

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Балакіної М.М.
"Фізико-хімічні основи знешкодження фільтратів полігонів твердиз побутових відходів електрохімічними та мембранними методами"
на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю
21.06.01 – екологічна безпека

Темою дисертаційної роботи є розробка наукових основ очищення багатокомпонентних водних розчинів, які утворюються при переробці токсичних рідких відходів полігонів, від токсичних компонентів. Очищення здійснювали зі застосуванням ряду процесів розділення, зокрема мембранних, які були спрямовані на мінімізацію ризику забруднень ґрунтових і поверхневих вод.

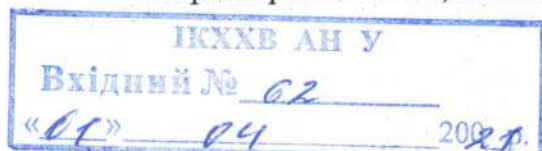
Актуальність теми. В усьому світі злободенною є проблема переробки відходів антропогенного походження, яка ускладнена потраплянням до довкілля матеріалів, що практично не розкладаються природним шляхом. Як правило, їх спалювання пов'язано з утворенням небезпечних сполук. На території України щорічно утворюється близько 50 млн. м³ побутових відходів (ТПВ), з яких 94,4 % захоронюють, а решту – спалюють та переробляють. Полігони ТПВ є об'єктами високого екологічного ризику, оскільки вони є джерелом небезпечних висококонцентрованих стічних вод – фільтратів, насичених мінеральними й органічними речовинами.

Хімічний склад фільтратів залежить від терміну функціонуванню полігону та від типу відходів, які там зосереджуються. Взагалі, ТПВ містять до ста найменувань токсичних сполук, які потрапляють до фільтрату. Останній проникає до ґрунтових вод, що призводить до необоротної зміни їх мікро- та макрокомпонентного складу. При цьому забруднення відбувається не тільки в безпосередній близькості від полігонів, а й на величезній території. Вирішення проблеми полягає у створенні безстічних або маловідходних технологій за рахунок використання комплексу фізико-хімічних і хімічних методів їх очищення та концентрування. Утруднення, які виникають при вирішенні проблеми пов'язані зі суттєвою відмінністю складу фільтратів різних полігонів. Таким чином, при очищенні фільтрату необхідно враховувати цей фактор.

Мета та завдання дослідження. Мета роботи полягала в створенні наукових основ знешкодження та переробки токсичних багатокомпонентних фільтратів, які утворюються на полігонах захоронення ТПВ, до нормативних показників із використанням процесів розділення, зокрема мембранних.

При виконанні роботи було вирішено ряд завдань:

– обґрунтування екологічної доцільності процесів розділення, зокрема зворотного осмосу низького тиску, для очищення висококонцентрованих фільтратів ТПВ, які містять як органічні, так і мінеральні речовини;



- визначення оптимальних умов, необхідних для ефективного застосування зворотноосмотичних мембран низького тиску при знесоленні та доочищенні стічних вод, які утворюються при переробці фільтратів, зокрема розробка способу попередньої підготовки рідин;
- розробка методів регенерації зворотно осмотичних мембран та утилізації концентрату шляхом отримання комплексного азотно-фосфатного добрива пролонгованої дії;
- визначення оптимальних умов електродіалізного концентрування ретентату, який утворюється при низьконапірному зворотноосмотичному знесоленні фільтратів;
- аналіз і узагальнення отриманих даних для створення наукових основ екологічно безпечного знешкодження високотоксичних фільтратів полігонів ТПВ.

Об`єктами дослідження були фізико-хімічні закономірності процесів видалення неорганічних і органічних забруднювачів з токсичних висококонцентрованих фільтратів полігонів ТПВ, а *предмет дослідження* становив знешкодження цих рідин електрохімічними та мембранними методами.

Методи досліджень включали фотометрію, рідинну хроматографію та хромат-мас-спектроскопію, атомну абсорбцію, титриметрію тощо.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що:

- розроблено наукові засади гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням;
- вперше встановлено межі вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ для ефективного вилучення токсичних компонентів фільтратів до регламентованих норм;
- запропоновано й експериментально обґрунтовано склад розчину для регенерації зворотноосмотичних мембран;
- визначено умови перебігу осадження іонів амонію, які дозволяють одержувати комплексне мінеральне добриво пролонгованої дії;
- встановлено закономірності електродіалізного знесолення розчину фільтрату;
- розроблено схеми комплексної переробки фільтратів полігонів ТПВ, які включають електродіаліз та зворотний осмос з попередньою домембранною обробкою фільтратів; розроблено спосіб переробки одержаних шламів на вторинні матеріальні ресурси.

Практичне значення роботи. Як свідчить аналіз роботи, її результати можуть бути застосовані для знешкодження фільтратів будь-яких полігонів ТПВ. Можливим є прогнозування умов застосування низьконапірного зворотного осмосу, а також методів регенерації не лише для переробки фільтратів ТПВ, але й у інших сферах: для водопідготовки, у харчовій індустрії тощо. Проведено пілотні випробування роботи низьконапірного мембранного елементу в складі експериментальної установки продуктивністю 0,5 м³/год Розрахований на основі лабораторних досліджень

солевміст одержаного пермеату практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на пілотній установці. Результати роботи можуть бути також використані для отримання мінеральних добрив із рідин різноманітного походження та сольового складу. Результати роботи захищено вісьмома патентами України.

Роботу **виконано в рамках тематик** Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України. Значний обсяг експериментальних досліджень **виконано** автором самостійно, а частину роботи – у співпраці із колегами. **Особистий внесок** автора полягав також у формулюванні задач досліджень, пошуку способів їх реалізації, аналізі та узагальненні експериментальних даних, оформленні їх у вигляді статей, патентів та тез доповідей. Роботу **апробовано** на ряді вітчизняних та міжнародних конференцій. За результатами роботи **опубліковано** 27 статей у рецензованих періодичних виданнях, з них 12 – у виданні, яке індексується у базах даних Scopus та WoS. Дисертація **складається** з анотацій, вступу, семи розділів, висновків та списку цитованих джерел.

У **першому розділі** наведено літературні відомості про утворення фільтраційних вод полігонів захоронення ТПВ та про шкідливий вплив фільтратів на довкілля. Проаналізовано відомі методи та технології переробки фільтратів, увагу акцентовано на спільній їх обробці зі стічними водами комунальних підприємств з використанням біологічних, фізичних та хімічних методів, зокрема мембранної фільтрації. Розглянуто комбіновані схеми очищення, які поєднують кілька методів в одному технологічному ланцюзі.

У **другому розділі** наведено відомості про матеріали та методи досліджень, зокрема щодо очищення фільтратів коагуляцією, гальвано- та електрокоагуляцією, викладено методики приготування регенеруючого розчину та регенерації мембранної системи низьконапірного зворотного осмосу, визначення знаку заряду мембран, синтезу добрива тощо.

У **третьому розділі** зазначається, що фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 – високомінералізовані багатокomпонентні рідини, які містять велику кількість токсичних органічних сполук (індикатор – високий рівень хімічного споживання кисню, ХСК). За багатьма показниками фільтрати не можна направляти навіть на міські водоочисні станції, де застосовують методи хімічного та біологічного очищення. Зважаючи на це, екологічно чистим методам зворотного осмосу та електродіалізу має передувати попереднє очищення для запобігання забруднення мембран (fouling). Як було встановлено хроматографічними методами, у фільтраті присутні меланоїдіни (більше половини від загального вмісту органічних сполук), амідини, солі четвертинних амонійних основ, полісахариди тощо.

Для попередньої обробки фільтрату було використано ряд методів, зокрема хімічний (окиснення пероксидом водню та гіпохлоритом кальцію), УФ-опромінення, сорбційний з використанням діоксиду мангану, глинистих мінералів та активованому вугіллі, мембранну фільтрацію. Встановлено, що

найбільш ефективними є коагуляційні методи. Визначено оптимальні умови використання ряду коагулянтів. Встановлено, що найбільш ефективним є дигідроксосульфат алюмінію. Його застосування дозволяє досягти ступеня очищення від органічних сполук 49 – 62 %.

Показано, що електрокоагуляція є найбільш ефективним способом обробки фільтрату: зниження вмісту органічних речовин становить 62-90%. Знайдено оптимальні умови процесу (матеріал електроду, струм, тривалість перебігу тощо). При цьому вдається знизити вміст іонів жорсткості та практично повністю видалити іони кольорових металів та амонію.

Встановлено, що за ефективністю гальванокоагуляція у поєднанні з каталітичним окисненням не поступається електрокоагуляції (зменшення ХСК досягає 81,4 %). Для цього комбінованого процесу виявлено певні оптимальні умови. Перевагою гальванокоагуляції є економічність і простота апаратурного оформлення. Показано, що залізовмісний шлам, який утворюється при перебігу гальванокоагуляції, може бути використаний для виготовлення пігменту, магнітних сорбентів для збору нафтопродуктів з водної поверхні, виробництва будівельних матеріалів тощо.

У четвертому розділі встановлено доцільність використання низьконапірного зворотного осмосу в очищенні фільтратів ТПВ, знайдено оптимальні умови процесу. Таким чином вдалося знизити вміст іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} до регламентованих норм найбільш ефективно здійснювати під тиском 1,5–2,0 МПа.

Розраховано прогнозований вміст основних складових фільтрату у пермеаті, правильність розрахунків підтверджено експериментально на пілотній установці. Виявлено, що цю рідину можна скидати у водойми, адже за всіма показниками вона відповідає нормативам. Зроблено прогнози відносно можливості застосування низьконапірного зворотного осмосу для очищення не тільки фільтрату певного полігону, але й фільтратів інших полігонів. У випадку, коли склад фільтратів не відповідає ГДК за тим або іншим компонентом, рекомендовано застосувати другу стадію зворотного осмосу низького тиску. Це більш сприятливо з економічної точки зору у порівнянні з одноступеневою системою, що включає мембрани високого тиску. Іншим варіантом є використання нанофільтрації при значному вмісті двозарядних іонів. Рекомендовано також попереднє видалення амонійних сполук з фільтратів, оскільки низьконапірний зворотний осмос за умов слабколузної води є неефективним.

Встановлено, що ефективність очищення фільтрату визначається сумісною дією розмірного та зарядового ефекту мембран. Підтвердженням розмірного ефекту є співпадіння ряду затримуючої здатності по відношенню до тих або інших іонів із послідовністю їх теплот гідратації.

Досліджено закономірності регенерації мембран, встановлено оптимальний склад розчину, який забезпечує їх найбільш повне очищення і не призводить до погіршення розділових характеристик.

У п'ятому розділі розглянуто видалення амонійних сполук із фільтратів ТПВ, зокрема їх утилізацію. Запропоновано зв'язування іонів NH_4^+ у струвіт – мінерал складу $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який може бути використаний в якості мінерального добрива (джерело азоту, магнію та фосфору). Вибрано найбільш оптимальний з хімічної та економічної точок зору склад осаджувача (оксид магнію та ортофосфатна кислота). Показано, що ці компоненти не викликають значної мінералізації розчину. Підвищена кислотність нівелюється за рахунок розчинення оксиду магнію у кислому середовищі. Встановлено, що вихід кінцевого продукту (струвіту) зростає саме у слабкокислому розчині внаслідок погіршення його розчинності. У нейтральному середовищі утворюється газоподібний NH_3 , що зменшує вихід струвіту. Виявлено, що швидкість реакції утворення струвіту моделюється рівнянням третього порядку. Оптимальними умови формування цього мінералу включають не тільки кислотність розчину, але й співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ та тривалість осадження. Зі застосуванням вказаного методу вдалося вилучити з фільтратів до 96 % амонійних сполук.

Шостий розділ присвячено дослідженню закономірностей електродіалізного концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату ТПВ. Метод електродіалісної переробки є доцільним, оскільки при зворотному осмосі утворюється велика кількість ретентату, який потребує утилізації. Розроблено спеціальну конструкцію апарату, який дозволяє уникнути розігрівання й оплавлення мембран і рамок-прокладок в режимі позаграничного струму, а також осаду солей на мембранах (scaling).

Для досліджень використовували як модельний, так і реальний розчини, встановлено оптимальні умови розділення (густина струму, концентрація розчину тощо). Отримано два типи розсолів, один з яких містив здебільшого хлориди різних металів, а інший – переважно натрієві солі різних кислот. Вміст солей становив 165-190 г/дм³. Зазначається, що електродіалізатор може бути використаний і для переробки ретентату, який утворюється при зворотному осмотичному водоочищенні.

У сьомому розділі окреслено шляхи комплексної переробки фільтраційних вод полігонів ТПВ. Запропоновано принцип розробки технологічних схем комплексної переробки фільтратів, які базуються на гнучкому блочному принципі. За потреби, той або інший елемент схеми може бути включений до схеми, виключений з неї або замінений на інший. Схеми можна прогнозувати в залежності від складу того або іншого фільтрату.

Типова схема включає механічне очищення від грубодисперсних речовин; гальванокоагуляцію для очищення від органічних сполук (здебільшого високомолекулярних), адсорбцію низькомолекулярних органічних сполук, осадження амонію у вигляді струвіту, знезараження УФ-опромінюванням, мікрофільтрацію (очищення, що передує низьконапірному зворотному осмосу). Шлам після гальванокоагуляції пропонується використовувати в виробництві залізооксидного пігменту; з

електродіалізного концентрату запропоновано виділяти сульфат і хлорид натрію, а також отримувати гіпохлорити.

Висновки є адекватними змісту дисертації.

Варто зазначити, що до дисертації потрібно зробити ряд зауважень. При ознайомленні з матеріалом виникає також ряд запитань.

1. В анотаціях наведено таблицю, де перераховано складові фільтрату полігонів ТПВ. Слід зазначити, що присутність рисунків та таблиць в анотаціях не рекомендується.

2. У вступі не конкретизовано фізико-хімічні методи дослідження: спектрофотометричний, хроматографічний тощо, за допомогою яких встановлено склад розчинів. Електродіаліз, фільтрація, озонування не відносяться до таких методів. У підрозділі "Наукова новизна" не варто було б вказувати патенти.

3. У розділах 1 та 2 рівняння не пронумеровані.

4. Огляд прикрасив би підрозділ, присвячений аналізу забруднень мембран для баро- та електромембранного розділення. Номера сторінок у квадратних дужках не наводяться, а вказуються у переліку літературних джерел. Посилання на рисунок має бути не тільки у тексті, але й у підписі.

5. Кожний розділ експериментальної частини починається з невеликого огляду літератури. Відповідні підрозділи варто було б перенести до розділу 1.

6. Розділ 2. Чим було обумовлено вибір саме мембрана ESPA?

7. У розділі 3 занадто багато уваги приділяється опису очищення фільтратів способами, які показали негативні результати. Дисертація набагато б виграла, якби відповідні експериментальні дані були наведені у більш стислому вигляді. Чим пояснюється зниження селективності нанофільтраційної мембрани за іонами жорсткості та натрію (рис. 3.4)?

8. Розділ 3. Що означає термін "вичерпання запасу лужності" (с. 157)? Чому при цьому погіршується ефективність коагулянту? Із чим пов'язано підключення при перебігу електрокоагуляції (с. 170)? Що таке "більша активність катоду"? На жаль, не наведено рівняння відновлення воднем органічних сполук.(с. 175). Які саме сполуки, на думку автора, можуть відновлюватися воднем?

9. Розділ 4. Незрозумілим є вираз: "У міру зростання концентрації вільна вода в об'ємі розчину спочатку переходить до вторинних гідратних оболонок іонів, потім – до первинних, при цьому розмір гідратованого іона зменшується; одночасно потоншується шар зв'язаної води через конкуренцію між іонами та полярними групами матеріалу мембрани на користь іонів" (стор. 208). Це означає дегідратацію іонів при фільтруванні через зворотньоосмотичну мембрану? Яким саме чином роздільно визначали іони амонію та вільний аміак (рис. 4.3)? Амінні групи не можуть бути дисоційовані, а можуть бути лише протоновані (стор. 214). Не вказано, алгоритм розрахунків концентрації іонів за конверсійним співвідношенням (табл. 4.4): має бути наведено посилання на відповідну формулу.

10. Розділ 5. Табл. 5.1 містить багато числових значень, які важко сприймаються. Рисунок, зроблений на підставі цих даних, виглядав би набагато зрозумілішим. Це ж стосується і табл. 5.2, 5.3. На жаль, у табл. 5.4 не вказано вихід струвіту. Чим, на думку автора, пояснюється зниження ХСК при осадженні струвіту з фільтрату? Чи вивчали хімічний склад осаду? Особливо цікавим є вміст вуглецю.

11. Розділ 6. Виникає питання: а за рахунок чого вдається уникнути розігрівання електродіалізної комірки, що стверджується у розділі 2?

Вказані зауваження не є принциповими та не знижують наукову та практичну значимість роботи, яка, в загальному, справляє позитивне враження.

Дисертаційна робота Балакіної М.М. є закінченим науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів та повнотою викладення матеріалів в опублікованих працях повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій. Дисертація та автореферат оформлені у відповідності з вимогами, які висуваються до докторських дисертацій. Автореферат є ідентичним за змістом дисертації. 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,

докт. хім. наук, старш. наук. співр.

Ю.С. Дзязько

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую

Вчений секретар Інституту

канд. хім. наук, старш. наук. співр.

Л.С. Лисюк

