

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Балакіної Маргарити Миколаївни «Фізико-хімічні основи знешкодження фільтратів полігонів твердих побутових відходів електрохімічними та мембранними методами», представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Актуальність теми дисертації.

Відходи життєдіяльності людини є глобальною екологічною проблемою сучасності. Якщо до певного часу ці відходи перероблялися природним шляхом в природних умовах, то пізніше з'явилися нові матеріали, природне розкладання яких може тривати сотні років, а таке антропологічне навантаження природі вже не під силу. До того ж сучасна кількість створених відходів величезна – об'єм світових полігонів і звалищ росте зі швидкістю двох трильйонів тонн на рік. Сьогодні планета Земля перебуває в режимі сміттевої катастрофи.

На території нашої країни щорічно утворюється близько 50 млн. м³ побутових відходів. До речі, Україна відноситься до десятки країн з найбільшим об'ємом сміття на одного мешканця.

Найбільш поширеним способом поводження з побутовими відходами в світовій практиці до теперішнього часу є їх складування на полігонах захоронення твердих побутових відходів (ТПВ). Так, в Україні захоронюють майже всі відходи – 94,4 %, і тільки 2,4 % спалюють і 3,09 % – переробляють.

Полігони ТПВ є об'єктами високого екологічного ризику. В процесі їх експлуатації утворюються екологічно небезпечні високонцентровані за мінеральними й органічними речовинами стічні води – фільтрати.

Одним з основних факторів, від якого значною мірою залежить хімічний склад фільтратів, є етап життєвого циклу полігону. Загальноприйнятим є поділ фільтратів на «молодий», «старий» і стабілізований.

«Молодий» фільтрат утворюється протягом перших 3–10 років, коли під впливом аеробних і анаеробних біологічних процесів в «тілі» полігону відбувається гідроліз і окиснення органічних сполук з утворенням кислот. Для зниження надзвичайно високого вмісту органічних речовин у «молодому» фільтраті слід надавати перевагу біологічним методам.

Приблизно через 10 років починається утворення «старого» фільтрату. Відбувається ферментативне розкладання кислот, утворених на попередньому етапі. Йде поступове зменшення вмісту органічної складової, але підвищується кількість сполук, які важко окиснюються. Через 30–40 років від початку складування ТПВ починається стабілізація біохімічних процесів. Стабільна фаза

Вхідний № 61

« 04 04 2007 »

триває до 100 років, при цьому фільтрат містить високу концентрацію мінеральних сполук і сполук, які важко окиснюються.

Другим основним фактором, який впливає на склад фільтратів, є морфологія відходів. Дослідження зарубіжних і вітчизняних вчених протягом останніх десятиліть показали, що відходи, які збираються від населення, містять значну кількість, до ста найменувань, токсичних сполук.

Основною небезпечною причиною негативного впливу фільтратів полігонів на навколишнє природне середовище є проникнення в ґрунтові води, що призводить до поступового заміщення їх водами антропогенного походження, тобто до закономірної необоротної зміни макро- та мікрокомпонентного складу природних вод. Негативний вплив фільтратів, зрештою, поширюється і на поверхневі води. При цьому забруднення відбувається не тільки в безпосередній близькості від полігонів, а й на величезній території, що є серйозною небезпекою для навколишнього середовища та людини.

Зниження негативного впливу фільтратів полігонів ТПВ на об'єкти гідросфери є однією з невирішених екологічних і соціальних проблем урбанізованих територій.

Кардинально вирішити проблему забезпечення екологічної безпеки регіонів розміщення «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ можна шляхом створення безстічних або маловідходних технологій за рахунок використання комплексу фізико-хімічних і хімічних методів їх очищення та концентрування. Проте задача ускладнюється наявністю суттєвих відмінностей в складі фільтратів різних полігонів ТПВ, що вимагає при проведенні комплексу досліджень індивідуального підходу в кожному окремому випадку.

Проведену дисертантом роботу можна розглядати як невід'ємну складову частину 14 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 Балакіної М.М. цілком актуальною.

Мета дослідження полягала в створенні наукових основ знешкодження та переробки токсичних багатокомпонентних «старих» і стабілізованих фільтратів полігонів захоронення твердих побутових відходів до нормативних показників на основі раціонального поєднання комплексу електрохімічних і мембранних процесів.

Вважаю, що наводити завдання дисертаційної роботи немає сенсу, але їх виконання надано при розгляді кожного розділу дисертації.

Наукова новизна.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у науковому обґрунтуванні та реалізації методів знешкодження висококонцентрованих токсичних фільтратів

полігонів ТПВ та їх реалізації на реальному об'єкті. До основних результатів, які відображають наукову новизну роботи, належать:

– вперше запропоновано використання для очищення фільтратів полігонів ТПВ процесу гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням, що передбачає введення пероксиду водню в систему; результати захищені патентами 66206, 75182, 75215 України; за умов полігону ТПВ № 5 проведено гальванокоагуляційне очищення фільтрату;

– вперше встановлено межі вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна зворотноосмотична мембрана придатна для їх ефективного видалення до регламентованих норм;

– запропоновано склад фосфатно-трилонового промивного розчину з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту для регенерації поліамідних мембран при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ, на який отримано патент України 76544;

– визначено раціональні умови перебігу процесу осадження іонів амонію з одержанням комплексного мінерального добрива пролонгованої дії з токсичного фільтрату полігону ТПВ, на що отримано патент України 85802;

– досліджений процес концентрування-знесолення імітатів фільтрату з солевмістом, близьким до вмісту солей у ретентаті зворотного осмосу в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, розробленої в ІКХХВ;

– запропоновано принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – електродіалізу та зворотного осмосу з попередньою домембранною обробкою фільтратів; запропонована переробка одержаних шламів на вторинні матеріальні ресурси.

Практичне значення одержаних результатів.

Визначені фізико-хімічні параметри процесів гальванокоагуляційної, зворотноосмотичної й електродіалізної обробки фільтратів полігонів виправдали себе при пілотних випробуваннях за умов полігону.

Розрахунки на основі встановлених при дослідженнях меж вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна зворотноосмотична мембрана придатна для їх видалення до регламентованих норм, дозволили прогнозувати можливість застосування низьконапірного зворотного осмосу тиску при очищенні не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5. Проведено пілотні випробування роботи низьконапірного мембранного елемента в складі експериментальної установки продуктивністю 0,5 м³/год, на основі результатів роботи якої рішенням спільного засідання науково-

технічних рад Держжитлокомунгоспу України та Київської міської адміністрації рекомендовано здійснити заходи по створенню першої промислової установки продуктивністю до 10 м³/год для знешкодження фільтрату, що накопичений на полігоні № 5. Розрахований на основі лабораторних досліджень солеміст одержаного пермеату практично співпав із солемістом пермеату, отриманого за умов полігону на пілотній установці.

Запропонований і запатентований розчин для регенерації поліамідних мембран був використаний для промивання мембран установки очисних споруд ROSHEM на полігоні № 5 і рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд ROSHEM.

Запропоновані на основі проведених досліджень принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 дозволяють не тільки очищати фільтрати до регламентованих норм, але і передбачають переробку утворених відходів на цінні мінеральні речовини. Гнучкий блочний принцип розроблених схем дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків і тривалістю електродіалізної обробки обирати принципові блок-схеми.

Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни одержаних в дисертаційній роботі результатів є публікації в рейтингових журналах і отримання 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, 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, сорбційних і електрохімічних процесів.

Публікації та апробація результатів роботи.

За матеріалами дисертації опубліковано 57 наукових робіт, у тому числі 27 статей у фахових виданнях, з них 12 – у SCOPUS, 8 патентів України, розділ у монографії, тези 21 доповіді на міжнародних і українських наукових конференціях.

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. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 7 розділів, висновків, 90 рисунків, 49 таблиць і списку використаних джерел з 533 найменувань. Робота викладена на 354 сторінках друкованого тексту.

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 «Утворення, склад і способи знешкодження фільтраційних вод полігонів твердих побутових відходів (огляд літератури)» представлено критичний огляд зарубіжних і вітчизняних літературних джерел, який містить відомості відносно утворення фільтраційних вод полігонів захоронення твердих побутових відходів, впливу фільтратів полігонів ТПВ на навколишнє середовище та здоров'я людини, аналіз існуючих методів і технологій їх обробки. На підставі проведеного аналізу зроблено висновок, що оскільки хімічний склад фільтратів полігонів залежить від морфологічного складу ТПВ, місця розташування полігону, кількості атмосферних опадів, які проникають до його «тіла», а також від етапу життєвого циклу полігону, залежно від якого фільтрати прийнято розділяти на «молодий», «старий» і стабілізований, при проведенні комплексу досліджень необхідний індивідуальний підхід до кожного окремого випадку.

Полігони захоронення твердих побутових відходів на даний момент — найбільш поширений спосіб знищення ТПВ через його економічні переваги.

Протягом всього життєвого циклу полігону в його надрах утворюється так званий фільтрат, що містить різноманітні продукти біохімічних і хімічних реакцій захоронених там відходів. Величезне їх розмаїття може впливати або впливає на всі компоненти природного середовища, несучи загрозу здоров'ю людини та тварин.

Оптимальне знешкодження таких фільтратів для зменшення негативного впливу на навколишнє середовище є нелегкою проблемою. Багатоплановість хімічного складу фільтратів, який змінюється на кожному етапі життєвого циклу полігону, високий вміст токсичних і біорезистентних компонентів, значна відмінність від промислових і муніципальних стічних вод, а також варіантність складу призводять до того, що дуже важко сформулювати загальні рекомендації.

Останніми роками серед багатьох методів очищення фільтратів полігонів ТПВ у світовій практиці їх очищення найбільш перспективною вважається зворотноосмотична технологія, яка забезпечує одночасне видалення органічних і неорганічних компонентів, бактерій, вірусів та інших забруднень. Проте проведений аналіз літературних даних показав, що багаторівневі комплексні схеми демонструють більшу ефективність порівняно з одноступеневими, досягаючи максимального ефекту очищення та нанесення мінімальної шкоди елементам екосистем в зоні знаходження полігонів.

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” представлено вибір способу знешкодження фільтратів київських полігонів захоронення ТБВ №№ 1 і 5, здійснювався із залученням таких методів очищення стічних вод, як сорбція на глинистих мінералах і активованому вугіллі, окиснення діоксидом марганцю, пероксидом водню, гіпохлоритом кальцію й озонуванням без опромінення та з УФ-опроміненням, мікро-, ультра-, нанофільтрацією та низьконапірним зворотним осмосом, коагулювання алюмо- та залізовмісними коагулянтами, електро- та гальванокоагуляцією, хімічним осадженням амонійних сполук і електродіалізом.

У процесі зворотноосмотичної обробки визначався потенціал течії мембрани за методикою, запатентованою в ІКХХВ. Експерименти з електродіалізу проводились в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, також запатентованому в ІКХХВ.

Полярні обмежено-леткі органічні складові фільтрату полігону ТПВ № 5 були визначені за методикою, розробленою в ІКХХВ. Решта аналізів з визначення вмісту компонентів фільтрату до та після обробки була виконана за стандартними методиками.

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

У *третьому розділі* „Домембранна обробка фільтраційних вод полігонів ТПВ” наведені результати обґрунтованого вибору методу домембранної обробки фільтратів полігонів ТПВ з метою попередження різкого зниження продуктивності зворотноосмотичних мембран. Проведені хроматографічні та мас-спектроскопічні дослідження фільтрату полігону ТПВ № 5 дозволили виділити п’ять фракцій полярних обмежено летких органічних сполук

Була оцінена ефективність окиснювальних, сорбційних і коагуляційних методів у видаленні органічних речовин з метою стабілізації роботи зворотноосмотичної мембрани. Методи окиснення та сорбції при раціональному

використанні реагентів виявилися не ефективними. Кращі результати були одержані із залученням коагуляційних методів, серед яких були вивчені закономірності процесів реагентної коагуляції оксидом кальцію, сульфатом заліза (II) (СЗ), сульфатом і дігідроксосульфатом алюмінію (відповідно СА та ДГОСА). Обробка оксидом кальцію дозволила зменшити хімічне споживання кисню (ХСК) на 41 % при дозі 20 г/дм³, при цьому рН підвищився до 10, що потребуватиме значної кількості кислоти для нейтралізації фільтрату перед подачею на мембрану. При коагулюванні СЗ був досягнутий ступінь очищення за ХСК 39,4 % (доза 200 мг/дм³), СА – 42,9 % (доза 150 мг/дм³), ДГОСА – 49 % (доза 120 мг/дм³).

Використання електрокоагуляції (ЕК), у процесі якої за електрохімічного розчинення залізних анодів утворюються катіони Fe(II), частина яких під дією розчиненого в воді кисню окиснюється біля анода до Fe(III), і надалі з електрогенерованих катіонів утворюються нерозчинні гідроксиди з подальшим формуванням з них пластівців коагулянту, виявилось ефективнішим порівняно з реагентною коагуляцією – при рН 5,

Більш висока активність ЕК порівняно з реагентною коагуляцією обумовлена найвищою сорбційною активністю оксигідратів заліза в момент утворення та синергетичною дією численних механізмів у процесі ЕК. Проте, незважаючи на суттєві переваги, ЕК висуває свої вимоги до технології обробки води: наявності електрообладнання та кваліфікованого персоналу, а також періодичної заміни електродного блоку.

Значно простішим є метод гальванокоагуляції (ГК), коли процес здійснюється за рахунок взаємодії напівелементів гальванопари (в даному випадку коксу та залізної стружки), а електроенергія витрачається тільки на роботу мотора для обертання гальванокоагулятора. ГК була внесена до реєстру ЮНЕСКО як екологічний метод очищення стічних вод.

При реагентній коагуляції, ЕК або ГК використання за коагулянт сульфату заліза (III) в першому випадку та залізних анодів в інших двох призводить до появи в обробленій воді значної кількості залишкового заліза в іонній формі. Звичайно, зворотний осмос (ЗО) здатний позбавити пермеат від нього, але гідроксид заліза, що утворюється внаслідок гідролізу в порах мембрани, може призвести до їх розриву за рахунок збільшення об'єму.

Для визначення можливості знезалізнення фільтрату полігону після коагуляційної обробки на керамічному мікрофільтрі був використаний прийом утворення на поверхні мікрофільтра так званої динамічної мембрани, коли в присутності полівалентних катіонів при значеннях рН, які дорівнюють або перевищують рН їх гідролізу, на поверхні мікрофільтраційної підкладки відкладаються відповідні гідроксиди, модифікуючи тим самим мікрофільтр.

Одержані результати захищені патентами України 66206, 75182, 75215 і 75838.

У *четвертому розділі* дисертаційної роботи „Низконапірний зворотний осмос в очищенні фільтратів полігонів ТПВ” оказана доцільність використання низьконапірного зворотного осмосу в очищенні фільтратів полігонів ТПВ на прикладі композитної поліамідної мембрани ESPA-1. Очищення від компонентів, які вносять основний вклад до складу фільтратів київських полігонів № 1 і № 5, а також деяких інших полігонів ТПВ України, а саме іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} до регламентованих норм найбільш ефективно здійснювати під тиском 1,5–2,0 МПа.

На підставі цих досліджень здійснені розрахунки очікуваного вмісту основних складових фільтрату полігону ТПВ № 5 у пермеаті зворотного осмосу і показано, що отриманий пермеат за всіма показниками, крім амонійного азоту, може бути скинутий у водойми. Розрахований солевміст практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на дослідній установці.

Дуже важливим є порівняння одержаних результатів за складом пермеату низьконапірного зворотного осмосу з вмістом основних неорганічних складових фільтратів декількох полігонів ТПВ України, це дозволило зробити прогнози відносно можливості застосування низьконапірного зворотного осмосу для очищення не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5, але й фільтратів інших полігонів. Розрахунок показав, що в випадку фільтрату полігону ТПВ № 1 можливе одержання пермеату, що відповідає ГДК, яка дозволяє його скидання на міські очисні споруди.

Слід відмітити, що на прикладі відпрацьованих поліамідних мембран з зворотноосмотичної установки ROCHEM на полігоні ТПВ № 5 досліджені ефективність низки сполук як компонентів промивного розчину для очищення поліамідних зворотноосмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на її поверхні в процесі обробки фільтратів полігонів ТПВ фосфатно-трилоновим розчин з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту забезпечує повернення робочих характеристик мембрани майже до вихідного рівня.

Проведений комплекс досліджень дозволив розробити технологічний регламент з освоєння виробництва запропонованого промивного розчину та провести його експлуатаційні випробування при промиванні мембран установок очисних споруд ROCHEM полігону № 5. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран експлуатаційних умовах на установці очисних споруд ROCHEM.

Склад розробленого промивного розчину захищений патентом України.

П'ятий розділ роботи „Видалення амонійних сполук із фільтратів полігонів ТПВ” присвячено дослідженню домембранного видалення іонів NH_4^+

зв'язуванням їх у струвіт, оскільки низьконапірний ЗО здатний видаляти амонійні сполуки зі стічних вод при умові досягнення регламентованих норм на скидання на міські очисні споруди ($20,0 \text{ мг/дм}^3$ за амонійним азотом) лише до вмісту іонів $\text{NH}_4^+ \leq 400 \text{ мг/дм}^3$, тоді як фільтрати полігонів ТПВ містять їх у значно більшій кількості. Ґрунтове дослідження видалення іонів NH_4^+ зв'язуванням їх у струвіт дозволило встановити що:

– оксид магнію та ортофосфатна кислота, обрані як осаджувачі, проявили ефективність у досліджуваній реакції. Крім того, оксид магнію значно дешевший хлориду магнію, який найчастіше використовують у цьому процесі, до того ж використання оксиду магнію й ортофосфатної кислоти мінімізує підвищення мінералізації після осадження;

– в усіх випадках при реакції осадження струвіту обраними реагентами спостерігалось підвищення рН реакційного середовища за рахунок гідратації оксиду магнію, що сприяє зв'язуванню іонів H^+ , які утворюються при перебігу реакції;

– вихід струвіту в межах вихідних значень рН реакційного середовища $4,51 \div 6,29$ зростав завдяки погіршенню його розчинності. Найбільший вихід струвіту спостерігався в інтервалі вихідних значень рН $6,2-6,5$, але надалі кінцеве значення рН зростало настільки, що значна частина іонів NH_4^+ трансформувалась у газоподібний NH_3 , і це призводило до зменшення кількості зв'язаного в струвіт амонію;

– встановлено, що реакція утворення струвіту з використанням оксиду магнію й ортофосфатної кислоти підпорядковується рівнянню реакції 3-го порядку. Це дало можливість науково обґрунтувати режим видалення струвіту з фільтратів полігонів ТПВ;

– зі збільшенням співвідношення осаджувачів до 1,5-ного надлишку кількість зв'язаних іонів NH_4^+ зростала до $99,3\%$, але надалі зростання виходу струвіту не спостерігалось внаслідок підвищення концентрації розчинів, що посилює міжіонне тяжіння. Води з відносно низькою концентрацією амонію ($< 100 \text{ мг/дм}^3$) піддавалась менш повному очищенню. Навіть 1,5–2-х кратний надлишок осаджувачів не дозволив досягти регламентованої норми на скидання амонійвмісних вод на міські споруди біологічного очищення;

– реагентна обробка фільтратів київських полігонів № 1 і № 5 підтвердила ефективність обраного методу видалення амонійних сполук. З фільтрату полігону № 5 видалилося $93,9\%$ амонійних сполук, з фільтрату полігону № 1 – $95,7\%$. Крім того, в першому випадку на $\sim 15\%$ знизився рівень хімічного споживання кисню обробленого фільтрату і на $\sim 17\%$ – у другому;

– одержані результати дозволили обрати режим видалення амонійних сполук осадженням їх у вигляді струвіту з використанням оксиду магнію та фосфатної кислоти:

вихідне значення рН реакційного середовища в межах 6,2÷6,5;

співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$;

тривалість осадження 15–20 хв;

– реакція осадження струвіту може бути використана не тільки для видалення іонів амонію при очищенні фільтратів звалищ ТПВ, але і для виділення струвіту з ретентатів, які утворюються при зворотноосмотичному доочищенні зазначених стічних вод;

– видалений струвіт передбачається використовувати як цінне мінеральне добриво, що одночасно містить три поживних елементи – азот, фосфор і магній. Гідрофосфати кальцію і магнію та гідроксилапатит, які можуть співосаджуватися зі струвітом, також є фосфатними добривами.

кості.

У шостому розділі «Електродіалізне концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону ТПВ» наведено дослідження концентрування ретентату низьконапірного ЗО, одержаного при знесолненні фільтрату полігону ТПВ, у електродіалізаторі-концентраторі вдосконаленої конструкції, розробленої в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Аналіз результатів зі знесолення фільтратів полігонів низьконапірним ЗО підтвердив його придатність в цьому процесі. Проте суттєвим недоліком зворотного осмосу є утворення ретентату, солеміст якого ($< 60\text{--}80 \text{ г/дм}^3$) значно перевищує вихідний, але недостатній для його подальшої переробки.

На імітатах зразків фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва досліджені основні закономірності роботи розробленого електродіалізатора. Показано, що при концентруванні імітатів з концентрацією $30,0 \text{ г/дм}^3$ (близької до концентрації ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону) з підвищенням густини струму від $1,5$ до $2,5 \text{ А/дм}^3$ солеміст розсолів збільшився від $151,5$ до $215,0 \text{ г/дм}^3$, однак при $i > 2,5 \text{ А/дм}^3$ спостерігалось посилення впливу концентраційних явищ, і, як наслідок, при $i = 3,0$ і $3,5 \text{ А/дм}^3$ солеміст розсолів був менший, ніж при $i = 2,5 \text{ А/дм}^3$ (відповідно $192,3$ і $188,5 \text{ А/дм}^3$).

Концентруванням зворотноосмотичного ретентату фільтрату полігону ТПВ № 5 на лабораторному зразку розробленого ЕДК завдяки його спеціальній конструкції були отримані два типи розсолів, один з яких ($C_p = 187,7 \text{ г/дм}^3$) містив в основному хлориди катіонів ретентату, інший ($C_p = 165,3 \text{ г/дм}^3$) переважно натрієві солі аніонів ретентату, виключаючи таким чином можливість

осадоутворення. Протягом експерименту підтримувалась напруга 7–12 В, температура – в межах 20,5–22,0 °С.

Результати випробування дослідно-промислового зразка ЕДК спеціальної конструкції за умов полігону ТПВ № 5 підтвердили його ефективність при концентруванні фільтрату полігону – при густині струму 2,5 А/дм² за 5 год було отримано два розсоли: один з вмістом 190,0 г/дм³ в основному хлоридних солей катіонів, які були присутні в фільтраті, інший – з вмістом 165,3 г/дм³ переважно натрієвих солей аніонів фільтрату. Солевміст ділюату приблизно відповідав солевмісту вихідного фільтрату. Напруга на установці підтримувалась у межах 7–12 В, температура не піднімалась вище 23–25 °С. Осадоутворення в камерах і на мембранах не було відмічено.

Вперше застосована електродіалізна обробка фільтрату полігону ТПВ показала, що електродіалізатор-концентратор спеціальної конструкції доцільно використовувати для глибокого концентрування ретентатів зворотного осмосу, що сприятиме ефективності їх подальшої переробки. Відсутність осадоутворення на мембранах спрощує технологію попереднього очищення стічних вод полігонів ТПВ.

У *розділі 7* «Варіанти комплексної переробки фільтраційних вод полігонів ТПВ» обговорюється розроблена та запропонована концепція створення принципових схем комплексної переробки фільтратів полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому блочному принципі, що дозволяє варіювати кількістю та порядком розташування блоків залежно від складу вихідної води. Запропоновані схеми ґрунтуються на використанні двох мембранних методів – зворотного осмосу низького тиску й електродіалізу що успішно доповнюють один одного, з домембранною обробкою фільтратів методом гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням. Комплексна переробка фільтратів ТПВ передбачає використання шламу після гальванокоагуляції у виробництві залізооксидного пігменту, продукту осадження амонію – для отримання цінного мінерального добрива (струвіту). Із розсолів, що утворюються при електродіалізному концентруванні фільтрату полігону, можна отримувати сульфат, хлорид натрію та гіпохлорити. Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків, а також тривалістю електродіалізної обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу. При цьому значна увага приділена не тільки очищенню фільтратів, але й використанню виділених з них компонентів в якості вторинної сировини.

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.9-10 *автореферату*. не зовсім зрозуміло, які продукти утворюються при дії пероксиду водню під час гальванокоагуляції? – не дослідували
2. На стор. 77 (3 абзац) не зовсім зрозумілим є термін «електрогазійонний стабілізатор». –здесь я тоже не отвечаю, это описание из соответствующего источника.
3. В розділі 2. Наскільки необхідно було так детально представляти методи дослідження та характеристики застосованих матеріалів?
4. На стор. 132. Як визначалася концентрація іонів кальцію та магнію комплексометричним методом в забарвлених розчинах?
5. Автор широко застосовує для очищення стічних вод пероксид водню. Але не сказано скільки його залишається в очищеній воді? Чи відповідає це санітарним нормативам?
6. Наскільки необхідно було очищати стічні води від нітритів, якщо концентрації їх значно менш 50 мг/дм^3 ?
7. В тексті дисертації бажано вказати про кількість магнійамоній фосфату, що можна отримати із відходів щоб використовувати в якості добрив. Економічно це вигідно? Чи потрібен санітарно-гігієнічний висновок на використання даного продукту як добрива? Що зроблено дисертантом? Є домішки сполук важких металів?
8. Не зовсім зрозуміла методика визначення ефективності дії фосфатного регенераційного розчину (стор.117).
9. Окиснення нітрит-іонів проводили розчином пероксиду водню(стор.115). Як швидкість цього процесу і залежність від температури?
10. Зараз у відходах та стічних водах велика кількість лікарських препаратів. Дозволяє Ваша технологія позбавлятися від них? – на это замечания
11. Широке використання електродіалізу та зворотного осмосу також приводить до утворення великої кількості полімерних відходів (матеріали мембран). Як планується здійснювати їх утилізацію і переробку? – тут ответ может быть то очень предположительным.
9. Текст дисертації бажано ретельно вчитати, виправити помилки, описки невідлі речення.

Однак, слід відзначити, що зроблені зауваження у більшості випадків носять характер порад, тем можливих дискусій, перспектив подальшої роботи і 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 Балакіної Маргарити Миколаївни «Фізико-хімічні основи знешкодження фільтратів полігонів твердих побутових відходів електрохімічними та мембранними методами» є завершеним науковим дослідженням, в якому створені наукові основи знешкодження та переробки багатокомпонентних токсичних вод полігонів захоронення твердих побутових відходів до нормативних показників з використанням комплексу фізико-хімічних і електрохімічних процесів, спрямованих на зниження ризику забруднення ґрунтових і поверхневих вод, та їх реалізації.

За актуальністю, науковою новизною та практичним значенням, сукупністю сформульованих наукових положень дисертаційна робота Балакіної Маргарити Миколаївни 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 з 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

березня 2021р.

Підпис професора Максина В. І. завідувача
Начальник відділу кадрів
Національного університету біоресурсів і
природокористування України



М. В. Михайліченко