

ВІДГУК

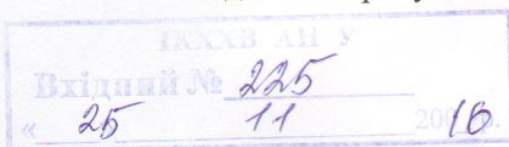
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Мельник Людмили Олексіївни

“Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення”, що представлена до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертаційна робота Мельник Л.О. присвячена вирішенню важливої наукової проблеми з екологічної безпеки – встановленню закономірностей специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин-мембрана та створенню наукових засад їх ефективного видалення із води в процесах мембранного опріснення до норм питного водопостачання при виключенні чи зменшенні ризиків вторинного забруднення довкілля, а також для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення за вмістом вказаних мікрокомпонентів.

Актуальність теми. В останні десятиріччя мембранні методи інтенсивно використовуються для вирішення широкого спектру практичних задач у харчовій, фармацевтичній, хімічній промисловості тощо. Проте найбільший сегмент світового ринку мембран пов'язується із вирішенням важливої екологічної проблеми – забезпеченням населення високоякісною питною водою, що обумовлено встановленням більш жорстких вимог до питної води за окремими показниками та зростанням масштабів використання для питного водопостачання альтернативних джерел. Враховуючи різноманіття хімічного складу природних вод, на сучасному етапі особливо загострюється проблема відповідності одержаних пермеатів та діалізатів якості питної за вмістом мікрокомпонентів, що мають, з одного боку, широке поширення у водних джерелах, а з іншого – вкрай низьку гранично-допустиму концентрацію у питній воді.

Особливе місце серед таких мікрокомпонентів займають манган, бор та арсен, вміст яких у природних водах часто перевищує нормативи для питної води за рахунок природного та антропогенного факторів. Встановлена



нейрологічна, загальнотоксична, ембріотоксична та мутагенна дія мангану, гонадотоксична та ембріотоксична дія бору, канцерогенна та генотоксична дія арсену (гранично допустима концентрація якого у питній воді становить лише 10 мкг/дм³). Мембранне видалення цих мікрокомпонентів із води суттєво залежить від кислотності середовища, що визначає склад та ступінь дисоціації їх сполук, від концентрації макрокомпонентів, а також від умов розділення: типу мембран, тиску, струму, гідродинамічних параметрів тощо.

Наявні літературні дані є розрізненими та суперечливими, науковий підхід до вирішення проблеми вилучення мікрокомпонентів із води в процесах мембранного опріснення – практично відсутній, що, не дозволяє прогнозувати вміст вказаних компонентів у продуктах мембранного розділення та обмежує можливість створення ефективних та екологічно-доцільних технологічних схем. Таким чином, актуальність представленої дисертаційної роботи не викликає сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків

Наукові положення та висновки дисертаційної роботи сформульовано на основі достатнього за обсягом теоретичного і експериментального матеріалу. Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів підтверджується використанням сучасних методів дослідження (атомно-абсорбційний, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою), а також ретельною обробкою та аналізом експериментальних даних. Використано статистичні методи обробки результатів експерименту. Одержані наукові результати та висновки добре узгоджуються між собою.

Наукова новизна одержаних результатів

Створено наукові засади мембранного видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену із води з урахуванням специфічної

поведінки вказаних мікрокомпонентів у мембранних системах. Це дає можливість прогнозувати якість та склад продуктів мембранного розділення, а також створювати ефективні та екологічно-безпечні технологічні схеми опріснення вод.

Виявлено та досліджено явище осадження малорозчинних гідроксосполук мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камер концентрування в умовах надграничного струму, розроблено методи запобігання цьому процесу.

Вперше виявлено максимальний конкуруючий вплив хлорид-аніону (серед характерних для природних вод аніонів) на електроміграцію борат-аніону через аніонітову мембрану, встановлено, що ступінь вилучення бору та залишковий вміст його в діалізаті залежать від вихідної концентрації мікрокомпонента у воді, тоді як початковий солевміст розчину практично не впливає на вказані показники.

Встановлено, що присутність солей жорсткості у боровмісному розчині підвищує коефіцієнт затримки бору зворотноосмотичною мембраною в 1,5-2,0 рази. Вперше виявлено вплив процесу утворення поліборатів на ефективність затримки бору в баромембранних процесах.

Виявлено вплив природи катіонітової мембрани на ступінь концентрування сполук бору в процесі електродіалізного опріснення.

Науково обґрунтовано можливість електродіалізного розділення та зворотноосмотичного концентрування розчинів, що утворюються при регенерації борселективних сорбентів, з отриманням концентратів, які можуть слугувати у якості сировини для одержання цінних борвмісних сполук.

Встановлено, що коефіцієнт затримки As(V) зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами при оптимальному робочому тиску мало залежить від ступеня відбору пермеату. Вперше показана можливість ефективного видалення сполук As(III) з води при поєднанні фотокаталітичної обробки чи обробки вакуумним ультрафіолетом з наступним баромембранним опрісненням.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено спосіб електродіалізного видалення $Mn(II)$ з води до норм питного водопостачання за відсутності негативного впливу мікрокомпонента на іонообмінні мембрани, що дозволяє значно спростити стадію попередньої підготовки води до електромембранної обробки, а також розширює можливості використання методу електродіалізу, зокрема для очищення кислих шахтних вод.

Створено наукове підґрунтя для прогнозування якості продуктів мембранного розділення за вмістом сполук бору при опрісненні боровмісних вод.

Розроблено принципову технологічну схему кондиціонування опрісненої води за вмістом бору, яка гарантує зниження концентрації цього елемента у воді до норм питного водопостачання, виключає вторинне забруднення довкілля регенераційними розчинами, зменшує на ~40% витрати кислоти-регенеранта та забезпечує отримання борвмісних продуктів, які мають важливе господарське значення (борат кальцію, перборат натрію).

Створено наукове підґрунтя для прогнозування якості пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом сполук арсену, а також для вибору раціональних технологічних схем, які б забезпечували необхідну глибину очищення вод від вказаного компонента при мінімізації чи повному виключенні небезпеки вторинного забруднення довкілля.

Запропоновано використовувати порівняльний аналіз величини ГДК та форми кінетичної кривої видалення мікроелементу із води в процесі електромембранного опріснення для прогнозу перспектив вилучення методом електродіалізу до норм питного водопостачання інших мікрокомпонентів природних та стічних вод.

Результати дисертаційної роботи використано при розробці Державних будівельних норм України ДБН В.2.5 – 74:2013 "Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування"

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі проблеми та визначені шляхів її вирішення, постановці задач, виборі об'єктів та методів дослідження, плануванні всіх експериментальних досліджень та участь у проведенні більшості із них, інтерпретації, аналізі та узагальненні одержаних результатів.

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел (452 посилання). Робота викладена на 320 сторінках.

У першому розділі міститься критичний аналіз інформації щодо застосування мембранних методів в галузі водопідготовки та водоочищення, в основному, для опріснення вод, які містять токсичні неорганічні компоненти. Розглядаються проблеми електродіалізного опріснення вод, які містять манган, проблеми електродіалізного та зворотноосмотичного опріснення борвмісних вод та вод, які містять сполуки арсену. Зокрема, висвітлюється недостатня обґрунтованість низького нормативного вмісту сполук Mn(II) у воді, яка подається на електродіалізну обробку (0,05 мг/дм³), та складність досягнення такого показника в процесах попередньої підготовки води до електромембранної обробки. Зазначається недостатня вивченість впливу природи та концентрації фонового електроліту, а також концентрації мікрокомпоненту на ефективність видалення сполук бору та арсену в процесах мембранного опріснення, практична відсутність інформації щодо затримки вказаних компонентів при високих ступенях відбору пермеату. Наголошується також, що у літературі лише констатується факт низької затримки As(III) в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації, а шляхи вирішення цієї проблеми не окреслено. Не вирішеною залишається також проблема утилізації кислих борвмісних розчинів, які утворюються в процесі регенерації борселективних сорбентів (що використовуються для кондиціонування діалізатів та пермеатів) і становлять небезпеку вторинного забруднення навколишнього середовища, а також проблема значної витрати реагентів на регенерацію. На основі здійсненого у першому розділі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі викладено інформацію щодо об'єктів, які використовувалися у роботі, та методик досліджень. Увагу зосереджено на попередній підготовці мембран та сорбентів, наведено методики аналізу розчинів. Наведено також методики визначення електричного опору мембран, їх вольт-амперних характеристик та дифузійної проникності. Наведено константи стійкості комплексних сполук для розрахунку вмісту форм мангану у модельних розчинах.

Третій розділ присвячено науковим засадам електродіалізного видалення Mn(II) із води. Досліджено вплив рН та природи фонового електроліту на ефективність переносу катіонів Mn(II) через катіонообмінні мембрани. Показано, що при переході від хлоридних до сульфатних та бікарбонатних модельних розчинів область ефективного переносу мангану зміщується в більш лужне середовище, що пов'язано зі стабілізацією катіонів Mn(II) в розчині (завдяки утворенню комплексних сполук з неорганічними лігандами) та уповільненню процесу утворення малорозчинних форм мангану. Вперше встановлено наявність переважаючої електроміграції мангану (II) через катіонітову мембрану в присутності солей жорсткості та можливість видалення цього мікрокомпоненту від 3-5 мг/дм³ до гранично-допустимої концентрації для питної води (0,05 мг/дм³) в процесі електродіалізного опріснення при зниженні загального солемісту діалізату до 0,2-0,3 г/дм³. Виявлено, що катіони Mn(II) не мають безпосереднього негативного впливу на катіонообмінні мембрани. Виявлено та досліджено явище утворення малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонітових мембран зі сторони камери концентрування в процесі електродіалізного опріснення розчинів, які містять Mn(II), при густині струму, що перевищує граничне значення даного показника. Розроблено методи для попередження осадження малорозчинних сполук мангану у мембранних системах, які полягають у додаванні кислоти, сульфідів та антискалантів до концентрату. Науково обґрунтовано новий підхід до нормування вмісту сполук мангану в воді, яка подається на електродіалізу

обробку, що дозволяє значно спростити попередню підготовку води до цього процесу шляхом виключення стадії глибокого видалення катіонів $Mn(II)$.

Отримані результати використані при розробці нормативного документу "Державні будівельні норми України".

У **четвертому розділі** наведено результати розробки наукових засад видалення сполук бору при перебігу процесів мембранного опріснення. Визначено іонообмінні мембрани, які є найбільш перспективними для вилучення сполук бору. Показано, що у лужному середовищі найбільш ефективними є гетерогенні мембрани (МА-40), які містять не лише сильноосновні, але й середньоосновні функціональні групи. Вивчено вплив природи аніонів фонового електроліту на електроміграцію сполук бору через аніонообмінну мембрану. Показано, що більші за розміром гідратовані іони здійснюють менший конкурентний вплив на транспорт борвмісних аніонів. Для інтенсифікації масопереносу бору при електродіалізі використано аніоніти в якості міжмембранного наповнювача. Це дозволило розширити можливості процесу: вилучення бору стає можливим не лише з лужних, але й з нейтральних розчинів. Наявність іонообмінного завантаження в камері знесолення скорочує також затрати електроенергії на процес на $\sim 30\%$. Встановлено можливість збільшення ступеню концентрування бору в процесі електродіалізного опріснення в 2,0-2,2 рази шляхом заміни традиційної катіонітової мембрани МК-40 на мембрану МФ-4-СК, яка використовується, зазвичай, в процесах електрохімічного синтезу. Досліджено також вплив температури на видалення та концентрування сполук бору при перебігу електродіалізу. Рекомендовано проводити процес при максимально можливій температурі у тих випадках, коли основним показником є ступінь вилучення бору, а кратність концентрування цього компонента не нормується. Максимально концентровані відносно бору розсоли одержуються за температури, що не перевищує $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одержання концентрованих за вмістом бору розсолів сприяє спрощенню процедури їх утилізації та уникненню негативного впливу вказаних розчинів на оточуюче середовище.

Досліджено закономірності видалення сполук бору з води при використанні зворотного осмосу та нанофільтрації. Встановлено, що найбільш перспективною для видалення бору є мембрана ESPA-1 при здійсненні процесу у сильнолужному середовищі (рН~11). Виявлено суттєве зниження коефіцієнтів затримки бору мембраною ESPA-1 при збільшенні ступеню відбору пермеату від 25 до 75% при концентрації мікрокомпоненту у вихідному розчині 1,4-20,0 мг/дм³. Виявлено, що при підвищенні вихідної концентрації бору у розчині до 160 мг/дм³ вплив ступеню відбору пермеату на процес є незначним, а коефіцієнти затримки бору помітно зростають. Таким чином, вперше виявлено вплив процесу утворення поліборатів на видалення сполук бору в процесі зворотного осмосу. Встановлено зростання коефіцієнтів затримки зворотноосмотичною мембраною при збільшенні концентрації бору у розчині від 1,4 до 5,8, що відповідає капілярно-фільтраційній моделі механізму селективної проникності.

Встановлено що навіть використання найбільш ефективних для видалення бору іонообмінних (МК-40 та МА-40) та зворотноосмотичних (ESPA-1) мембран в максимально сприятливих для цього умовах (рН 10,8-11,0, глибина знесолення – 0,2-0,3 г/дм³, ступінь відбору пермеату 50-60%) не дозволяють отримати прісну воду із вмістом бору 0,5 мг/дм³, якщо концентрація цього компоненту у початковому розчині перевищує 5-6 мг/дм³. Запропоновано принципову технологічну схему екологічно-безпечного видалення бору з пермеатів та діалізатів установок мембранного опріснення із використанням полімерних борселективних сорбентів, яка забезпечує зниження концентрації бору у воді до норм питного водопостачання, передбачає розділення та концентрування отриманих регенераційних розчинів, повернення частини кислоти-регенеранта на повторну сорбцію і виділення сконцентрованого бору в вигляді товарних продуктів (борат кальцію, перборат натрію). Така схема може бути ефективною також при очищенні супутних нафтових вод та при налагодженні промислового виробництва боровмісних продуктів із гідромінеральної сировини.

П'ятий розділ присвячено розробці наукових засад видалення в процесах мембранного опріснення сполук арсену. Досліджено видалення As(III) в процесі електродіалізного опріснення із використанням традиційних мембран MA-40, а також мембран MA-40, приймаюча поверхня яких була попередньо модифікована діоксидом марганцю. Функція останнього полягала в окисненні As(III) до As(V). Однак, встановлено, що ступінь видалення арсену при цьому не перевищував 56% при видаленні біля 98% фонового електроліту. Дослідження кінетики видалення арсенату з використанням мембрани MA-40 встановило суттєве зростання ефективності вказаного процесу на заключній стадії опріснення при зменшенні конкуруючого впливу макрокомпоненту, що є характерним також для кінетики видалення іншого мікрокомпонента – бору. Враховуючи дуже низьку ГДК арсену в питній воді зроблено висновок, що видалення цього мікрокомпонента в процесі електродіалізу до норм питного водопостачання вимагає практично повного знесолення розчину. Порівняння кінетики видалення Mn, B та As в процесі електродіалізного опріснення та досягнутої у кожному випадку залишкової концентрації мікрокомпонента у діалізатах дозволило зробити важливий практичний висновок щодо можливості прогнозу перспектив видалення методом електродіалізу інших мікрокомпонентів природних вод шляхом порівняння кінетичних особливостей їх видалення та величин ГДК.

Встановлено високу ефективність методу зворотного осмосу та нанофільтрації в процесі затримки As(V) з використанням мембран ESPA-1 та ОПМН-П в широкому інтервалі рН, робочого тиску, природи та концентрації фонового електроліту при ступенях відбору пермеату 25-90%. Таким чином, показано можливість концентрування сполук арсену при використанні методів нанофільтрації та зворотного осмосу. Оскільки затримка As(III) зворотноосмотичною мембраною досягає лише біля 55%, запропоновано здійснювати попередню обробку арсенітвмісної води фотокаталітичним методом чи вакуумним ультрафіолетом для ефективної трансформації As(III) в As(V). Відзначається, що така технологічна схема є більш екологічно-

безпечною у порівнянні з тією, яка поєднує баромембранну обробку з наступною сорбційною доочисткою пермеатів, оскільки в останньому випадку існує високий ризик вторинного локального забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.

Висновки дисертаційної роботи повністю відповідають її змісту.

Варто зазначити, що дисертація не позбавлена **недоліків**, які наведені нижче.

- Підрозділ "Актуальність теми", як і висновки після кожного розділу виглядають переобтяженими зайвою інформацією.

- При ознайомленні із розділом 2 виникає питання: чому при визначенні коефіцієнту дифузії іонів у мембранах не використовували загальновідому формулу $D=t/l^2$, де t – час досягнення стаціонарної дифузії, l – товщина мембрани. Формулу наведено у монографії Гельфериха.

- Розділ 3. На жаль, відсутні електронні мікрофотографії катіонообмінної мембрани, які б однозначно підтвердили відсутність осаду в її порах.

- Розділ 3. Термін "жорстка концентраційна поляризація" є невдалим, доцільно було б вживати термін "надграничний струм".

- Розділ 4, рис. 4.6. З рисунку видно, що концентрація бору в розсолі поступово збільшується й досягає постійного значення через 6-8 годин. Отже, перенос припиняється, у цьому випадку не можна говорити про стаціонарний процес.

- Розділ 4, рис. 4.10. Зміна коефіцієнту дифузії у часі виглядає неправдоподібною.

- Розділ 5. Не обґрунтовано вибір полімерної матриці для модифікування гідратованим оксидом заліза. Навряд чи варто очікувати помітну сорбцію недисоційованих сполук As(III) на цих композитах, що і підтверджується експериментальними даними.

- Розділ 5. Рис. 5.5 (видалення фтору та бромиду) у дисертації виглядає зайвим.

Вказані зауваження не є принциповими та не знижують наукову та практичну значимість роботи, яка, в загальному, справляє позитивне враження. За результатами роботи опубліковано 43 роботи, у тому числі 23 статті у наукових журналах, з них 21 – у фахових виданнях, 5 патентів України, 1 патент України на корисну модель, 2 брошури, а також Державні будівельні норми. Дисертацію апробовано як на вітчизняних, так і на зарубіжних конференціях. Дисертація та автореферат оформлені у відповідності з вимогами, які висуваються до докторських дисертацій, та є ідентичними за змістом. Усі наукові положення, висновки та рекомендації є достатньо обґрунтованими.

Дисертаційна робота Мельник Л.О. є завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому фаховому рівні, в якому отримано нові науково обґрунтовані результати, що вирішують важливу наукову проблему в галузі екологічної безпеки. За своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням та достовірністю отриманих результатів, а також повнотою викладення матеріалів в опублікованих працях дисертаційна робота повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 12, 13, 14 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а також вимогам МОН України до докторських дисертацій. Дисертація відповідає профілю спеціальності 21.06.01 “екологічна безпека”, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за цією спеціальністю.

Провідний науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Ю.С. Дзязько

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую:
Вчений секретар Інституту загальної
та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України, кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник



Л.С. Лисюк