

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. Проблема вилучення важких металів із осадів стічних вод є надзвичайно актуальною. Забруднених осадів щороку лише в м. Києві утворюється близько 36 тис. тонн за сухою речовиною, або близько 6 млн. м³ за фактичною вологістю. Навіть їх складування є важкою та витратною технічною проблемою, а про негативний вплив таких кількостей забруднених речовин на оточуюче середовище годі й говорити. Концентрації важких металів (ВМ) у таких осадах істотно вищі за ґрунтові, у результаті чого метали мігрують в довкілля, спричиняючи, на думку багатьох дослідників, стан екологічного лиха, оскільки, навіть у разі звільнення мулових полів з-під осадів, ґрунти та підземні води вже отримали величезне забруднення важкими металами. Реабілітація величезних земельних площ, кількість яких з кожним роком збільшується, є наразі недосяжною задачею.

З іншого боку, осади стічних вод завжди розглядали як добриво, оскільки поряд з надмірними концентраціями ВМ, осади містять сполуки азоту, фосфору, калію та гумінові речовини – основні біоценотичні та формуючі компоненти ґрунтів. Тому їх використання у сільському господарстві багатьох країн дозволено, хоча строго регламентується – саме за кількостями важких металів, які можна вносити у ґрунти. Вочевидь, ефективне вилучення металів з осадів стічних вод дозволить не тільки припинити недбале землекористування, а ще і отримати чисте сільськогосподарське добриво, яке можна буде використовувати навіть для реабілітації забруднених неочищеними осадами ґрунтів.

У зв'язку з викладеним, тему дисертаційної роботи Марченка О.М., пов'язану з вилуговуванням важких металів з осадів стічних вод, безумовно, слід вважати актуальною і своєчасною. Не менш актуальним питанням є дослідження фізико-хімічних властивостей та поведінки ВМ у процесах очищення побутових стічних вод для прогнозування накопичення металів в осадах станцій очищення, заснованих на використанні активного мулу.

Фактичною метою дисертаційної роботи Марченка О.М. була розробка раціонального підходу до вилуговування важких металів з твердої фази осадів стічних вод хіміко-біологічними методами, що дозволило узагальнити уявлення про механізми процесу вилуговування ВМ з осадів стічних вод, показати найбільш істотний з них при використанні сполук заліза, розробити підхід до вилуговування ВМ з використанням позитивного зворотного зв'язку, та провести експеримент з його перевірки. Підтвердженням актуальності роботи є також її зв'язок із рядом наукових програм, планів та тем, її висвітлення в публікаціях останніх років та у патенті України.

Наукова новизна та практичне значення дисертаційної роботи. Наукова новизна такої практично важливої та актуальної роботи має тісний зв'язок з можливістю застосування наведених результатів. Представлені наукові результати вказують на можливості вдосконалення існуючих систем очищення стічних вод, а також кращого розуміння вже існуючих процесів. Слід зазначити основні наукові результати дисертації:

Автором дисертації вперше детально описано накопичення ВМ у потоках осадів стічних вод для найбільш поширеного типу великомасштабних станцій очищення міських

ІКХХВ АН У

Вхідний № 136

« 22 »

06

2016р.

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 вилугування ВМ з осадів стічних вод під дією нативних осадом залізоокиснюючих бактерій при введенні солей Fe(II), який полягає в утворенні Fe(OH)₃, що призводить до зниження рН осадів. Останнє є причиною вилугування ВМ.

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

Практичне значення розглянутої роботи є очевидним. Серед основних практично значимих результатів є наступні:

- Отримані результати можуть бути використані для кращого розуміння, дослідження та регуляції систем очищення стічних вод відносно 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 стічних вод можуть бути представлені за допомогою регульованих параметрів роботи станцій очищення стічних вод, емпіричних даних та констант розподілу ВМ між фазами активного мулу.
- Запропоновано процес вилугування ВМ з осадів стічних вод у напівперіодичному реакторі, який передбачає повернення рідкої фази оброблених осадів для повторного використання H⁺-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 залізоокиснюючих бактерій навіть без додаткового введення сполук заліза (II). Це робить вилугування ВМ з осадів стічних вод менш реагентно витратним, оскільки слід вводити лише кислоти, причому в значно меншій кількості, ніж при суто хімічному вилугуванні ВМ.

Достовірність та обґрунтованість результатів, представлених у дисертації. Наведені у дисертаційній роботі наукові положення та висновки зроблені на основі масштабного масиву експериментальних результатів, одержаних з використанням сучасних фізико-хімічних методів досліджень, так і методів класичних. Слід окремо відзначити визначення неметалів в осадах стічних вод за допомогою класичних хімічних методів валового аналізу. Не менш важливою є постановка досліджень вилугування ВМ з осадів – у роботі представлено результати 13 типів постановочних дослідів з вилугування металів з осадів, серед яких періодичні вилугування у серіях послідовних дослідів та досліди з

вилуговування металів у реакторі. Таке всебічне дослідження властивостей процесу дозволило узагальнити відомі результати, а також запропонувати та перевірити нові можливості щодо проведення процесу. Наукові положення та висновки дисертації добре узгоджуються з теоретичними та емпіричними уявленнями про поведінку ВМ при очищенні стічних вод.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних результатів, їхньому всебічному аналізі в рамках сучасних підходів. Це засвідчує також апробація роботи на наукових конференціях різного рівня.

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях та відповідність змісту автореферату дисертації. Матеріали дисертаційної роботи опубліковано здобувачем у 13 наукових роботах, з яких 6 – статті у фахових наукових виданнях. В опублікованих статтях, тезах доповідей та патенті України на корисну модель висвітлені основні наукові положення, результати і висновки дисертаційної роботи, а внесок здобувача при одержанні наукових даних, що виносяться на захист, є визначальним. Отримані наукові результати свідчать про високу кваліфікацію дисертанта в області хімії та екологічної безпеки. Повнота викладу результатів дисертації у наукових фахових виданнях відповідає вимогам ДАК України.

Зміст автореферату достатньо повно та адекватно відображає як науковий напрямок дисертаційної роботи, так і запропонований автором практично важливий підхід до проведення вилуговування ВМ з осадів стічних вод, а також зроблені в роботі висновки.

Оцінка змісту дисертації:

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

Перший розділ є аналізом даних літератури з причин накопичення важких металів в осадах стічних вод та способів їх видалення з осадів. Виявлено, що в літературі відсутній докладний опис явища накопичення елементів в осадах стічних вод. Показано, що існуючі точки зору на механізм процесу хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод за допомогою нативних осадом залізоокиснюючих бактерій, у тому числі тіонових, розходяться, проте так і не встановлено який з них є найбільш істотним для зниження рН осадів. На основі цього були сформульовані мета та наукові задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристики об'єктів дослідження, методики експерименту, аналізу та контролю. Приведено методики дослідження вмісту елементів в осадах стічних вод. Наведено опис дослідів хіміко-біологічного вилуговування важких металів з осадів стічних вод у лабораторних умовах (колба). Описано процедуру вилуговування металів з осадів у напівперіодичному реакторі змішування.

Третій розділ присвячено дослідженню вмісту елементів у різних типах осадів стічних вод, які утворюються на Бортницькій станції аерації м. Києва. Наведено результати досліджень адсорбційних властивостей осадів, їх буферної ємності, вологості, зольності. Особлива увага приділяється розподілу елементів між твердою та рідкою фазами осадів. Теж саме проведено для кислотної буферної ємності осадів, що дозволило встановити її розподіл між фазами осадів, а далі – у останньому розділі – використати це як важливий практичний

результат, а саме: повертаючи рідку фазу оброблених вилюговуванням осадів до реактора можна зсунути фізико-хімічну рівновагу процесу у бік насичення твердої фази осадів кислотними еквівалентами. Причина результатів останнього розділу криється саме у цих простих і якісно проведених дослідженнях кислотної буферної ємності осадів. Серед матеріалу третього розділу варто відзначити математичний опис накопичення ВМ у потоках стічних вод на станціях очищення, який дозволяє критично розглядати та аналізувати поведінку металів при очищенні стічних вод, а у наступних розділах – під час їх вилюговування з осадів.

У четвертому розділі представлено результати 10 типів дослідів вилюговування металів з осадів стічних вод, розглянуто фізико-хімічні зміни осадів у цих процесах та розподіл важких металів між твердою та рідкою фазами. Показано істотні фактори (рН та E_h) процесу вилюговування металів та найбільш істотні чинники – окиснення елементної сірки або двовалентного заліза. Однозначно встановлено механізм хіміко-біологічного вилюговування металів при введенні в осаді солі двовалентного заліза, а саме: залізо окиснюється бактеріями, і далі гідролізує, що і призводить до зниження рН осадів. При цьому гравіметрично встановлено, що найбільш ймовірною формою прореагованого заліза є осад його гідроксиду (III). Тобто, механізм безперервного процесу хіміко-біологічного вилюговування полягає у заміщенні H^+ - іонами ВМ у нерозчинних солях та центрах адсорбції твердої фази ОСВ. Залізо, яке міститься у відновлених формах в достатньо великих концентраціях у твердій фазі осадів стічних вод, у результаті вилюговування за гідролізічним механізмом полишає систему у вигляді гідроксиду заліза (III), а рециркуляція рідкої фази дозволяє повторно використовувати H^+ - іони, які не були задіяні.

П'ятий розділ повністю присвячено запропонованому дисертантом процесу вилюговування металів з осадів стічних вод у неперервному реакторі із поверненням частини обробленої рідкої фази до реакційного об'єму. Після огляду загальних, заданих наперед властивостей процесу, які сформульовані на основі результатів двох попередніх розділів, дисертант розглядає результати виконання такого процесу. Поряд із дослідженням запропонованого підходу до вилюговування металів було використано два типи контролів – оціночні досліди без введення сірчаної кислоти, а також досліди без введення заліза, але з підкисленням осадів сірчаною кислотою. Показано суттєвість введення двовалентного заліза на успішність проведення вилюговування ВМ. Контрольні досліди без додаткового введення двовалентного заліза також виявились успішним процесом вилюговування металів, проте вони мали нижчу ефективність, ніж вилюговування з введенням заліза, а також характеризувались непотрібним вилюговуванням фосфору, але витрати реагентів на такий процес були вдвічі меншими, ніж на основний дослід. Запропонований позитивний зворотній зв'язок для процесу вилюговування ВМ з ОСВ, який створюється завдяки поверненню в реакційний об'єм частини рідкої фази обробленого ОСВ, дозволяє подавати на обробку ОСВ з нижчою вологістю, ніж реактор може номінально перемішувати (тобто ОСВ може бути додатково ущільнено перед обробкою), що має важливе практичне значення.

Зауваження до роботи:

- Кислотне вилюговування металів з осадів стічних вод значно покращує їх фільтраційні властивості, а також є предметом досліджень останніх кількох років у даній галузі, які

наведено у переліку літератури до дисертації. Це питання оглянуто дисертантом лише у першому розділі, а у наступних розділах використано лише емпірично встановлені властивості розподілу фаз у кожному типі дослідів. Зрозуміло, що для представлених у роботі досліджень слід було б обмежитись основними фізико-хімічними закономірностями, але сам лише прикладний напрямок роботи потребує деяких коментарів щодо можливих суто технічних наслідків вилуговування. У випадку дослідів із вилуговування металів у реакторі дисертант якраз на цьому і акцентує увагу, але з точки зору в'язкості осадів – знову ж таки, суто емпірично. Вважаю, що для зв'язності викладу матеріалу слід після експериментальних результатів коротко зазначити можливі питання, пов'язані зі зміною фільтраційних властивостей осадів.

- Серед докладного опису методів проведення хімічних аналізів дисертант пропустив вказати наважки та об'єми осадів та кислот, які використано при кислотному розкладанні зразків у НВЧ-пічці. Хоча, умовно кажучи, це є літературними даними, дисертант вказує кількості кислот для стабілізації аліквот перед аналізами за допомогою мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, а тому і у попередніх дослідях слід було б це вказати, аби представити пропорції речовин.

- Виявлений гідролізний механізм хіміко-біологічного вилуговування металів з осадів при введенні двовалентного заліза у висновках доповнено тезою про утворення осаду гідроксиду заліза. Хоча зрозуміло, що раніше запропоновані інші механізми виявились у даній ситуації неістотними, саме формулювання про утворення гідроксиду є дещо спрощеним. У тексті дисертації це питання докладно описано, і показано, що не виключеним є утворення швертманніту. Ця реакція відрізняється від утворення гідроксиду дуже мало з точки зору балансу протонів, тому спрощення цілком доцільне для ясності викладення результатів, але, можливо, це слід окремо відзначити у висновках.

- У роботі проводили статистичну обробку експериментальних даних. У самому тексті роботи не приведено калібрувальні графіки для використаних методів аналізу. Проте дисертант наводить у другому розділі підрозділ щодо обробки даних, у якому не наведено, чи хоча б вказано літературне джерело, де б було описано алгоритми побудови кореляційних залежностей і похибок визначення їх параметрів. Для єдності стилю викладення матеріалу це потрібно було б вказати, навіть якщо це вочевидь використано.

- У третьому розділі дисертант використовує модель конкурентної ленгмюрівської адсорбції для дослідження розподілу лужних та лужно-земельних металів між фазами осадів, але неконкурентну модель для важких металів. При цьому у роботі вказано, що метали розглядали окремо один від одного через їх низькі концентрації. І також вказано, що через низькі концентрації можливо зробити спрощення – перехід від констант адсорбції до констант розподілу між фазами. Слід було б зробити редакторську правку параграфів, у яких це розглянуто, і чітко сформулювати, що найперше робиться спрощуючий перехід до констант розподілу завдяки низьким концентраціям металів, що далі робить правильним використання неконкурентної моделі адсорбції для дослідження розподілу важких металів між фазами осадів стічних вод.

- Слід чітко сказати, що дослід з вилуговування металів у реакторі без повернення рідкої фази не проводились, оскільки не ставили під сумнів закон збереження речовини. Без такого зауваження створюється враження, що ці досліді потрібно було проводити –

пояснення дано у тексті дисертації поряд з експериментальними даними, а до того часу важко зрозуміти, що порівняння проводиться саме на основі закону збереження речовини. Це речення слід було б додати у другий розділ, а не у пояснення експериментальних даних. Також, поряд із цим, слід додати зауваження про зміст двох типів контрольних дослідів вилуговування у реакторі, який полягає у розгляді стабільності системи. Без цього зауваження, знову ж таки, важко зрозуміти основу для порівняння. Можливо, слід було б безпосередньо вказати, що будь-який контрольний дослід із вилуговування металів, у якому рН осадів істотно підвищується до значення близько 5 (як у основному контролі 4-го розділу), є лише невдалим експериментом, і тому його неможливо ніяким чином порівнювати із самим процесом вилуговування – точніше, ніяк інакше, як відсутність вилуговування металів із вилуговуванням. Із такими двома зауваженнями до постановки експериментів зміст роботи стає яснішим.

Наведені зауваження бажано врахувати автору при подальших роботах, і загалом вони не зменшують загального позитивного враження від роботи в цілому. Дисертація написана гарною українською мовою, цікаво читається і містить дійсно великий масив актуальних досліджень. Достовірність результатів дисертаційної роботи є безсумнівною.

Висновки. Дисертаційна робота Марченка О.М. є завершеною науковою працею, основні наукові положення якої та висновки не викликають сумнівів. В дисертації дійсно отримано нові наукові та практичні результати. З поданої роботи видно, що здобувач вміє узагальнювати експериментальні дані, співставляти їх з літературними та отриманими теоретично.

За обсягом наукових досліджень, змістом, науковим рівнем, актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю та практичною значимістю робота 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 – Марченко Олексій Михайлович – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 екологічна безпека.

Офіційний опонент:
завідувач відділу органічного та
нафтохімічного синтезу, заступник
директора з наукової роботи
Інституту біоорганічної хімії та
нафтохімії НАН України
канд. хім. наук, ст. наук. співр.



В.І. Кашковський

С.В. Попільніченко

15 червня 2016 р.

