

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Дульневої Т.Ю.

" **НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГІЧНО СПРИЯТЛИВОГО**

### **ОЧИЩЕННЯ ВОДИ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИМИ МЕМБРАНАМИ З ПРИРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ"**

на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю  
21.06.01 – екологічна безпека

Наразі в Україні, як і в більшості країн світу, злободенною стає проблема нестачі чистої води, особливо у південних регіонах. Слід відзначити, що асортимент хімічних сполук, зокрема й токсичних, які потрапляють до джерел водопостачання, постійно зростає. Стоки промислових підприємств забруднені відходами, склад яких визначається галуззю промисловості і певними технологічними процесами, які застосовуються у цій галузі.

У подальшому дефіцит води в Україні буде посилюватися у зв'язку з глобальною зміною клімату. Вже зараз, за даними Держкомстату, кожний другий житель України змушений пити воду, яка не відповідає гігієнічним вимогам, а третина населення (жителів сільської місцевості) позбавлена якісного водопостачання із належним контролем, що негативно впливає на епідеміологічне благополуччя. В Україні практично немає поверхневої водойми, яку за якістю води можна класифікувати як джерело питного водопостачання I категорії. Водночас все більш загрозливим стає забруднення підземних вод.

У зв'язку з цим **важливою є задача** вдосконалення відомих та створення нових технологій очищення вод природного та техногенного походження перед їх використанням або скиданням у водойми.

Серед методів водоочищення, які набули широкого практичного використання, варто відзначити механічні, хімічні, фізико-хімічні, термічні і біологічні. Універсального способу, який відповідав би всім сучасним вимогам, наразі ще не існує. Тому розробка нових, ефективніших методів очищення води як заходів зниження екологічної небезпеки діючих і нових виробництв є **актуальним завданням**.

В останні роки широкого застосування набули технології баромембранного розділення завдяки тому, що вони дозволяють досягати високого ступеня очищення води від небажаних домішок, не потребують складного апаратного оформлення та значних енерговитрат. Мембранні технології відносяться до ресурсозберігаючих, їх застосування дозволяє не тільки очищувати воду, але і мінімізувати її витрати за рахунок створення систем замкненого водопостачання.

Перспективними для водоочищення можна вважати керамічні мембрани, які мають ряд переваг у порівнянні з полімерними. Однак комерційні мембрани вказаного типу, які виробляють з оксидів титану, цирконію та алюмінію, є достатньо дорогими. З цієї причини зростає попит на новітні керамічні мембрани на основі недорогої природної сировини. Використання глинистих мінералів в якості основи для виготовлення керамічних мембран є підґрунтям



для створення нових вітчизняних мембран і сприяє поширенню в Україні передових мембранних технологій.

Альтернативою відомій сировині для виготовлення матеріалів, призначених для баромембранного розділення, може слугувати деревина (лігноцелюлоза) з анізотропною структурою. Розробка лігноцелюлозних мембран та процесів розділення за їх участю є **актуальним** завданням, оскільки такі мембрани легко виготовляються з дешевої та доступної відтворюваної сировини. Проте **можливості** таких мембран для водоочищення **досліджені недостатньо**: у світовій практиці їх виробництво та застосування для процесів водоочищення та водопідготовки знаходиться на початковій стадії.

Таким чином, **актуальність** роботи, присвяченої дослідженню баромембранного розділення вітчизняними мембранами з природних матеріалів, не викликає сумніву.

Робота **виконувалася** в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України в рамках відомчих тематик та конкурсного науково-технічного проекту.

**Мета дослідження** полягала у розробці наукових основ застосування та регулювання розділових властивостей фільтраційних мембран, виготовлених з природних матеріалів (керамічних і лігноцелюлозних) шляхом їх модифікування для очищення води від неорганічних та органічних домішок до нормативних значень.

У роботі вирішувалися наступні **завдання**:

- обґрунтування екологічної доцільності модифікування мембран з природних матеріалів гідроксидами дво- та тривалентних металів, а також глинистими мінералами для підвищення ефективності очищення води від сполук цих металів, фторид-аніонів та органічних сполук, зокрема барвників. Визначення умов утворення на поверхні фільтруючих сепараторів динамічних мембран, які поєднують сорбуючу та фільтруючу функції;

- вивчення баромембранного видалення феруму та мангану з води керамічною і лігноцелюлозною мембранами, вплив на розділення таких факторів як вихідна концентрація цих компонентів та інших, характерних для природних вод, кислотність розчину, тиск, тривалість розділення, встановлення умов, за яких досягається зниження концентрації вказаних компонентів у пермеаті до ГДК для питної води;

- виявлення закономірностей очищення модельних розчинів та природних вод від сполук феруму(III) та мангану мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів до норм ГДК;

- визначення оптимальних умов очищення води мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів від гідроксисполук Al(III), Zn(II) і Cu(II) до ГДК для питної та стічної вод;

- вивчення впливу різних факторів, а саме концентрації мембраноформуєчої та мембранопідтримуючої речовини, складу розчину тощо на видалення фторид-аніонів та барвників з води керамічною і лігноцелюлозною мембранами, модифікованих гідроксисполуками Al(III), до концентрацій, які відповідають ГДК;

- проведення порівняльних досліджень ефективності очищення лужних розчинів барвників оригінальними мікрофільтраційними мембранами та мікро-



і нанофільтраційними мембранами з оксидної кераміки фірми «Rauschert» (Німеччина);

–випробування дослідних баромембранних установок.

**Об'єктами дослідження** слугували процеси розділення за участю мікрофільтраційних мембран з природних матеріалів. **Предмет дослідження** – новітні мікрофільтраційні мембрани з природних матеріалів, природні та стічні води, які містять мінеральні та неорганічні забруднювачі. У роботі використовували ряд сучасних фізико-хімічних методів.

**Наукова новизна роботи.** Вперше створено наукові засади водоочищення до нормативних показників розробленими мікрофільтраційними мембранами з екологічно безпечних, дешевих і доступних матеріалів природного походження;

Вперше встановлено високу ефективність очищення води від сполук Fe(III), Mn(II) та їх суміші модифікованими мембранами з природних матеріалів;

Вперше визначено параметри баромембранного розділення та концентраційні межі очищення води від Al(III), Zn(II) та Cu(II) мембранами з природних матеріалів до регламентованих нормативних значень цих компонентів у пермеаті для стічних вод. Встановлено, що макрокомпоненти  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  і  $HCO_3^-$  у воді негативно впливали на затримуючу здатність мембран до зазначених металів внаслідок сольового ефекту, але формування модифікуючої динамічної мембрани із гідроксидів металів зменшувало цей вплив.

Знайдено умови модифікування мембран динамічною мембраною, яка складається з гідроксисполук Al(III). Модифіковані мембрани демонструють затримуючу здатність щодо фторид-іонів, вміст яких у пермеаті не перевищує норм ГДК для питної води.

Встановлено, що мікрофільтраційні мембрани, модифіковані глинистими мінералами та гідроксисполуками Al(III), виявляють розділову здатність щодо органічних барвників. Встановлено та науково обґрунтовано механізм дії цих мембран у розчинах різного складу. За розділовими характеристиками оригінальні мембрани не поступаються нанофільтраційним мембранам із оксидної кераміки фірми «Rauschert» (Німеччина), але є значно дешевшими останніх.

Показано можливість очищення дніпровської води від органічних сполук до рівня ГДК мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів, модифікованою гідроксисполуками Fe(III).

**Практична значимість роботи.** Науково обґрунтовано та встановлено можливість видалення Fe(III) і Mn(II) мікрофільтраційними мембранами із дешевих та доступних природних матеріалів. Встановлено можливість практичного використання мембран для очищення вод до норм питного водопостачання. Мембрани з глинистих мінералів та лігноцелюлози можна застосовувати в локальних установках попередньої водопідготовки. Вартість побутового водоочисного фільтру може бути в 10 разів нижчою у порівнянні з відомими фільтруючими пристроями.

З використанням дослідної баромембранної установки здійснено видалення Fe(III) і Mn(II) з води, а також доочищення водопровідної води. Мембрани



рекомендовано також і для очищення води від Al(III), Zn(II) і Cu(II), фторид-іонів, барвників. За результатами випробування модифікованої керамічної мембрани на відпрацьованому миючому лужному розчині Банкотно-монетного двору Національного банку України запропоновано її використання для попереднього очищення миючих лужних розчинів поліграфічних підприємств.

Більшість експериментальних досліджень виконано автором **особисто**. Автором також **здійснено** постановку задач, виконано теоретичні дослідження, проаналізовано і узагальнено експериментальні результати з подальшим їх оформленням у вигляді тез доповідей, статей та патентів.

Матеріали дисертації **апробовано** на ряді вітчизняних та міжнародних конференцій. За матеріалами роботи опубліковано 59 наукових праць, з них 30 статей у фахових виданнях (12 – у виданні, що індексується у наукометричній базі Scopus) та 4 патенти. Дисертаційна робота **складається** з анотації, вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел літератури. Роботу викладено на 331 сторінці.

У **першому розділі** розглядаються основні види та властивості керамічних мембран, надано інформацію щодо методів одержання керамічних мембран, їх фільтруючих властивостей і практичного застосування. Окремо розглянуто мембрани з лігноцелюлози. Як показано в огляді літератури, мембрани з деревини використовують для одноразового знезараження, а також для очищення води від механічних і колоїдних домішок, зокрема для зниження її кольоровості і каламутності. Що стосується їх використання для очищення води від іонів солей, то інформація з цього приводу у літературі відсутня. Це обумовлено крупнопористістю мембран.

У **другому розділі** надано інформацію про об'єкти та методи досліджень. Зокрема наведено склад модельних та реальних розчинів, глинистих мінералів, увагу акцентовано на складі та пористості керамічних та лігноцелюлозних мембран. Наведено схему дослідної фільтрувальної установки, перелічено методики, які дозволяють охарактеризувати розділові властивості мембран, а також способи аналізу розчинів та статистичної обробки експериментальних даних.

**Третій розділ** присвячено вирішенню проблеми очищення води від Fe(III) та Mn(II). Встановлено, що при застосуванні керамічної мембрани з глинистих мінералів та лігноцелюлозної мембрани вдається досягти високого ступеня вилучення Fe(III) (99,8–99,9%). Встановлено вплив на розділові властивості мембран різних чинників, зокрема концентрації макрокомпонентів, типових для природних вод – іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$ . Обґрунтовано стеричний механізм дії мембран, який базується на різниці розмірів частинок гідроксисполук Fe(III) і її пор. Завдяки цьому ефекту відбувалося закупорювання пор мембран частинками гідроксисполук Fe(III) та формування динамічної мембрани. Встановлено, що розчини з вихідною концентрацією Fe(III) до  $170 \text{ мг/дм}^3$  можна очищати до рівня ГДК і навіть досягати ще більш глибокого ступеня видалення Fe(III).

Вперше показано високу ефективність очищення розчинів від сполук Mn, що утворилися при  $\text{pH}_0 > 8,3$ , мікрофільтраційною керамічною мембраною із



глинистих мінералів, яка модифікована цими сполуками. Доведено, що така мембрана може очищати воду від сполук Mn до ГДК мангану у питній воді при вихідній його концентрації до  $33 \text{ мг/дм}^3$ . Виявлено, що макрокомпоненти води практично не впливають на розділову здатність мембрани. Встановлено параметри сумісного очищення води від сполук Fe(III) і Mn вказаною мембраною, модифікованою гідроксидом Fe(III). Виявлено негативний вплив хлоридів на затримуючу здатність такої мембрани та нівелюючу роль самоутворюваної динамічної мембрани зі сполук Fe(III) і Mn.

Вперше досліджено розділові властивості лігноцелюлозної мембрани при видаленні Mn(II) з води фільтруванням вихідних розчинів крізь її зовнішню та внутрішню поверхні. Показано, що у першому випадку можна очищати розчин з вихідною концентрацією Mn(II) до  $1 \text{ мг/дм}^3$  (що є типовим для підземних вод) до значення ГДК мангану у питній воді. У другому випадку виявлено можливість значного збільшення питомої продуктивності мембрани при певному зниженні її затримуючої здатності до нерозчинних сполук Mn.

Ефективність досліджуваних процесів підтверджено результатами очищення реальних природних вод за допомогою дослідної баромембранної установки, яка включає сім мікрофільтраційних керамічних мембранам з глинистих мінералів. Встановлено, що одночасно зі зниженням концентрації Fe і Mn у природних водах відбувалося також їх очищення від органічних речовин.

Рекомендовано використовувати мембрани для очищення від Fe(III) та Mn(II) підземних та поверхневих вод різних класів: хлоридного, сульфатного, гідрокарбонатного (карбонатного) та змішаного типу.

У **четвертому розділі** розглядається очищення промислових стічних вод від кольорових металів. Досліджено вплив ряду чинників, а саме тривалості фільтрування, вихідної концентрації іонів, коефіцієнту відбору пермеату (конверсії), рН початкового розчину, а також наявності у ньому макрокомпонентів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$ ) на розділові властивості мембран при очищенні води від Al(III), Zn(II) і Cu(II). Встановлено оптимальні умови, за яких реалізується найбільша затримка, показано, що за цих умов вміст вказаних компонентів у воді знижується до рівня ГДК. Видалення Al(III) супроводжується утворенням на поверхні мембран динамічної мембрани з гідроксисполук Al(III). Показано, що додавання до розчину натрієвих солей, таких як хлориди, сульфати та карбонати, хоч і погіршувало розділові властивості модифікованої керамічної мембрани, але не перешкоджало показнику ГДК для Al за рахунок нівелювання сольового ефекту динамічною мембраною.

Відзначається, що у лігноцелюлозної та керамічної мембран затримуюча здатність відносно гідроксисполук Zn(II) та їх питома продуктивність були практично аналогічними. Це обумовлено стеричними факторами, які полягають у різниці розмірів їх пор та частинок гідроксисполук Zn(II), що утворилися при певному значенні рН, а також формуванням динамічних мембран з цих сполук.

Встановлено оптимальні умови очищення води керамічною і лігноцелюлозною мембранами від Cu(II). При цьому концентрація іонів Cu(II) у пермеаті відповідала їх ГДК у стічній воді на скид у каналізацію м. Києва.



Затримуюча здатність мембран до гідроксосполук Cu обумовлена аналогічним механізмом їх дії, що і у випадку гідроксосполук Al(III) і Zn(II).

Мембрани рекомендовано використовувати для очищення стічних вод від Al(III), Zn(II) та Cu(II) до їх нормативних показників у воді. Осади, які затримуються мембраною, після зневоднення можуть бути використані у металургії.

У **розділі 5** наведено інформацію про знефторення води модифікованими мембранами з природних матеріалів.

Вперше визначено умови модифікування мембран із природних матеріалів гідроксосполуками Al(III) для знефторення води. Встановлено оптимальні умови, за яких досягаються нормативні значення ГДК для  $F^-$  у питній воді при знефторенні розчинів керамічною мембраною, попередньо модифікованою додатковим затримуючим шаром у вигляді динамічної мембрани з гідроксосполук Al(III).

Висока ефективність знефторення розчинів пояснюється утворенням алюмофторидних комплексів між іонами  $F^-$  і позитивно зарядженими частинками  $Al(OH)_3$  при рН нижче ізоелектричної точки. Адсорбція незв'язаних фторид-іонів відбувалася на поверхні динамічної мембрани, утвореної із  $Al(OH)_3$ .

Вперше встановлено основні закономірності сумісного очищення води від Al(III) та  $F^-$  до їх ГДК у питній воді немодифікованими мембранами з природних матеріалів. Запропоновано використовувати керамічну та лігноцелюлозну мембрани для сумісного очищення води від Al(III) та іонів  $F^-$ . Знефторення пояснюється утворенням стійких алюмофторидних комплексів.

Встановлено також закономірності сумісного очищення води від іонів  $F^-$  і Fe(III) керамічною мікрофільтраційною мембраною.

У **шостому розділі** встановлено закономірності вилучення з води катіонного барвника діамантового зеленого мембраною з глинистих мінералів, модифікованою палигорськітом та визначено умови її модифікування. Висока затримуюча здатність мембрани, яка дозволяє отримати практично знебарвлений пермеат, пояснюється адсорбцією барвника модифікуючим шаром та утворенням на ньому додаткового селективного бар'єру – динамічної мембрани з асоціатів барвника.

Досліджено затримання барвників керамічною мембраною, модифікованою монтморилонітом: метиленового блакитного, прямого коричневого і прямого червоного. Механізм затримки аніонних барвників ґрунтувався на електростатичному відштовхуванні однойменно заряджених аніонів барвників і частинок монтморилоніту. При цьому за рахунок утворення асоціатів барвників підсилювалася затримуюча здатність мембрани за рахунок стеричного механізму, який базувався на різниці розмірів пор мембрани і асоціатів барвника. Мембрану випробувано при очищенні відпрацьованого миючого лужного розчину Банкотно-монетного двору Національного банку України. Доведено, що висока затримка барвника в ізоелектричній точці обумовлена стеричним фактором і асоціацією молекул барвника, а при значеннях рН 7,5 – 9,5 – електростатичним відштовхуванням між однойменно



зарядженими частинками гідроксосполук  $Al(III)$  та аніонами барвника, а також асоціацією його молекул.

Затримуючу здатність керамічної мембрани, модифікованої гідроксосполуками  $Al(III)$ , до катіонного фіолетового можна пояснити поєднанням стеричного та зарядового механізмів – електростатичним відштовхуванням між одноіменно зарядженими катіонами барвника і поверхнею модифікуючого шару із гідроксосполуками  $Al(III)$  при  $pH$  5 – 6 і адсорбційною взаємодією у поєднанні зі стеричним фактором при  $pH > 7,5$  з мінімальним значенням коефіцієнту затримки цього барвника в ізоелектричній точці гідроксосполук  $Al(III)$ . Мінімум обумовлено відсутністю заряду та збільшенням середнього діаметру пор модифікуючого шару. Від катіонних барвників можна ефективно очищати воду такою ж мембраною при  $pH_0$  9 з подальшою нейтралізацією пермеату і його доочищенням від гідроксосполук  $Al(III)$  немодифікованою керамічною мембраною.

Показано, що за ефективністю очищення лужних розчинів, які містять різні органічні барвники, вітчизняні керамічні мікрофільтраційні мембрани з глинистих мінералів не поступаються мікро- і нанофільтраційним мембранам із оксидної кераміки фірми «Rauschert» (Німеччина) та є значно продуктивнішими і дешевшими від останніх.

Встановлено закономірності очищення води р. Дніпро від органічних сполук мікрофільтраційними керамічними мембранами з глинистих мінералів, модифікованими гідроксосполуками  $Fe(III)$ . Показано, що для очищення дніпровської води від органічних речовин до їх ГДК у питній воді, призначеної для централізованого водопостачання, доцільно використовувати керамічну мембрану з глинистих мінералів, модифіковану гідроксосполуками  $Fe(III)$ . Керамічні мембрани, що були модифіковані іншими речовинами ( $Al(III)$ , кукурудзяним крохмалем і монтморилонітом), мали за оптимальних умов гірші розділові властивості.

**Висновки** є цілком адекватними змісту роботи. Зміст **автореферату** знаходиться у відповідності з дисертацією.

Варто зазначити, що дисертація не позбавлена деяких **недоліків**, зауваження та питання наведено нижче.

На жаль, у роботі не наведено мікрофотографії мембран, на поверхні яких сформовано шар динамічної мембрани. Незавадили б і СЕМ фото поперечного зрізу мембран, пори яких закупорені гідроксосполуками (підтвердження механізму забруднень, підрозділ 4.1.1). Відсутні також дані динамічного лазерного світлорозсіювання, які б дозволили оцінити розмір саме колоїдних частинок гідроксосполук феруму та мангану. Не наведено зарядові характеристики гідроксосполук, які можуть обумовлювати затримуючу здатність мембран.

При ознайомленні з дисертацією виникає питання: а не було б доцільно використати коагулянт для видалення коолоїдних частинок гідроксосполук або просто відстоювати розчини.

З тексту дисертації не ясно, чим пояснюється відсутність впливу іонів, яєі зазвичай містяться у воді, на розділову здатність мембран.



Вплив стеричного фактору на розділову здатність динамічних мембран щодо іонів (наприклад, стор. 110, 143 тощо) викликає сумнів, зважаючи на великий розмір частинок гідроксосополук, що осаджуються (3-8 мкм, як вказано на стор. 109).

Катіони не можуть сорбуватися на позитивно заряджених частинках гідроксидів (стор. 110).

Залишається невідомою причина зміни розділових властивостей мембран при зміні напрямку фільтрування, тобто при формуванні концентрату із зовнішньої сторони мембран або всередині них.

Чим пояснюється збільшення пролуктивності мембран, модифікованих гідроксосополуками феруму та мангану зі зростанням та вихідної концентрації іонів, що осаджуються рН (рис. 3.7, 3.15, 3.19, 3.20, 4.4, 4.8 тощо)? Адже зі зростанням рН інтенсифікується формування осаду, який має негативним чином впливати на продуктивність. У випадку алюмінію навпаки, відбувається зменшення продуктивності в інтервалі рН 5-7. У подальшому продуктивність зростає. Чому?

На жаль, не наведено спектроскопічні дані утворення аобмофторидних комплексів (підрозділ 5.1). Доцільно було б також навести структурні формули барвників (розділ 6).

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

Дисертаційна робота Дульневої Т.Ю. є закінченим науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів та повнотою викладення матеріалів в працях, повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій. Дисертація відповідає профілю спеціальності 21.06.01 – “екологічна безпека”, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за цією спеціальністю.

Пров. наук. співр. Інституту  
загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
докт. хім. наук, старш. наук. співр.

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую:  
Вчений секретар Інституту,  
канд. хім. наук, старш. наук. співр.



Ю.С. Дзязько

Л.С. Лисюк