

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Дульневої Тетяни Юріївни «Наукові засади екологічно сприятливого очищення води мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів» подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Актуальність роботи. Однією з глобальних екологічних проблем сьогодення є забруднення традиційних джерел питного водопостачання та нестача чистої води. Забруднення водою промисловими та комунально-побутовими стічними водами значною мірою обумовлено масштабами виробництва і неефективними технологіями водоочищення. Для вирішення цієї проблеми необхідна розробка нових, універсальних технологічних та екологічно сприятливих процесів очищення вод різного походження. Альтернативою традиційним технологіям водопідготовки є баромембранні методи очищення води завдяки високій ефективності, простоті апаратурного оформлення, економічній прийнятності та можливості переробки відходів. Особливо слід виділити один із напрямів баромембранних процесів – мікрофільтрацію з використанням мембран із природних матеріалів, які мають чисельні переваги у порівнянні з мембранами на полімерній основі. З метою зменшення витрат на виготовлення мембран ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України за безпосередньої участі здобувача розробив новітні трубчасті мікрофільтраційні мембрани з екологічно безпечних альтернативних природних матеріалів – глинистих мінералів і лігноцелюлози (деревини). Керамічні мембрани з глинистих мінералів при аналогічній ефективності дешевші на 40 – 50 %, ніж ті, що запропоновані закордонними фірмами. Мембрани з лігноцелюлози – унікального екологічно чистого природного матеріалу біологічного походження дешевші, ніж керамічні з глинистих мінералів. Лігноцелюлозні мембрани на сьогодні в Україні, крім ІКХХВ НАН України, не розробляє жодна з вітчизняних наукових установ, а в світовій практиці їх використання для процесів водоочищення знаходиться на початковій стадії. Саме тому дисертаційна робота Дульневої Т.Ю. є важливою й актуальною, оскільки вирішує важливу задачу з екологічної безпеки, яка полягає у застосуванні та регулюванні розділюючих властивостей зазначених мембран з природних матеріалів шляхом їх модифікування для екологічно сприятливого очищення води від неорганічних та органічних домішок природного та антропогенного походження до нормативних значень її якості.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Проведену дисертантом роботу можна розглядати як невід'ємну

Вхідний № 1416

« 08 09 21 »

складову частину 7 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.

Мета дослідження полягала у створенні наукових засад застосування та регулювання розділюючих властивостей розроблених нами новітніх трубчастих мікрофільтраційних мембран з природних матеріалів – керамічних (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозних (з деревини) шляхом їх модифікування для екологічно сприятливого очищення води від неорганічних та органічних домішок природного та антропогенного походження до нормативних значень її якості/

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

Автором обґрунтовано екологічну доцільність модифікування мікрофільтраційних мембран з природних матеріалів гідроксидами металів (Fe(III), Al(III), Zn(II) і Cu(II)), гідроксидами та оксидами Mn, глинистими мінералами з метою підвищення ефективності мікрофільтраційного очищення води від сполук вказаних металів, фторид-іонів, природних органічних сполук, барвників, та визначені умови формування на поверхні керамічних та лігноцелюлозних мембран динамічних мембран, які забезпечують максимальне видалення забруднень при збереженні їх високої питомої продуктивності.

Особливу цінність роботі надає застосування вітчизняних мембран з лігноцелюлози та встановлення основних фізико-хімічних закономірностей процесів очищення води від забруднень різного походження такими мембранами. Слід зазначити, що публікації щодо використання деревини як новітнього фільтруючого матеріалу поки вкрай обмежені, а потенційне застосування їх для очищення води недостатньо вивчено.

Структура дисертаційної роботи відповідає логічній послідовності вирішення задач дослідження. Стиль викладу матеріалу чіткий та аргументований, оформлення дисертаційної роботи відповідає всім вимогам. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел літератури. Робота викладена на 331 сторінці друкованого тексту, вміщує 83 рисунки і 51 таблицю, список цитованої літератури включає 428 найменування.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання дослідження, які необхідно вирішити, визначені об'єкт, предмет і методи дослідження, показано наукову новизну отриманих результатів, їх практичне значення, а також висвітлено особистий внесок здобувача й апробацію результатів дисертації.

У першому розділі розглянуто сучасний стан і перспективи використання мембран з природних матеріалів у вирішенні проблем очищення води баромембранними методами. Наведено аналіз зарубіжної та вітчизняної науково-технічної літератури щодо вирішення важливої екологічної задачі – очищення води від різноманітних забруднень новітніми мембранами з природних матеріалів (кераміки та деревини) й узагальнено сучасний стан цього питання. Розглянуто основні види та властивості керамічних мембран, у тому числі з глинистих мінералів, відображені їх переваги та недоліки. Проаналізовано сучасні методи одержання керамічних мембран та обґрунтовано їх фільтруючі властивості на основі механізмів затримувальної здатності таких мембран. Особливу увагу здобувач приділив дослідженню нового шляху використання деревини (лігноцелюлози) для очищення води від забруднень.

У другому розділі охарактеризовані об'єкти дослідження і обґрунтовано їх вибір. Наведено методики проведення експериментів. Представлено опис і схему експериментальної баромембранної установки проточно-рециркуляційного типу та дослідної баромембранної установки з керамічними мембранами. Описано характеристики керамічної з глинистих мінералів і лігноцелюлозної мембран та методику розрахунку їх робочих характеристик. Наведено методики проведення хімічного аналізу досліджуваних водних систем.

У третьому розділі визначено фізико-хімічні параметрів процесів знезалізнення та деманганації води трубчастими мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів, а також сумісного очищення води від Fe(III) і Mn(II) модифікованою їх сполуками у динамічному режимі мікрофільтраційною керамічною мембраною з досягненням у пермеаті ГДК феруму та мангану у питній воді. На основі теоретичних розрахунків вивчені умови очищення води від Fe(III) та Mn(II) мембранами з глинистих мінералів.

За результатами випробування дослідної баромембранної установки з керамічними мембранами із глинистих мінералів встановлені технологічні параметри процесів очищення природної води із різних джерел. Згідно з результатами комплексного біотестування отримано генетично безпечну воду при очищенні дніпровської води зазначеними мембранами. На підставі отриманих результатів розроблено технологічну схему отримання з природних вод високоякісної питної води.

Четвертий розділ присвячений очищенню води керамічними та лігноцелюлозними мікрофільтраційними мембранами від кольорових металів на прикладі Al(III), Zn(II) і Cu(II). Значна увага приділена визначенню впливу різних чинників на ефективність очищення води такими мембранами від гідроксосполук Al(III), Zn(II) і Cu(II) та встановленню умов, за яких досягається зниження концентрації вказаних металів у пермеаті до ГДК для питної та

стічної вод. Показано, що висока затримувальна здатність обох мембран обумовлена стеричним механізмом їх дії до частинок гідроксосполук вказаних металів, які утворилися при даному значенні рН розчину, а також формуванням на поверхні мембрани додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани з цих гідроксосполук.

У *п'ятому розділі* наведено результати знефторення розчинів мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів, які попередньо модифіковані додатковим затримувальним шаром з гідроксосполук Al(III). Досліджено параметри процесу сумісного очищення води від Al(III) та F⁻ немодифікованими мембранами. Визначено раціональні умови процесів очищення води цими мембранами від іонів F⁻ до їх ГДК у питній воді. Встановлена суттєва різниця в ефективності зазначених процесів знефторення води, яка полягала у постійному відновлюванні поверхневого активного шару динамічної мембрани, а також у запобіжній ролі підтримуючого шару, який зменшував конкурентну дію супутніх іонів в процесі утворення алюмофторидних комплексів та їх адсорбції гідроксидом алюмінію.

Для порівняння з попереднім процесом встановлено закономірності процесу сумісного очищення води від іонів F⁻ і Fe(III) мікрофільтраційними мембранами з глинистих мінералів та зроблено висновок, що останні характеризувалася низькою питомою продуктивністю. Крім того, виникала необхідність нейтралізації розчинів з рН 3,0 – 3,5, що надає перевагу використанню Al(III) для дефторування води.

У *щостому розділі* досліджено основні закономірності процесу очищення модельних і реальних розчинів від органічних речовин різного походження мікрофільтрацією за допомогою трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів, модифікованих різними речовинами. Дана оцінка впливу різних чинників на розділюючі властивості таких мембран, модифікованих у динамічному режимі глинистими мінералами та гідроксосполуками Al(III), при очищенні води від барвників різних хімічних класів та з'ясовано механізм їх затримки мембраною. Проведені порівняльні дослідження ефективності процесів очищення лужних розчинів барвників вітчизняними мікрофільтраційними мембранами та мікро- і нанофільтраційними мембранами з оксидної кераміки фірми «Rauschert» (Німеччина).

У розділі досліджено закономірності процесу очищення дніпровської води від органічних сполук мікрофільтраційними керамічними мембранами з глинистих мінералів, модифікованими гідроксосполуками Fe(III). Відмічено, що у досліджуваному інтервалі рН води концентрації у пермеаті завислих речовин та іонів Fe(III) не перевищували їх ГДК для питної води.

При цьому слід відмітити *новизну* наступних результатів:

1. Вперше встановлено високу ефективність процесу очищення води від сполук Fe(III), Mn(II) та їх суміші (99,8 – 99,9 %) модифікованими ними у динамічному режимі мембранами з природних матеріалів до норм ГДК феруму і мангану у питній воді в залежності від рН розчину, вихідної концентрації Fe(III) та Mn(II) у ньому, наявності характерних для природних вод макрокомпонентів, робочого тиску та тривалості процесу.

2. Вперше визначено параметри процесу та концентраційні межі очищення води від гідроксисполук Al(III), Zn та Cu мембранами з природних матеріалів до регламентованих норм цих компонентів у пермеаті. Досліджено механізм перебігу цих процесів.

3. Визначено умови модифікування мембран з природних матеріалів додатковим затримувальним шаром у вигляді динамічної мембрани з гідроксисполук Al(III). Показано високу затримувальну здатність таких модифікованих мембран щодо фторидів до норм ГДК іонів F⁻ у питній воді та розглянуто механізм дії модифікованих мембран.

4. Вперше виявлена висока ефективність процесу очищення води від барвників різної хімічної природи такими мембранами. Встановлено та науково обгрунтовано механізм дії цих мембран у залежності від рН розчинів, що підлягали очищенню. Показано, що за ефективністю очищення лужних розчинів, які містять барвники різної хімічної природи, вітчизняні мікрофільтраційні керамічні мембрани з глинистих мінералів не поступаються мікро- і нанофільтраційним мембранам із оксидної кераміки фірми Rauschet (Німеччина) та є значно продуктивнішими і дешевшими від останніх.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в тому, що автором науково обгрунтовано та показано можливість знезалізнення та деманганації природної води новітніми трубчастими мікрофільтраційними мембранами із природних матеріалів. Встановлено робочі параметри цих процесів і показана можливість їх використання на практиці для очищення від Fe(III) і Mn(II) до норм питного водопостачання за цими компонентами поверхневих і підземних природних вод різних класів: хлоридного, сульфатного, гідрокарбонатного (карбонатного) та змішаного типу.

Керамічні мембрани з глинистих мінералів та лігноцелюлози можна застосовувати в локальних установках попередньої підготовки питної води. За наявними оцінками, вартість побутового фільтру очистки води із деревини може бути в 10 разів нижчою вартості сучасних комерційних фільтруючих пристроїв.

Висока ефективність процесів знезалізнення та деманганації підтверджена результатами очищення реальних природних вод за допомогою дослідної баромембранної установки на основі трубчастих мікрофільтраційних керамічних мембран з глинистих мінералів. Розроблено і випробувано на

практиці побутової установку з використанням зазначених керамічних мембран для доочищення водопровідної води.

На основі результатів очищення розчинів від $Al(III)$, $Zn(II)$ і $Cu(II)$ рекомендовано використовувати мікрофільтраційні трубчасті мембрани з глинистих мінералів і лігноцелюлози для очищення від цих сполук стічних вод.

Показано доцільність використання мембран з природних матеріалів, модифікованих гідроксисполуками $Al(III)$, для очищення фторовмісних природних вод. Визначено раціональні умови процесів очищення води цими мембранами від іонів F^- до їх ГДК у питній воді.

За результатами випробування модифікованої керамічної мембрани з глинистих мінералів на відпрацьованому миючому лужному розчині Банкотно-монетного двору Національного банку України запропоновано використовувати керамічну мембрану, модифіковану монтморилонітом, для попереднього очищення миючих лужних розчинів банкотних фабрик.

Дисертаційна робота Т.Ю. Дульневої є завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому рівні, достовірність основних наукових положень, висновків і рекомендацій базується на великому обсязі експериментального матеріалу, результати добре обґрунтовані теоретичними положеннями, коректною обробкою отриманих даних.

Зміст дисертації адекватно відображений в авторефераті. Результати роботи достатньо повно викладені у періодичних фахових виданнях та пройшли апробацію на наукових міжнародних та українських конференціях. Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни одержаних в дисертаційній роботі результатів є публікації в рейтингових журналах і отримання патентів України.

Публікації та апробація результатів роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 59 наукових робіт, у тому числі 30 статей у фахових виданнях (з них 25 – у фахових виданнях), розділи у 2-х монографіях та тези 22 доповідей на наукових конференціях, отримано 4 патенти України (1 на винахід і 3 на корисну модель) та Технічні умови «Технічні умови ТУ У 29.2-05417348-014:2014 Мембрани керамічні «Керама»».

Разом з тим по роботі можна зробити наступні **зауваження**:

1. При написанні літературного огляду використана достатньо велика кількість літературних джерел, однак відомості наведені в них, проаналізовані не в повному обсязі. Зокрема не проаналізовані існуючі способи модифікування пористої структури як керамічної основи, так і при утворенні динамічних мембран, сформованих з різних речовин. Такий порівняльний аналіз міг би допомогти при створенні нових неорганічних мембран. При цьому

значна увага приділена одержанню, фільтруючим властивостям та застосуванню керамічних мембран.

2. Викликає питання безальтернативний вибір солей для приготування модельних розчинів із наведеного ряду: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (розділи 3 – 5).

3. Назва рисунку 3.25 «Принципова технологічна схема отримання високоякісної питної води модифікованими керамічними мембранами з глинистих мінералів» повинна бути сформульована як «Принципова блочна схема...».

4. У розділі 5 (табл. 5.3) відсутні результати впливу тривалості експерименту на затримувальну здатність модифікованої керамічної мембрана до фторид-іонів, адже за 4 год експерименту зазначена мембрана не досягала значень верхньої межі ГДК F^- у питній воді ($1,5 \text{ мг/дм}^3$).

5. Відомо, що в дніпровській воді присутні фосфати. Чи можливо очищення від фосфатів з допомогою досліджуваних мембран?

6. Наскільки осад глинистих мінералів та барвників, виділений із концентрату після зневоднення, може використовуватися як сировина у виробництві кольорової кераміки? Чи відповідає він Технічним умовам на таку сировину?

7. Аналогічне запитання стосується і використання осадів в металургії для переплавки.

8. При використанні фільтраційних методів очищення питних і стічних вод завжди виникає питання, пов'язане з регенерацією та утилізацією відпрацьованих мембран. Що було зроблено автором для вирішення цієї проблеми?

9. Із дисертації та автореферату не видно, були проведені дослідження з визначення розмірів гідроксосополук вказаних металів, або ці дані були взяті із літературних джерел.

10. Дуже цікавим є визначення ресурсу роботи мембран при різних вихідних концентраціях забруднюючих речовин.

11. Чи проводили Ви очистку води при спільній присутності солей міді, алюмінію, цинку, заліза? Або тільки обмежившись спільною присутністю заліза і мангану?

12. В авторефераті в розділі «Методи дослідження» у Вас незакінчена перша фраза. А на стор. 19 (автореферат) і стор.206 (дисертація) Ви позначаєте алюмофторидні комплекси символом (AF). Ваше пояснення?

Зроблені зауваження у більшості випадків носять характер порад, можливих обговорень, перспектив подальшої роботи. Вони не зменшують загальну цінність приведеного в дисертації наукового матеріалу, не знижують

наукового і практичного значення результатів дослідження та основних висновків і не позначаються на загальній позитивній оцінці дисертаційної роботи, яка виконана на високому фаховому рівні, що демонструє високу професійну підготовку здобувача.

Таким чином підводячи підсумок, офіційний опонент відзначає, що за актуальністю, науковою новизною, сукупністю сформульованих наукових положень і практичною значимістю дисертаційна робота Дульневої Т.Ю. «Наукові засади екологічно сприятливого очищення води мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів» відповідає вимогам п.п. 9,10,11,12,13,14 «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,
професор кафедри аналітичної
і біонеорганічної хімії та якості води
Національного університету
біоресурсів і природокористування України
доктор хімічних наук, професор

В.І. Максін

Дульнев Т.Ю. за безсумнівності роботи та якості

В.М. Кондратов

06.09.2021р.

