

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

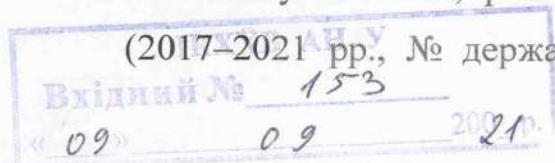
на дисертаційну роботу Дульневої Тетяни Юріївни «НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГІЧНО СПРИЯТЛИВОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИМИ МЕМБРАНАМИ З ПРИРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ»,

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

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається метою наукових досліджень, сформульованою автором. Особливістю сучасних технологій очищення води є застосування різних хімічних реагентів, що призводить до вторинного забруднення водою та навколишнього середовища в цілому. Застосування мембранних процесів очищення води є і залишається перспективним та енергоощадним способом, а використання недорогих матеріалів для виготовлення керамічних мембран є актуальним направленням. Особливої уваги заслуговує те, що в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України при безпосередній участі дисертанта вперше розроблено новітні мембрани з природних матеріалів: керамічні (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозні (з деревини).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямків наукових робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, зокрема до тем: «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007–2011 рр., № державної реєстрації 0107U000149); «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води» (2012–2016 рр., № державної реєстрації 0112U000040); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012–2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017–2021 рр., № державної реєстрації 0117U000014); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017–2021 рр., № державної реєстрації 0117U000016); «Фізико-хімічні основи



одержання генетично безпечної питної води з різних природних джерел мембранами з природних матеріалів із тестуванням її якості» (2020–2022 рр., № державної реєстрації 0120U100696) та науково-технічного проекту «Розробка та виготовлення вітчизняних керамічних мембран для водопідготовки і водоочищення» (2013 р., № державної реєстрації 0113U001866), в яких автор був виконавцем.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.

Дисертація є логічною і аргументованою науковою працею, яка виконана з урахуванням сучасного рівня процесів, техніки та технологій водопідготовки та очищення стічних вод.

Автор застосував ретельно продумані методологічні підходи до використання процесу мікрофільтрації у технологіях очищення води від небезпечних компонентів, таких як марганець, залізо і т.п.. Мета роботи та задачі для її досягнення повністю відповідають плану проведення досліджень. Викладені в дисертації наукові положення і висновки в повному обсязі обґрунтовані значною кількістю сучасних фізичних та хімічних методів досліджень.

Висновки і рекомендації, що сформульовані дисертантом, підтверджуються матеріалами експериментальних досліджень, патентом на винахід, технічними умовами на мембрани керамічні, опублікованими монографіями, публікаціями в наукових виданнях, що індексуються наукометричною базою SCOPUS тощо. На підставі вищевикладеного, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, які містяться в дисертації, не викликає сумнівів.

Наукова новизна результатів досліджень

Наукові положення та результати отримані в дисертації, є достовірними, що підтверджується значним ступенем кореляції теоретичних передумов та практичних результатів, отриманих автором, належним рівнем статистичної обробки, застосуванням сучасних комп'ютерних технологій і програмного забезпечення.

Основні результати досліджень пройшли належну апробацію в Україні на наукових конференціях різного рівня.

Новизна наукових положень, отриманих у дисертації, полягає в тому, що дисертантом:

- вперше створено наукові засади ефективного очищення води новітніми трубчастими мікрофільтраційними мембранами із екологічно безпечних і дешевих матеріалів, таких як глинисті мінерали та лігноцелюлоза (деревина);

- вперше науково обґрунтовано спосіб очищення води від сполук заліза та марганцю до норм ГДК мікрофільтраційними мембранами;

- вперше визначено параметри процесу та концентраційні межі очищення води від Al(III), Zn(II) та Cu(II) мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів до регламентованих нормативних значень цих компонентів для стічних вод, досліджено особливості та механізми розділення зазначених компонентів;

- визначено умови модифікування мембран з природних матеріалів додатковим затримувальним шаром у вигляді динамічної мембрани з гідроксисполук Al(III), що дозволило підвищити їх затримувальну здатність до фторид-іонів (до норм ГДК F⁻ у питній воді при рН 6,5 – 7,0);

- вперше виявлена висока ефективність процесу очищення води від барвників різної хімічної природи мікрофільтраційними керамічними мембранами, динамічно модифікованими глинистими мінералами та гідроксисполуками Al(III) у діапазоні рН 4,8 – 9,5 та встановлено залежність зміни їх властивостей від рН;

- на основі порівняльних досліджень виявлено переваги мікрофільтраційних керамічних мембран з глинистих мінералів перед мікро- і нанофільтраційним мембранам із оксидної кераміки фірми «Rauschert» (Німеччина) при очищенні лужних розчинів барвників;

- науково обґрунтовано спосіб застосування мікрофільтраційної трубчастої керамічної мембран з глинистих мінералів, модифікованої гідроксисполуками Fe(III) для очищення дніпровської води від органічних сполук до норм ГДК для питної води централізованого водопостачання.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи.

Думка опонента повністю збігається з формулюванням дисертанта щодо практичної цінності роботи. А саме:

- науково обґрунтовано та показано можливість знезалізнення та деманганації природної води новітніми трубчастими мікрофільтраційними мембранами із дешевих та екологічних природних матеріалів (глинистих мінералів і лігноцелюлози). 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. Крім того, 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 побутову 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 гідроксосолюками Al(III), для очищення фторовмісних природних вод. Визначено раціональні умови процесів очищення води цими мембранами від іонів F⁻ до їх ГДК у питній воді.

- встановлено, що при сумісному очищенні води від Al(III) та фторид-іонів (гідроксосолюк Fe(III) і фторид-іонів), хоча і зменшувалася їх концентрація у пермеаті, однак нормативних значень F⁻ для питної води не досягали внаслідок негативного впливу макрокомпонентів, типових для природних вод. Тому для вирішення цієї проблеми запропоновано використовувати двостадійну схему знефторення води досліджуваними мембранами.

- 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 банкнотних фабрик.

Короткий аналіз змісту дисертаційної роботи.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі досліджень, наведена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, подано особистий внесок автора, апробація результатів роботи.

У **першому** розділі наведено ґрунтовний аналіз сучасного стану і перспективи використання мембран з природних матеріалів у вирішенні проблем очищення води баромембранними методами. 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 їх властивості.

На підставі аналізу джерел науково-технічної літератури, дисертант обґрунтував мету і задачі досліджень.

У **другому** розділі детально розкрито об'єкт досліджень, обґрунтовано теоретичні передумови, що стали причиною подальших наукових досліджень, описані будова та принцип дії експериментальних установок, методи досліджень, методика обробки експериментальних даних, методики модифікування і дослідження властивостей та характеристик мікрофільтраційних мембран. Проаналізовано характеристики мікрофільтраційних мембран, щодо можливості їх застосування у дослідженнях процесів очищення води.

У **третьому** розділі наведені результати експериментальних досліджень процесу мікрофільтрації із застосуванням керамічних мембран із природних матеріалів для вилучення з води важких металів, таких як ферум та манган. Досліджено вплив різних чинників (вихідної концентрації Fe(III) і Mn(II) у розчині, його рН, робочого тиску, тривалості процесу, наявності супутніх іонів, зокрема, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃³⁻, Ca²⁺ і Na⁺) на розділові властивості мембран з досягненням у пермеаті ГДК феруму та мангану у питній воді.

Четвертий розділ присвячений експериментальним дослідженням процесу очищення води керамічною та лігноцелюлозною мікрофільтраційними мембранами від кольорових металів на прикладі Al(III), Zn(II) і Cu(II).

Вперше досліджено вплив тривалості фільтрування, вихідної концентрації іонів, коефіцієнта відбору пермеату (конверсії), рН початкового розчину, а також наявності у ньому макрокомпонентів (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} і Na^+) на розділові властивості мембран з природних матеріалів при дослідженні процесів очищення води від кольорових металів на прикладі Al(III), Zn(II) і Cu(II).

У **п'ятому** розділі наведено результати експериментальних досліджень процесу знефторення розчинів трубчастими мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів, які попередньо модифіковані додатковим затримувальним шаром з гідроксидом Al(III). Досліджено також параметри процесу сумісного очищення води від Al(III) та F^- немодифікованими мембранами.

Вперше визначено умови модифікування мембран з природних матеріалів гідроксидом Al(III) для знефторення води.

Обґрунтовано, що ефективність знефторення пов'язано з утворенням стійких алюмофторидних комплексів, як і у випадку модифікованих мембран, що затримувалися керамічною та лігноцелюлозною мембранами. Доведено, що затримувальна здатність таких мембран характеризується стеричним механізмом. У результаті цього на поверхні обох мембран формується додатковий затримувальний шар у вигляді динамічної мембрани з частинок гідроксидом Al(III), що зменшує їх питому продуктивність.

Шостий досліджено основні закономірності процесу очищення води від органічних речовин різного походження мікрофільтрацією за допомогою трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів, модифікованих різними речовинами.

На основі виявлених фізико-хімічних закономірностей встановлена доцільність процесу очищення води від катіонного барвника діамантового зеленого та метиленового блакитного вітчизняною керамічною мікрофільтраційною трубчастою мембраною з глинистих мінералів, модифікованою палигорськітом та визначено умови її модифікування.

Показано, що за ефективністю очищення лужних розчинів, що містять барвники різної хімічної природи, 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.

Показано, що для очищення дніпровської води від органічних речовин до їх ГДК у питній воді для централізованого водопостачання доцільно використовувати керамічну мембрану з глинистих мінералів, модифіковану у динамічному режимі гідроксосополуками Fe(III) при концентрації Fe(III) у мембраноформуєчій і мембранопідтримуючій добавках відповідно 90 – 100 і 20 – 22 мг/дм³, рН – 7,3, робочому тиску – 1,0 МПа.

Дисертаційна робота написана державною мовою, має логічну структуру. Розділи та висновки послідовні та взаємопов'язані.

Повнота викладення результатів дисертації в опублікованих роботах

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 59 наукових працях, за матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 59 наукових робіт, у тому числі 30 статей у наукових журналах, з них 25 – у фахових виданнях. 2 монографії та 22 тези 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».

В цілому оформлена дисертація відповідає вимогам ДСТУ 3008:2015 «Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлення» та вимогам наказу №40 від 12.01.2017 р. МОН України «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації». Роботу написано хорошою літературною мовою. Автор демонструє вміння стисло і логічно викладати суть проблеми, грамотно пояснювати запропоновані рішення. Сукупність отриманих результатів є незаперечною та добре узгоджується із сучасним теоретичним рівнем уявлень щодо баромембранних процесів у технологіях очищення води.

Дисертаційна робота Дульневої Т.Ю. чітко структурована, характеризується логічністю та послідовністю викладення матеріалу. Текст дисертації добре

ілюстрований додатковою кількістю таблиць і рисунків. Дисертація добре оформлена та становить завершену наукову роботу прикладного характеру.

Апробація роботи.

Основні положення дисертаційної роботи представлені та обговорені на науково-практичних конференціях та сесіях різного рівня: VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Обладнання хімічних виробництв будівельних матеріалів» (Київ, 20–22 квітня 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (Київ, 1–4 листопада 2011 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (Київ, 1–4 квітня 2012 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Мембранні процеси та обладнання в інноваційних технологіях харчових виробництв» (Київ, 27–28 листопада 2012 р.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (Київ, 2013 р.); Міжнародному конгресі «ЕТЕВК-2013» (Ялта, 17–19 травня 2013 р.); Науково-звітній сесії «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» (Київ, 7 грудня 2011 р.; Київ, 13 грудня 2012 р.; Київ, 10 грудня 2013 р.; Київ, 9 грудня 2014 р.); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, 9 квітня 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (Київ, 12 травня 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технології водопідготовки» (Київ, 18–19 листопада 2015 р.); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, 26–27 квітня 2016 р.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, 23–25 жовтня 2018 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, 14–15 листопада 2019 р.); VIII Міжнародній

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 22–23 квітня 2020); .V Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в технологіях та інженерії» (Київ, 3–4 листопада 2020 р.).

Оцінка ідентичності змісту автореферату й основних положень дисертації.

Зміст та структура автореферату ідентично відображають викладені у дисертації етапи проведення досліджень, основні наукові результати та висновки.

Зауваження та побажання до дисертаційної роботи.

1. У дисертації наводяться дані щодо видалення із води заліза трьохвалентного, однак, у природній воді із свердловин залізо знаходиться у двохвалентній формі. Тому, вважаю, що слід було б навести рекомендації щодо промислових способів окислення заліза перед очищенням мікрофільтрацією.

2. Більшість експериментів проведена при тиску 1,0 МПа. Єдиним обґрунтуванням такого тиску є максимальна питома продуктивність мембран, проте не сказано при розділенні яких розчинів. Відомо, що висока питома продуктивність є причиною високих значень коефіцієнта концентраційної поляризації, що в більшості випадків негативно впливає на процес розділення, особливо за умов тривалого експерименту. Тому вважаю, що питанню вибору робочого тиску слід було б приділити більше уваги.

3. У другому розділі дисертації наведено схему лабораторної установки, яка працювала у проточно-циркуляційному режимі. Це означає, що вітчизняні керамічні мембрани, що використовувались у дослідженнях, призначені не для тупікової фільтрації, як більшість мікрофільтраційних та ультрафільтраційних мембран для очищення води. Тому виникає питання: який відсоток концентрату необхідно зливати і у скільки разів збільшується концентрація іонів в порівнянні з вихідною водою ?

4. У авторефераті на стор. 14 у табл. 5 наведено експериментальні дані, де показано, що у пермеаті концентрація алюмінію стає меншою за норми ГДК для питної води при коефіцієнті відбору очищеної води більше 30%. Що робити з

пермеатом, у якому концентрація алюмінію перевищує ГДК, якщо мова йде про очищення питної води ?

5. Якщо порівняти показники (табл. 7 автореферату), отримані за допомогою керамічних мембран та лігноцелюлозної, то продуктивність і селективність останньої гірші у 3...3,6 та 1,4...1,9 рази відповідно, однак, незрозуміло чому автор рекомендує використовувати у технологіях очищення води обидва зразки.

6. Чому при видаленні органічних сполук обрана технологія модифікування мікрофільтраційних мембран за рахунок динамічного шару, а не були взяті ультрафільтраційні мембрани із відповідним розміром пор?

7. Доцільно було б розрахувати основні техніко-економічні показники очищення води за умов застосування вітчизняних та іноземних мікрофільтраційних мембран, з метою підвищення актуальності запропонованих технічних рішень. До того ж, у більшості випадків зі зниженням питомої продуктивності мембран зростає їх селективність, що покращує якість очищеної води, тому економічне обґрунтування технології та параметрів процесу мікрофільтрації значно підвищило б привабливість результатів.

Оцінка дисертації у цілому

В цілому, незважаючи на зауваження, наукові положення та представлені наукові результати не викликають принципових заперечень. Робота справляє враження глибокої, копіткої, послідовної праці щодо розроблення наукових засад екологічно сприятливого очищення води мікрофільтрацією із застосуванням вітчизняних керамічних мембран.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертації, матеріал добре оброблено й чітко викладено. Опубліковані праці у достатній мірі відображують основні положення і висновки дисертації.

Дисертаційна робота Дульневої Тетяни Юріївни «НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГІЧНО СПРИЯТЛИВОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИМИ МЕМБРАНАМИ З ПРИРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ», яку представлено на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, є закінченою науковою працею та за актуальністю, новизною, науковою та

практичною цінністю, якістю оформлення відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. і спрямована на вирішення важливої науково-технічної проблеми – розроблення наукових засад екологічно сприятливого очищення води вітчизняними мікрофільтраційними мембранами.

На основі вище викладеного вважаю, що автор дисертаційної роботи, Дульнева Тетяна Юріївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент

д.т.н., доцент,

головний інженер-технолог

з очищення води

ТОВ «Вінкар Системс»



Ю.Г. Змієвський

*Дізнає Змієвського Ю.Г.
Гасвігучу.*

*Ю.Г. Змієвський
Директор
ТОВ "Вінкар Системс"*