'єктів дослідження, місця утворення осадів стічних вод, методики виконання необхідних біологічних дослідів та статистичну обробку експериментальних результатів.

У третьому розділі представлено результати досліджень елементного вмісту різних типів осадів стічних вод, які утворюються на Бортницькій станції аерації м. Києва, а також проведено порівняння результатів із вмістом елементів у сільськогосподарських ґрунтах України. Запропоновано причини накопичення металів в осадах стічних вод – екологічну та технологічну. Перша пояснює високі концентрації металів у твердій фазі осадів, а друга є докладним описом утворення високих концентрацій металів у потоках речовин на станціях очищення стічних вод. Представлення експериментальних даних супроводжується поступовим їх узагальненням та спробами систематизації. Запропонований опис розподілу металів між фазами активного мулу використано для побудови уявлень про практичні можливості, наявні на станціях очищення, задля досягнення основної мети дисертаційної роботи. Правильність отриманих уявлень про фізико-хімічні властивості ВМ в осадах стічних вод перевірено їх використанням для пояснення концентрацій металів в осадах, а також дослідженням адсорбційних властивостей лужних та лужно-земельних металів в осадах, оскільки такі метали містяться у високих концентраціях і для них легко визначити, чи справджується ленгмюрівська модель адсорбції.

У четвертому розділі наведено результати із хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод у періодичних процесах із введенням елементної сірки або залізного купоросу. Підтверджено відомий механізм для процесу із введенням сірки, який полягає в її окисненні до сірчаної кислоти. Для процесу із введенням двовалентного заліза показано, що найбільш істотним є його окиснення і гідроліз тривалентного заліза, що і спричиняє

зниження рН. Вплив сульфідного механізму на цей процес показано як неістотний. На основі отриманих експериментальних результатів запропоновано підхід до проведення неперервного процесу вилуговування ВМ з осадів, який засновується на використанні двовалентного заліза, наявного в осадах. Для інтенсифікації такого вилуговування запропоновано повертати рідку фазу оброблених осадів до реакційного об'єму.

*П'ятий розділ* присвячено експериментальному дослідженню запропонованого у попередньому розділі неперервного вилуговування ВМ з осадів стічних вод. На початку розділу представлено очікувані властивості такого процесу, виходячи із закону збереження речовини, а також показано межі можливих концентрацій металів у рідкій фазі після такого вилуговування. Додатково пояснено умови сталості системи і досягнення нею стаціонарного стану. Приведено результати експериментів з вилуговування металів – з додаванням лише залізного купоросу, лише сірчаної кислоти та обох цих реагентів. Показано ефективність вилуговування металів та порівняння із процесом без повернення рідкої фази. Запропоновано місце такого вилуговування у системі очищення стічних вод.

*У висновках* містяться основні наукові та практичні результати з вирішення наукової проблеми розробки раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами.

*Список літератури* складається з 259 найменувань, більшість із яких англійською мовою.

*У додатках* представлено експериментальні дані із вмісту елементів в осадах стічних вод, які використовували для розрахунку табличних даних у дисертації (Додаток А), а також розширені дані щодо концентрацій металів у рідкій фазі осадів після вилуговування металів запропонованим дисертантом способом (Додаток Б).

### **Повнота висвітлення основних результатів дисертації**

Результати основних наукових досягнень, отриманих дисертантом під час виконання роботи, опубліковані у 6 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у наукометричних виданнях, 1 патент України на корисну модель та 6 тезах доповідей на наукових конференціях різних рівнів. Повнота викладу результатів дисертації у наукових фахових виданнях відповідає вимогам ДАК України.

### **Ідентичність змісту автореферату дисертації**

Зміст дисертаційної роботи «Вилуговування важких металів з осадів стічних вод» ідентичний її автореферату.

### **Зауваження до дисертаційної роботи:**

1. У дисертаційній роботі зовсім мало уваги приділено технологічно наступному після вилуговування металів із твердої фази осадів вилученню цих токсикантів із рідкої фази. Один із досить позитивних ефектів запропонованого дисертантом вилуговування полягає у збільшенні концентрацій металів у рідкій фазі оброблених осадів – користь від цього пояснена лише із загальних уявлень. Варто було б навести відому в літературі інформацію щодо ефективних способів подальшої обробки таких кислих екстрактів.
2. У роботі не проводили звичайного хімічного вилуговування металів із осадів стічних вод за відомими методиками, натомість обмежуючись контролюми хіміко-біологічного вилуговування із введенням лише розглянутих двох реагентів (залізного купоросу та елементарної сірки). Цьому питанню приділено лише декілька параграфів першого розділу (огляду літератури). Чому у якості контролей не використано такі досліді, а використано модифікації дослідів з хіміко-біологічного вилуговування металів з осадів?
3. У 3-му розділі наведено великі масиви даних щодо вмісту елементів в осадах стічних вод і у таблицях наведено порівняння із вмістом у ґрунтах. Але в тексті слід було б прописати основні закономірності, зазначені у таблицях, особливо через те, що вони використовуються у висновку до розділу та у загальних висновках дисертації. Те ж саме стосується інших чисельних результатів у загальних та розділових висновках – вони зображені на рисунках чи таблицях, але мусять бути окремо представлені у тексті розділів, який мусить певною мірою дублюватись у висновках.
4. У тексті 5-го розділу дисертації не пояснено чому не проводили вимірювання вологості осадів у реакторі при введенні залізного купоросу та сірчаної кислоти, натомість пропонується, що вологість мусить бути така сама, як у контрольному досліді без введення реагенту заліза.
5. При представленні експериментальних результатів проігноровано гарантовану неповноту розділення рідкої та твердої фаз оброблених осадів. Це призводить до того, що представлені результати, з практичної точки зору, є завищеними – при можливому промисловому вилуговуванні тверда фаза відділятиметься гарантовано у меншому ступені, ніж при постановці експериментів. При огляді наявних у наукових журналах робіт складається враження, що це є нормою у даній тематиці, але все ж слід було б це питання окремо розглянути, хоча б якісно. Зрештою, деякі роботи із вилуговування металів з осадів за останні роки зосереджуються якраз на розділенні фаз оброблених осадів.
6. Загальне місце запропонованого дисертантом вилуговування із поверненням рідкої фази, наведене в кінці 5-го розділу, та схожість процесів очищення стічних

вод і такого вилуговування, містять надміру оптимістичні чисельні пояснення. Може скластись враження, що при якомога більшому ущільненні осадів, які слід подавати на обробку, можна досягти аналогічно високих концентрацій металів у кислих екстрактах. Але, з огляду на неповноту розділення фаз, граничною величиною є не лише можливість перемішувати осади у реакторі, а також і розділяти фази після вилуговування. А автор дисертації наводить дані для ефективного розділення фаз, яке доцільне для параметрів процесу, який було перевірено експериментально, але розділення буде значно гіршим для вищих ступенів ущільнення оброблюваних осадів.

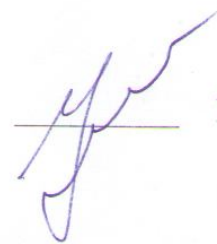
Наведені зауваження носять рекомендаційний характер, і не зменшують наукового і практичного значення результатів дисертаційної роботи.

### **Висновок**

Дисертаційна робота Марченка О.М. є завершеною науковою працею, у якій вирішена важлива екологічна проблема – розробка раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами. Дана робота відповідає паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека (хімічні науки).

Узагальнюючи вищесказане, можна стверджувати, що за актуальністю теми, науковою новизною та практичною цінністю дисертаційна робота Марченка О.М. «Вилуговування важких металів з осадів стічних вод» відповідає вимогам ДАК МОН України, а також пп. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Завідувач кафедри екології та технології  
рослинних полімерів  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут»,  
докт. техн. наук, проф.



М.Д. Гомеля

*Згідно з об'єктом:*

*Вчений секретар  
університету*



*М.А. А.А. Мельниченко*