

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мельник Людмили Олексіївни «Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення», представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Актуальність теми дисертації. Істотне антропогенне навантаження на традиційні джерела питного водопостачання та зростання дефіциту прісної води привело до широкого практичного використання в останні часи мембранних методів опріснення (зворотний осмос - ЗО, нанофільтрація - НФ, електродіаліз - ЕД) для одержання води питної якості із солонуватих підземних та морських вод, забруднених прісних вод, а також для очищення стічних вод.

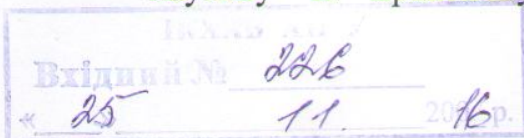
Збільшення масштабів застосування вказаних методів та різноманіття природних вод за хімічним складом обумовлюють гостру актуальність досліджень специфічної поведінки в процесах мембранного розділення різних мікрокомпонентів, які, не дивлячись на низькі концентрації, можуть бути небезпечною складовою питної води. При цьому важко прогнозувати якість пермеатів та діалізатів за вмістом більшості мікрокомпонентів у залежності від складу вихідної води, природи мембран, параметрів обробки.

Необхідно відмітити, що серед характерних для природних вод мікроелементів манган, бор та арсен, концентрація яких у підземних та поверхневих водах часто перевищує нормативи для питної води як за рахунок природного, так і антропогенного надходжень, знаходяться в особливих умовах. Сучасні дослідження свідчать про наявність нейрологічної (Mn), загальнотоксичної (Mn), ембріотоксичної (Mn, B), мутагенної (Mn), гонадотоксичної (B), канцерогенної (As) та генотоксичної (As) дії вказаних компонентів, в зв'язку з чим вони відносяться до пріоритетних токсикологічних показників якості води. Арсен, зокрема, розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води.

Детальний аналіз літератури показав, що видалення Mn, B та As в процесах ЗО, НФ та ЕД до рівня, який відповідає якості питної води, пов'язано із значними труднощами.

Проблема у випадку боровмісних вод ускладнюється тим, що сполуки бору практично не видаляються в традиційних процесах водопідготовки та водоочищення. Видалення мангану в процесах мембранної обробки може спричинити погіршення експлуатаційних характеристик мембран через осадження на їх поверхні та в порах малорозчинних сполук цього компонента.

Встановлений нормативними документами низький допустимий вміст мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку (0,05 мг/дм³), складність його дотримання в традиційних процесах деманганування, а також сумніви у обґрунтованості вказаного нормативу (практична відсутність експериментальних даних щодо впливу сполук мангану на іонообмінні мембрани), обумовлюють наукову та практичну актуальність створення наукових засад глибокого



видалення Mn(II) в процесі електродіалізу, паралельно з видаленням інших компонентів (при збереженні вихідних характеристик мембран).

Недостатньо вивченим є вплив основних компонентів природних вод на видалення сполук бору при мембранному опрісненні та сполук арсену в процесі зворотного осмосу від природи мембран та рН розчину. Крім того, дослідження в галузі зворотного осмосу здійснювалися, здебільшого, при випробуванні мембран в стандартних умовах при ступенях відбору пермеату (СВП) 1-15%, в той час як найбільш актуальним є питання щодо затримки мікрокомпонентів при значеннях вказаного параметру $\geq 50-60\%$. Не досліджено можливість концентрування сполук бору та арсену в процесі мембранного опріснення, хоча це питання є вкрай актуальним з точки зору ефективності подальшої утилізації одержаних концентратів для уникнення їх негативного впливу на довкілля. Залишається не визначеною можливість використання методів електродіалізу та зворотного осмосу для глибокого вилучення бору із вод з різним його вмістом. Більшість досліджень зосереджена на видаленні цього компонента з морської та океанічної води, де його концентрація не перевищує 5-6 мг/дм³, тим часом як у деяких природних водах вказаний показник може бути значно вищим. Вимагає вирішення проблема утилізації кислих боровмісних регенераційних розчинів, які утворюються в процесі кондиціонування опрісненої води борселективними сорбентами. Наявні дослідження лише констатують факт низької затримки As(III) в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації, не пропонуючи шляхів вирішення вказаної проблеми, а перспективи використання методу електродіалізу для опріснення вод, які містять арсен, на даний час не визначені взагалі. Також актуальними є дослідження закономірностей вилучення цих компонентів мембранами, які широко використовуються в Україні для реалізації вказаних процесів.

Розв'язання зазначених завдань сприятиме вирішенню проблеми дефіциту питної води в Україні за рахунок створення надійних та екологічно-безпечних технологій мембранного опріснення альтернативних джерел водопостачання – підземних вод, та розробки раціональних технологічних схем очищення стічних вод, що містять сполуки мангану, бору та арсену.

Проведену дисертантом роботу можна розглядати як невід'ємну складову частину 13 науково-дослідних тем у відповідності до програм фундаментальних і прикладних досліджень в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, перелік яких наведено у дисертації.

Враховуючі вищесказане, вважаю роботу Мельник Л.О. цілком актуальною.

Дисертанткою чітко і обґрунтовано поставлено мету і завдання дослідження, а саме: вирішення наукової проблеми з екологічної безпеки – встановлення закономірностей специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин – мембрана для створення наукових засад їх ефективного видалення в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості питної води (при збереженні технологічних характеристик мембран); для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення; виключення чи зменшення ризиків вторинного забруднення довкілля. Перераховувати завдання дисертаційної роботи

немає сенсу, тому що їх виконання буде наведено при розгляді кожного розділу дисертації.

Наукова новизна. В дисертаційній роботі створено наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення на основі систематичних досліджень закономірностей специфічної поведінки вказаних компонентів в системі водний розчин – мембрана, що є підґрунтям для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення, а також для створення ефективних, екологічно-і економічно-доцільних технологічних схем мембранного опріснення вод, що містять манган, бор та арсен.

Встановлено, що наявність сульфат- та бікарбонат-аніонів зміщує область ефективного переносу мангану (II) через катіонітову мембрану в процесі електродіалізу в більш лужне середовище у порівнянні з хлоридвмісними розчинами. Природа аніонів практично не впливає на кінетику видалення вказаного мікрокомпонента в процесі опріснення. Вперше показано наявність переважаючої електроміграції мангану (II) через катіонітову мембрану в присутності солей жорсткості, що, зокрема, може бути обумовлено зростанням вибіркової селективності катіонітової мембрани МК-40 при зменшенні концентрації компонента у розчині.

Виявлено та досліджено явище осадження малорозчинних гідроксосполук мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камер концентрування в умовах концентраційної поляризації при опрісненні вод, що містять катіони Mn(II), розроблено методи запобігання цьому процесу. Науково обґрунтовано можливість виключення необхідності глибокого вилучення катіонів Mn(II) із води на стадії її попередньої підготовки до електродіалізної обробки.

Вперше встановлено, що серед характерних для природних вод аніонів (Cl^- , HCO_3^- та SO_4^{2-}) найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону через аніонітову мембрану має хлорид-аніон. Ступінь вилучення бору та залишковий вміст його в діалізаті суттєво залежать від вихідної концентрації мікрокомпонента у воді, тоді як початковий солевміст розчину практично не впливає на вказані показники.

Встановлено, що присутність солей магнію та кальцію у боровмісному розчині підвищує коефіцієнт затримки бору зворотноосмотичною мембраною в 1,5-2,0 рази при рН, характерному для природних вод. Виявлено, що при перебігу процесу в нейтральній та слабколужній області вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору є більш суттєвим, ніж при обробці в сильнолужному середовищі.

Вперше виявлено вплив процесу утворення поліборатів на ефективність видалення бору методом зворотного осмосу.

Вперше встановлено суттєву залежність ступеня концентрування бору методом електродіалізу від природи катіонітової мембрани, що обумовлено різною дифузійною проникністю вказаних мембран по відношенню до сполук бору.

Науково обґрунтовано можливість електродіалізного розділення та зворотноосмотичного концентрування розчинів, що утворюються при регенерації

борселективних сорбентів, з отриманням у результаті такої обробки концентратів (концентрація бору 3820-6650 мг/дм³), придатних для виділення товарних боровмісних продуктів.

На основі дослідження кінетики видалення сполук арсену з води в процесі електродіалізного опріснення виявлено, що електроміграція арсенату стає ефективною лише на завершальній стадії опріснення (як і у випадку видалення борат-аніону) завдяки зменшенню конкуруючого впливу макрокомпонента. Встановлено, що коефіцієнт затримки As(V) зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами при оптимальному робочому тиску мало залежить від ступеня відбору пермеату в інтервалі значень вказаного показника 25-90%.

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. Запропоновано та розроблено спосіб електродіалізного видалення Mn(II) з води до норм питного водопостачання за відсутності негативного впливу мікрокомпонента на іонообмінні мембрани, що передбачає значне спрощення стадії попередньої підготовки води до електромембранної обробки та дозволяє розглядати метод електродіалізу як перспективний метод очищення мангановмісних розчинів (наряду з традиційними методами деманганації), зокрема, кислих шахтних вод. Отримані результати використано при розробці Державних будівельних норм ДБН В.2.5:74-2013 “Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування”.

Встановлено, що здійснення процесу опріснення в максимально сприятливих для вилучення бору умовах (рН – 10,8-11,0; ступінь відбору пермеату – не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату – 0,2-0,3 г/дм³) з використанням найбільш ефективних для вилучення бору мембран не забезпечує зниження концентрації цього компонента в пермеатах та діалізатах до ГДК для питної води (0,5 мг/дм³) при концентрації його у вихідній воді > 5,0-6,0 мг/дм³. Отримані результати використано при розробці Державних будівельних норм ДБН В.2.5:74-2013 “Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування”.

Запропоновано використання гібридного сорбційно-мембранного процесу кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок, що гарантує зниження концентрації бору в опрісненій воді до норм питного водопостачання, виключає вторинне забруднення довкілля кислими боровмісними регенераційними розчинами, зменшує приблизно на 40% витрати кислоти на регенерацію сорбенту та забезпечує отримання в процесі очищення боровмісних продуктів, які мають важливе народногосподарське значення (борат кальцію, перборат натрію). Розроблена принципова технологічна схема може бути ефективною при очищенні супутних нафтових вод, а також при налагодженні в Україні промислового виробництва боровмісних продуктів із гідромінеральної сировини.

На основі виявлення впливу різних фізико-хімічних факторів на ефективність видалення As(V) та As(III) при електродіалізному та зворотноосмотичному опрісненні створено підгрунття 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 різних типів від вказаного компонента при мінімізації чи повному виключенні небезпеки вторинного забруднення довкілля.

Отримані результати можуть бути використані при розробці раціональних технологічних схем (в тому числі гібридних, які комбінують використання методів ЕД, ЗО, НФ) очищення природних та стічних вод, що містять сполуки мангану, бору, арсену.

Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни одержаних в дисертаційній роботі результатів є публікації в рейтингових журналах і отримання 5 патентів України.

Достовірність отриманих у роботі результатів забезпечується використанням як сучасних, так і класичних методів фізико-хімічних досліджень, перевіркою отриманих результатів за розробленими у роботі методиками незалежними арбітражними методами, коректною обробкою отриманих даних.

Дисертантом в роботі застосовано наступні фізико-хімічні і хімічні методи дослідження: атомно-абсорбційний, спектрофотометричний, мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС), електрохімічні (вольтамперометрія, потенціометрія, кондуктометрія), ядерно-магнітна резонансна спектроскопія (ЯМР), метод статистичної обробки експериментальних результатів.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних результатів, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів і положень мембранних і сорбційних процесів.

Публікації та апробація результатів роботи. За матеріалами дисертації 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, Державні будівельні норми ДБН В.2.5 – 74:2013 «Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування». Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, пройшли достатньо ґрунтовну апробацію на наукових міжнародних та українських конференціях.

Структура дисертації. Рукопис дисертації та автореферат цілком відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів”. Структура і зміст автореферату відповідає змісту дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 320 сторінках друкованого тексту, вона містить 72 рисунки та 47 таблиць. Список використаних джерел нараховує 452 найменування на 47 сторінках.

Оцінка змісту дисертації:

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено її зв'язок з науковими програмами та темами, окреслено стан проблеми, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт та предмет дослідження, показано наукову новизну, вагомість та практичне значення отриманих результатів, а також особистий

внесок здобувача; наведено інформацію щодо кількості публікацій та апробації результатів дисертаційної роботи.

У *першому розділі „Проблеми мембранного опріснення вод, що містять мікрокомпоненти манган, бор та арсен”* проведено детальний аналіз проблем, які виникають в процесах мембранного опріснення (зворотний осмос, нанофільтрація та електродіаліз) при наявності у воді мікрокомпонентів мангану, бору та арсену. Наведено інформацію щодо зростаючої ролі вказаних методів при одержанні високоякісної питної води із забруднених поверхневих вод, що обумовлено погіршенням якості традиційних джерел водопостачання та встановленням більш жорстких вимог до питної води за окремими показниками і не спроможністю традиційних технологій водопідготовки забезпечити регламентовану якість питної води. Крім того, загострення проблем з питною водою в багатьох регіонах світу призводить до збільшення масштабів використання для питного водопостачання альтернативних джерел (солонуваті підземні та морські води), очищення яких до якості питної у багатьох випадках може бути забезпечене лише використанням мембранних методів опріснення. До складу вказаних вод, крім солей натрію, кальцію, магнію, сульфатів, хлоридів, бікарбонатів, нітратів, часто входять мікроелементи (манган, арсен, бор, бром, фтор, радіонукліди та ін.).

Розглянуто роль методу електродіалізу при вирішенні задач в галузі опріснення і висвітлено суттєві переваги цього методу перед зворотним осмосом, які, зокрема, полягають в можливості збільшити вихід прісної води та знизити об'єм концентратів, що значно спрощує процес подальшої утилізації останніх з метою уникнення забруднення довкілля. Відмічено зростання масштабів використання гібридних схем опріснення, які комбінують метод електродіалізу з баромембранними методами, завдяки чому досягається суттєве зниження кількості відходів та підвищується екологічність процесів.

Наголошено на актуальності систематичних досліджень поведінки в процесах мембранного опріснення мікрокомпонентів природних вод, які можуть створювати на практиці суттєві проблеми через недостатнього глибоке видалення із води, чи негативний вплив на характеристики мембран.

Наведено інформацію щодо поширеності мікрокомпонентів мангану, бору та арсену в природних водах, яка обумовлена як природними факторами, так і антропогенним впливом. Проаналізовано дані щодо токсичної дії вказаних мікрокомпонентів на людський організм, а також наведено їх ГДК в питній та стічній водах (за нормативами різних країн і організацій). Наголошено на зниженні в останні десятиріччя ГДК арсену в питній воді з 50 до 10 мкг/дм³, що обумовлено новітніми даними щодо генотоксичності та канцерогенності його сполук при споживанні у мікрокількостях із питною водою.

Розглянуто проблеми електродіалізного опріснення вод, що містять сполуки мангану, і зроблено висновок щодо недостатньої обґрунтованості вимог до вмісту мангану у воді, яка подається на електродіалізну обробку. Разом із тим, шляхом аналізу наявних результатів досліджень продемонстрована складність процесу глибокого вилучення (до 0,05 мг/дм³) розчинних форм мангану (II) із води при рН < 9,0, особливо при наявності в ній значної кількості неорганічних солей. Таким

чином, аргументовано необхідність досліджень можливостей видалення розчинних сполук Mn(II) із води в процесі електродіалізного опріснення в умовах відсутності негативного впливу на мембрани, що дозволить значно спростити стадію попередньої підготовки води до електродіалізу.

Проаналізовано наявні результати досліджень видалення сполук бору та арсену в процесах мембранного опріснення, виявлено суттєву залежність ефективності затримки мікрокомпонентів від природи мембран та рН розчину. Встановлено недостатню дослідженість впливу фонового електроліту на процес, відсутність досліджень щодо концентрування мікрокомпонентів в процесі опріснення з метою спрощення в подальшому процедури утилізації утворених токсичних концентратів. Не вивчено можливості глибокого видалення сполук бору в процесах опріснення при різній вихідній концентрації компоненту у розчині, не створено наукових засад для утилізації кислих боровмісних розчинів, які утворюються в процесі кондиціонування опрісненої води за вмістом сполук бору з використанням борселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу. Не запропоновано раціонального вирішення задачі зниження сполук арсену у пермеатах до ГДК для питної води при наявності у вихідній воді сполук As(III).

Таким чином, на основі здійсненого аналізу літературних джерел автором чітко сформульована актуальність роботи, мета та задачі дослідження.

В другому розділі „Об’єкти та методи дослідження” детально охарактеризовано об’єкти, методики та методи дослідження, які використані в дисертаційній роботі для досягнення поставленої мети та виконання задач дослідження. Наведено опис електродіалізної установки та методик дослідження електроміграції мікрокомпонентів через іонообмінні мембрани, методик дослідження кінетичних особливостей видалення мікрокомпонентів, а також закономірностей концентрування їх в процесі електродіалізного опріснення. Наведено установки, методики та відповідні формули для визначення електрохімічних характеристик мембран. Наведено опис зворотноосмотичної установки та формули для розрахунку основних характеристик баромембранного процесу. У цьому розділі наведено також перелік методів хімічного аналізу складу розчинів, які використані у дисертаційній роботі для визначення ефективності видалення та концентрування компонентів. До вказаного переліку входять, зокрема, атомно-абсорбційний метод, метод мас-спектрометрії з індуктивно-зв’язаною плазмою (використаний для аналізу вмісту мікрокількостей арсену у розчині), що забезпечує високу достовірність одержаних результатів при визначенні концентрації мікрокомпонентів у розчинах.

Достовірність одержаних в дисертаційній роботі експериментальних результатів оцінювалась методом статистичної обробки, який також описано у розділі 2.

У третьому розділі „Наукові засади видалення мангану (II) з води в процесі електродіалізного опріснення” здійснено систематичні дослідження ефективності електроміграції мангану (II) через катіонітову мембрану, кінетичних особливостей їх видалення в процесі опріснення розчинів різного хімічного складу, а також впливу сполук мангану на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран за різних умов здійснення процесу. Встановлено, що

наявність у воді сульфат- та бікарбонат-іонів розширює можливості видалення мангану в процесі електродіалізу, зміщуючи область ефективної електроміграції цього мікрокомпонента в більш лужне середовище. Вказане явище обумовлено комплексоутворенням Mn(II) з неорганічними лігандами, що підтверджується розрахунковими даними щодо форм знаходження мангану в досліджених модельних розчинах. Встановлено конкуруючий вплив катіонів жорсткості на процес видалення мангану, однак швидкість видалення цього компонента переважає над швидкістю видалення солей жорсткості, що пояснюється зростанням вибіркової селективності катіонітової мембрани при зменшенні концентрації компонента у розчині. Вперше показана можливість зниження вмісту мангану у діалізаті до ГДК для питної води в процесі електродіалізного опріснення. Досягнення концентрації мікрокомпонента в опрісненій воді рівня 0,05 мг/дм³ спостерігається при зниженні її загального солемісту до 200-300 мг/дм³. Вперше виявлено та досліджено явище осадження малорозчинних форм мангану на поверхні аніонообмінних мембран зі сторони камер концентрування, яке може призвести до погіршення електрохімічних характеристик мембран. Показана можливість попередження даного негативного явища шляхом підкислення розчину в камерах концентрування (рН 3,5-4,0) та дозування до нього антискалтанту, або ж відновника (сульфіту натрію). Останнє рішення захищене Патентом України. Встановлена відсутність негативного впливу катіонів Mn(II) на електрохімічні характеристики мембран.

Таким чином, сукупність одержаних у третьому розділі дисертаційної роботи результатів складає наукове підґрунтя для ефективного видалення мангану (II) із води до норм питного водопостачання в процесі електромембранного опріснення при збереженні технологічних характеристик мембран. Метод електродіалізу вперше розглядається як перспективний метод глибокого видалення розчинних форм мангану із води, що має важливе практичне значення не лише для одержання високоякісної питної води, але й для вирішення актуальних задач в галузі очистки стічних вод та охорони довкілля.

У *четвертому розділі* дисертаційної роботи „*Наукові засади видалення сполук бору із води в процесах мембранного опріснення*” наведено результати систематичного дослідження специфічної поведінки сполук бору в процесах мембранного опріснення.

Встановлено ефективність видалення та концентрування бору різними типами іонообмінних, зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран в широкому інтервалі рН в присутності різних типів фонового електроліту, в залежності від концентрації у розчині мікрокомпоненту та макрокомпонентів, а також від ступеню відбору пермеату (у випадку баромембранних процесів). Показано, що найбільш перспективними для використання з метою видалення бору є іонообмінні мембрани МК-40 та МА-40 та зворотноосмотична мембрана ESPA-1. Максимально сприятливий інтервал рН для видалення бору з використанням вказаних мембран – 10,9-11,0.

Вперше показано, що найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніонів через мембрану МА-40 серед характерних для природних вод макрокомпонентів має хлорид-аніон (завдяки найменшому ступеню гідратації та

максимальній рухливості в фазі мембрани), вміст якого в опрісненій воді, вочевидь, лімітує ступінь видалення бору. Встановлено, що при збільшенні концентрації хлориду натрію у вихідному розчині від 3 до 15 г/дм³ ступінь видалення бору практично не змінюється, що пояснюється кінетичними особливостями цього процесу, які полягають у суттєвому збільшенні електроміграції бору на заключній стадії опріснення. Вперше показано вплив природи катіонітової мембрани на ефективність концентрування бору при електродіалітному опрісненні. Запропоновано використовувати для отримання розсолів, які містять в 2,0-2,2 рази більше бору, мембрани МФ-4-СК (замість традиційних мембран МК-40). Одержаний результат пояснюється зменшенням зворотної дифузії сполук бору через мембрану МФ-4-СК із камери концентрування в камеру знесолення.

Одержання більш концентрованих за вмістом бору розсолів сприяє спрощенню процедури утилізації цього токсичного компоненту з вказаних розчинів з метою запобігання вторинного забруднення навколишнього середовища.

Вперше виявлено, що утворення поліборатів у борвмісному розчині при збільшенні вихідної концентрації бору суттєво збільшує ефективність його затримки в процесі зворотноосмотичної обробки, забезпечуючи високий ступінь концентрування сполук бору. Виявлено зростання (в 1,5-2,0 рази) коефіцієнтів затримки бору в слабколужному середовищі (рН=8,5) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 в присутності катіонів жорсткості, що пояснюється комплексоутворенням та іонізацією борної кислоти за вказаних умов. Виявлено суттєве зменшення коефіцієнту затримки бору баромембранними методами при вихідній концентрації мікрокомпоненту у воді 5-20 мг/дм³ та зростанні ступеню відбору пермеату від 25 до 75%.

Показано, що здійснення процесу опріснення в максимально сприятливих для вилучення бору умовах (рН – 10,8-11,0; ступінь відбору пермеату – не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату – 0,2-0,3 г/дм³) з використанням мембран МК-40, МА-40 та ESPA-1 не забезпечує зниження вмісту бору в пермеатах та діалізатах до гранично- допустимої концентрації цього елемента в питній воді (0,5 мг/дм³) при концентрації бору у вихідній воді, яка перевищує 5,0-6,0 мг/дм³.

Одержані результати мають важливе значення для прогнозування якості опрісненої води і концентратів за вмістом сполук бору, а також свідчать про актуальність та важливість розробки процесів кондиціонування діалізітів та пермеатів за вмістом даного мікрокомпоненту з метою отримання питної води, безпечної для здоров'я людини.

В дисертаційній роботі показано, що найбільш перспективним борселективним сорбентом, який забезпечує зниження бору в опрісненій воді до ГДК для питної води, а також порівняно легко регенерується з використанням помірно концентрованих розчинів кислоти (що спрощує подальшу утилізацію утворених борвмісних розчинів), є сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. Сорбент СБ-1, який визначається простотою регенерації але не здатен до глибокого вилучення сполук бору, пропонується використовувати для попереднього грубого очищення води з метою зменшення навантаження на

сорбент N-метилглюкаміноного типу і зменшення кількості рагенераційних розчинів.

Вперше запропоновано використовувати мембранні методи опріснення для утилізації токсичних кислих борвмісних регенераційних розчинів, що утворюються при регенерації відпрацьованих сорбентів N-метилглюкаміноного типу. Розроблено наукові засади електродіалізного розділення вказаних розчинів та їх подальшого концентрування методом зворотного осмосу у лужному середовищі, що дозволяє отримати концентрати з вмістом бору 3820-6650 мг/дм³, які можуть слугувати вихідною сировиною для одержання цінних борвмісних сполук – борату кальцію та перборату натрію. При цьому також вдається повторно повернути на регенерацію біля 40% кислоти-регенеранту.

В роботі вперше розглянуто процес регенерації сорбентів N-метилглюкаміноного з врахуванням подальшої переробки регенераційних розчинів мембранними методами і встановлено, що використання соляної кислоти, замість сірчаної, збільшує вихід кінцевого продукту у тверду фазу при осадженні борату кальцію.

Таким чином, у даній дисертаційній роботі реалізується підхід, який полягає у раціональному використанні природних ресурсів, а також в створенні умов для уникнення вторинного забруднення довкілля при одержанні високоякісної питної води із природних борвмісних вод.

Пятий розділ роботи „*Наукові засади видалення сполук арсену з води в процесах мембранного опріснення*” присвячено створенню наукових засад ефективного видалення в процесах мембранного опріснення мікрокомпоненту арсену, який на сучасному етапі розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води.

Досліджено кінетику видалення арсенату та арсеніту в процесі електродіалізного опріснення з використанням мембран МК-40 та МА-40 і показано, що ступінь видалення As(III) в інтервалі рН 7,9-8,2 не перевищує 19% при видаленні біля 98% фонового електроліту. Це обумовлено низьким ступенем дисоціації слабкої арсенітної кислоти. Встановлено, що електроміграція арсенату суттєво зростає на заключній стадії опріснення при зниженні загального солевмісту розчину до ~ 0,5 г/дм³ і зменшенні, таким чином, конкуруючого впливу макрокомпонента, як це спостерігається також при видаленні іншого мікрокомпонента – бору. Однак, як показали дослідження, навіть при зниженні концентрації солей у діалізаті до 0,10-0,05 г/дм³ та порівняно низькій вихідній концентрації As(V) у воді (50-100 мкг/дм³) метод електродіалізу не дозволяє отримувати воду, яка задовольняє вимоги до питної води за вмістом даного мікроелементу. Одержаний результат пов'язується із низькою ГДК арсену в питній воді, досягнення якої вимагає практично повного знесолення діалізату.

В дисертаційній роботі вперше порівнюється кінетика видалення мангану, бору, арсену в процесі електродіалізного опріснення і досягнута у кожному з цих випадків глибина видалення мікрокомпонента. Пропонується здійснювати прогноз перспектив видалення мікрокомпонентів природних вод методом електродіалізу до норм питного водопостачання шляхом аналізу вказаних

кінетичних особливостей та величин ГДК відповідних компонентів, що свідчить про фундаментальний характер отриманих автором наукових результатів.

Досліджено вплив широкого спектру фізико-хімічних параметрів (рН, природи та концентрації фонового електроліту, концентрації мікрокомпонента в вихідному розчині, ступеня відбору пермеату, робочого тиску, температури) на ефективність видалення сполук арсену в процесах зворотного осмосу та нанофільтрації з використанням мембран, які широко використовуються в Україні для здійснення цих процесів. Виявлено високі коефіцієнти затримки (93-99%) арсенату зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 та нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при ступенях відбору пермеату до 90%, що обумовлюється високим ступенем гідратації вказаного іону.

Концентрація арсену в отриманих пермеатах є значно нижчою нормативу для питної води, що є надзвичайно важливим результатом, оскільки, як відмічається в деяких дослідженнях, сучасний рівень ГДК арсену в воді питного призначення встановлено виключно з практичної доцільності (межа визначення доступними аналітичними методами та економічно-виправданий ступінь видалення), і вміст цього компонента на рівні 10 мкг/дм³ може бути також небезпечним для здоров'я людини. Деякі спеціалісти вважають, що ГДК As у воді питної якості не повинна перевищувати 1 мкг/дм³.

Встановлено, що затримка арсеніту мембраною ESPA-1 при рН 5-9 досягає лише близько 55%. Показано можливість видалення арсеніту із води залізовмісним сорбентом, однак регенерація відпрацьованого сорбенту пов'язана із значними труднощами. Вперше запропоновано вирішити проблему зниження концентрації арсену у пермеатах до ГДК для питної води при наявності у вихідній воді As(III) шляхом попередньої фотокаталітичної обробки води, чи обробки вакуумним УФ-опроміненням. У цьому випадку виключається проблема захоронення відпрацьованого сорбенту з високим вмістом сполук арсену чи проблема утилізації високотоксичних регенераційних розчинів, які пов'язані із високим ризиком вторинного забруднення довкілля. Шляхом регулювання ступеня відбору пермеату в процесі зворотного осмосу та нанофільтрації при концентрації As у вихідній воді, нижчій 200 мкг/дм³, можна отримувати концентрати, вміст арсену в яких не перевищує ГДК для стічних вод – 0,2 мг/дм³.

В окремих випадках утилізація сполук арсену з концентратів мембранних установок, об'єм яких можливо мінімізувати завдяки високим коефіцієнтам затримки As(V) мембранами ESPA-1 та ОПМН-П при високих ступенях відбору пермеату, може бути здійснена методом гідротермальної мінералізації з отриманням мінералу Ca₅(AsO₄)₃(OH), який має високий вміст арсену і може бути використаний в якості сировини для виробництва різних сполук цього елемента.

Текст дисертаційної роботи викладено логічно, стисло та аргументовано. Автореферат відповідає тексту дисертації та відображає всі її основні положення. У цілому дисертація представляє собою закінчену наукову працю. Отже можна стверджувати, що дисертант повною мірою виконав програму досліджень, досяг поставленої мети і представив до захисту обґрунтовану роботу.

Поряд з цим до роботи є деякі *зауваження, питання та рекомендації*:

1. На стор. 43 автор говорить про те, що «добова потреба бору для людини й тварин в наш час не визначена». Але в монографії (Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. – СПб: Наука, 2008. -544с.) є дані, що для курчат і кролів добова норма складає 0,3-0,4 мг/г раціону. Потреба людини становить 0,2 мг/доб, але середньодобове споживання оцінюється величиною менше 5 мг.
2. На стор. 104 автор пише: «При розкритті електродіалізоної комірки після досліду, здійсненого за рН 9,2, на поверхні катіонітової та аніонітової мембран з боку камер знесолення був виявлений пухкий темно-коричневий осад, обумовлений електрофоретичним осадженням малорозчинних форм мангану». Наскільки необхідно було проводити цей дослід в зв'язку з тим, що утворення малорозчинних форм сполук мангану є очевидним?
3. При опрісненні використовуються антискаланти. Але не приведено їх хімічний склад. Як це впливає на якість опрісненої води?
4. В роботі досліджено процес концентрування сполук бору в процесі опріснення розчину, який моделює стічні води Паужетської ГЕОТЕС, з використанням мембран МА-40 та МК-40. Чому в модельний розчин бор вводили у вигляді H_3BO_3 , а не борату натрію? Але рН води дорівнював 10,2? (стор. 138).
5. На стор. 144 автор говорить про криву залежності ступеня концентрування бору від температури розчину, однак в дисертації наведено лише табличні дані.
6. На рис 4.31 представлено принципову технологічну схему кондиціонування за вмістом бору пермеатів та діалізатів мембранних установок з використанням сорбенту N-метилглюкамінового типу та утилізації регенераційних розчинів шляхом мембранної переробки. Були апробовані окремі технологічні вузли або вся схема? Де відбувалися ці дослідження?
7. Практично всі дослідження з вилучення бору проводилися в лужній області. Які склад та значення рН мала опріснена вода?
8. На стор. 198 сказано про утворення поліборатів, але нічого не говориться про їх склад, який поліборат є переважаючим. Це важливо для ствердження: «Вперше виявлено вплив процесу утворення поліборатів на ефективність видалення бору методом зворотного осмосу» (стор. 16).
9. При дослідженні затримки As(V) мембраною OPMN-P не було виявлено впливу рН на цей процес в інтервалі 4,0-9,3, в зв'язку із чим автором було зроблено висновок, що основним механізмом затримки арсенату цією мембраною є виключення за розміром. Разом із тим, при дослідженні впливу іонів Ca^{2+} на затримку As(V) мембраною OPMN-P було виявлено вклад механізму електростатичного відштовхування на процес. Як узгоджуються ці висновки між собою?
10. В дисертаційній роботі не наведено методику локалізації фотокаталізатора TiO_2 на поверхні фотокаталітичного реактора, який використовувався для попередньої обробки арсенітвмісних розчинів з метою трансформації As(III) до As(V) .

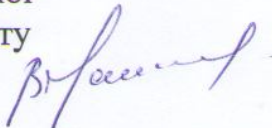
Однак, слід відзначити, що зроблені зауваження у більшості випадків носять характер порад, тем можливих дискусій, перспектив подальшої роботи і не позначаються на загальній позитивній оцінці дисертаційної роботи, яка виконана на високому фаховому рівні, що демонструє високу професійну підготовку здобувача.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положення

Підводячи підсумок, офіційний опонент відзначає, що дисертаційна робота Мельник Л.О. «Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення» є завершеним науковим дослідженням, в якому вирішено важливу наукову проблему з екологічної безпеки – встановлено закономірності специфічної поведінки токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в системі водний розчин – мембрана та створено наукові засади для їх ефективного видалення в процесах мембранного опріснення до нормативних показників якості питної води; для прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення; виключення чи зменшення ризиків вторинного забруднення довкілля.

За актуальністю, науковою новизною та практичним значенням, сукупністю сформульованих наукових положень дисертаційна робота Мельник Людмили Олексіївни повністю відповідає вимогам п.п. 9,10,12,13,14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р., № 567, щодо докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека.

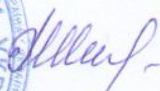
Офіційний опонент, доктор хімічних наук
(спеціальність 02.00.23 – охорона навколишнього середовища та
раціональне використання природних ресурсів),
професор кафедри аналітичної і біонеорганічної
хімії та якості води Національного університету
біоресурсів і природокористування України

 В.І.Максін

25 листопада 2016 р.

Підпис професора Максина В. І. засвідчую:
Т.В.О. начальника відділу кадрів
Національного університету біоресурсів і
природокористування України



 В. М. Шаповал