

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертацію Осипенко Віри Олегівни  
«Розробка фізико-хімічних основ процесів екологічно  
сприятливого мембранного очищення нітратвмісних вод»,  
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата  
хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

**Актуальність теми дисертації.** Якість води відіграє значну роль в житті людини, оскільки відомо, що близько 80 % захворювань на земній кулі є наслідком споживання населенням неякісної питної води. В нашій країні як питні використовуються поверхневі води річок, озер, підземні води, напірні артезіанські води. Актуальною проблемою, яка тісно пов'язана із забрудненням природних вод, є підвищений вміст у них нітратів та інших сполук азоту. В першу чергу, це викликано тим, що в сільському господарстві досить інтенсивно використовуються добрива, які містять азот; крім того, нітрат-іони утворюються при розкладі білкових сполук, які потрапляють у водойми разом зі стічними водами підприємств харчової промисловості, зі стічними водами хімічних, хіміко-фармацевтичних, гумотехнічних, лакофарбових і текстильних виробництв, з відходів військової промисловості та побутовими стічними водами. Високий вміст нітратів у питній воді може викликати захворювання водно-нітратною метгемоглобінемією та іншими хворобами, зокрема, надлишок нітратів може бути причиною як гострих, так і хронічних отруєнь, онкологічних захворювань і порушень центральної нервової, серцево-судинної і дихальної систем. Неухильне зростання водоспоживання, обумовлене збільшенням чисельності населення і розвитком промисловості, призводить до необхідності використання води з джерел, які містять підвищену кількість нітрат-іонів. З точки зору високої токсичності проблема їх видалення з води є актуальною і гострою для багатьох країн, зокрема, для України.

Тому вкрай важливим завданням екологічної безпеки є очищення природної води від нітрат-іонів, чому і присвячено дисертаційну роботу Осипенко В.О.

При створенні ефективних технологій видалення нітратів дуже важливим є науковий підхід, оснований на використанні інформації про склад природної води, що дозволить визначити оптимальні умови її очистки. Нітрат-іони мають з низьку здатність до адсорбції, комплексоутворення, практично всі нітрати добре розчинні у воді; ці властивості ускладнюють їх видалення. Універсальних та простих методів очищення води від нітратів не існує. Перспективними для цих цілей є мембранні методи (зворотний осмос та електродіаліз), які не передбачають використання хімічних реагентів, тим самим зменшуючи витрати на очистку і виключають вторинне забруднення довкілля. Для такої очистки дуже важливим є підбір мембран та робочих параметрів процесу, що дозволить ефективно забезпечити видалення

домішок і отримати чисту воду. Отримання при цьому концентрованого розчину нітратів, концентрацію якого можна підвищити методом електродіалізу з метою подальшої переробки на цінні компоненти. Все це потребує дослідження ефективності і закономірностей мембранних процесів очищення природних вод від нітрат-іонів з подальшим вилученням корисних сполук: води та водних розчинів нітратних добрив. Такій підхід є актуальним для вирішення завдань захисту водних об'єктів довкілля.

Проведену дисертантом роботу можна розглядати як невід'ємну складову частину науково-дослідних тем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за відомчими темами НАН України: „Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води” (2007 – 2011 рр., № держреєстрації 0107U000149, виконавець); „Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води” (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець); „Створення концепції управління біологічною активністю та фізико – хімічними властивостями води, у т.ч. її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води” (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000038, виконавець).

Враховуючі вищесказане, вважаю роботу Осипенко В.О. цілком актуальною.

**Наукова новизна.** Необхідно відмітити, що в роботі автором проведено цикл досліджень, в результаті чого встановлено основні фізико-хімічні закономірності мембранного очищення природних вод з підвищеним солевмістом від нітрат-іонів зворотним осмосом низького тиску і їх глибокого концентрування електродіалізом з метою отримання питної води та цінних речовин у вигляді мінеральних добрив, що дозволило обґрунтувати необхідні технологічні умови розроблених екологічно ощадливих процесів.

Так, вперше встановлені максимальні значення концентрації нітрат-іонів у вихідній воді і коефіцієнти відбору очищеної води (пермеату), при яких досягається їх ГДК у питній воді ( $50 \text{ мг/дм}^3$ ) у процесі зворотного осмосу низького тиску. Дуже цікавим є також те, що автором вперше показана можливість досягнення зворотноосмотичною мембраною низького тиску TFC-75F концентрації нітрат-іонів в очищеній воді  $5 \text{ мг/дм}^3$  при різних їх вихідних концентраціях і коефіцієнтах відбору пермеату, що відповідає нормативним значенням токсикологічних показників нешкідливості складу води нецентралізованого питного водопостачання. Приємно відмітити, що дисертанткою отримано нові результати по високій ефективності і вивченню фізико-хімічні закономірності електродіалізного процесу глибокого концентрування з вилученням цінних компонентів у вигляді мінеральних добрив на новій конструкції електродіалізатора-концентратора, розробленого в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Одночасно в процесі досліджень встановлено негативний вплив хлорид- і сульфат-іонів на видалення нітрат-іонів з водних розчинів зворотним осмосом низького тиску та їх глибоке концентрування електродіалізом. Все це дозволило Осипенко

В.О. зробити свій внесок в наукове обґрунтування доцільності поєднання зворотного осмосу низького тиску і електродіалізу для підвищення ефективності очищення природних нітратвмісних вод з отриманням питної води та мінеральних добрив.

Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни є публікації в рейтингових журналах і отримання є патенту України.

**Практичне значення.** Визначено робочі параметри дослідно-промислових зворотноосмотичних установок різної продуктивності, розроблених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України, за умов очищення природних вод від нітрат-іонів.

Важливою практичною компонентою роботи є те, що в дисертації знайдено робочі параметри електродіалізатора-концентратора при переробці нітратвмісного ретентату зворотного осмосу і глибокого його концентрування з отриманням мінеральних добрив. При таких умовах виключено утворення осадів на іонообмінних мембранах, що забезпечує зменшення витрат на попереднє очищення води. Це дозволило автору на основі отриманих результатів розробити принципову блок-схему екологічно сприятливої комплексної переробки нітратвмісних природних вод мембранними методами з метою отримання питної води та цінних речовин у вигляді концентрованих розчинів мінеральних добрив.

Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичної денітрифікації природних вод реалізовано в патенті України на винахід № 105563.

**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.

Експериментальні дослідження фізико-хімічних закономірностей мембранних процесів проводилися методами зворотного осмосу й електродіалізу. Дисертантом в роботі застосовано наступні фізико-хімічні і хімічні методи дослідження: спектрофотометричні – для визначення концентрації нітратів; атомно-абсорбційні – для визначення вмісту мангану і цинку; титриметричні – для визначення концентрацій хлоридів, сульфатів.

**Обґрунтованість** наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних результатів, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів і положень мембранних процесів.

**Публікації та апробація результатів роботи.** За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, тези 5 доповідей на наукових конференціях, отримано 1 патент України на винахід. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, пройшли достатньо ґрунтовну апробацію на наукових конференціях: IV Міжнародному екологічному форумі «Чисте місто, чиста річка, чиста планета» (Херсон, Україна, 2012); II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи» (Одеса, Україна, 2012); Всеукраїнській науково-практичній

конференції молодих вчених та аспірантів Національного університету харчової промисловості «Мембранні технології та обладнання в інноваційних технологіях харчової промисловості» (Київ, Україна, 2012); конференції молодих вчених Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна 2012); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених, аспірантів, студентів і школярів Одеської національної академії харчових технологій та кафедри технології питної води «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2015).

**Структура дисертації.** Рукопис дисертації та автореферат цілком відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”. Структура і зміст автореферату відповідає змісту дисертації. Дисертація включає вступ, 5 розділів, список використаних джерел. Робота викладена на 121 сторінці друкованого тексту, містить 11 таблиць та 45 рисунків, список використаних літературних джерел складається із 143 найменувань.

#### **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; приведено публікації та апробацію результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** „Сучасний стан проблеми очистки води від нітрат-іонів” розглянуто вплив нітрат-іонів на здоров'я людини, а також описано основні джерела надходження та поширення нітрат-іонів у воді. Наведено огляд основних методів очищення води від нітрат-іонів, а саме: іонний обмін, біологічну денітрифікацію, мембранні методи, хімічне і каталітичне відновлення нітратів, електродіаліз та адсорбцію. Показано, що і на сьогодні не існує універсального способу видалення нітратів з води, оскільки усі вищезгадані методи мають свої недоліки: іонний обмін потребує регенерації іоніту та утилізації регенераційних розчинів, а також може мати недостатню селективність відносно нітратів; при біологічній денітрифікації, яка є досить тривалим процесом, в очищеній воді присутня біомаса; при проведенні каталітичного відновлення нітратів можливе утворення азотовмісних домішок, крім того, для проведення таких процесів потрібні значна температура і спеціально виготовлені каталізатори; при адсорбції необхідно регенерувати та утилізувати сорбент; електродіаліз є доцільним лише при високому вихідному солемісті і потребує використання селективних відносно нітратів мембран.

Проаналізовано доцільність використання методу зворотного осмосу для очищення нітратвмісних вод до ГДК нітрат-іонів у питній воді й отримання їх концентрованих розчинів, а також методу електродіалізу для глибокого концентрування цих розчинів з метою подальшої переробки на цінні

компоненти. На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми очищення води від нітрат-іонів визначено наукові задачі, вирішення яких дає змогу досягти головної мети роботи.

**В другому розділі** „Об’єкти та методи досліджень ” дисертаційної роботи приведено характеристику об’єктів і методик експериментальних досліджень, опис експериментальних установок. Надана інформація про стандарти якості питної води в різних країнах і світових організаціях щодо вмісту нітрат-, хлорид- і сульфат-іонів. Описано методи їх визначення у водних розчинах. Наведено характеристики зворотноосмотичних мембран рулонних елементів TFC-75F, ESPA1-4040 і нанофільтраційної мембрани ОПМН-П, а також іонообмінних мембран МК-40 та МА-40. Описано методики вивчення процесів зворотного осмосу та електродіалізу, схеми експериментальної зворотноосмотичної установки непроточного типу, дослідно-промислових установок рулонного типу та електродіалізатора-концентратора. Наведено методики розрахунку робочих характеристик зворотноосмотичних, нанофільтраційних та іонообмінних мембран.

У **третьому розділі** „Закономірності процесу очистки води від нітрат-іонів зворотнім осмосом низького тиску” досліджено фізико-хімічні закономірності процесу очищення води від нітрат-іонів зворотнім осмосом низького тиску. Серед мембран, що випробовувались (зворотноосмотична мембрана TFC-75, нанофільтраційна ОПМН-П), для подальших досліджень була відібрана мембрана TFC-75F, оскільки вона проявляла більшу ефективність при очищенні нітратвмісних розчинів. Показано, що за допомогою мембрани TFC-75F можна очищувати воду до питних кондицій від нітрат-іонів в інтервалі їх вихідних концентрацій 50-500 мг/дм<sup>3</sup> при відборі пермеату до 90% і в інтервалі 750 і 1000 мг/дм<sup>3</sup> до 60 і 40%. Знайдені умови отримання води із вмістом нітрат-іонів 4,7 мг/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що збільшення вихідної концентрації нітрат-іонів і коефіцієнту відбору пермеату знижує питому продуктивність мембрани за рахунок концентраційної поляризації. Дослідження впливу хлорид - і сульфат-іонів на параметри процесу очищення води від нітратів показало, що вони негативно впливають на затримуючу здатність мембран по відношенню до нітрат-іонів внаслідок як конкуруючому переносу цих іонів, так впливу концентраційної поляризації. Виконані дослідження дозволили автору зробити висновок о доцільності використання методу зворотного осмосу на мембрані TFC-75F для очищення нітратвмісних вод з метою отримання питної води.

**Четвертий розділ** „Очистка солонуватих підземних вод від нітрат-іонів на дослідно-промислових зворотноосмотичних установках рулонного типу» представленої дисертаційної роботи включає результати апробації процесу очищення реальних вод від нітрат-іонів зворотнім осмосом низького тиску на установках рулонного типу, розроблених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України.

Для випробувань були взяті реальні води:

підземна вода з вихідною концентрацією нітрат-іонів 255 мг/дм<sup>3</sup> і загальним солевмістом 1578 мг/дм<sup>3</sup> (с. Крюковщина Києво-Святошинського

району Київської області), очистка на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу продуктивністю до 40 дм<sup>3</sup>/год; в установці використано рулонний елемент ESPA1-4040. Концентрація нітрат-іонів – 22-32,5 мг/дм<sup>3</sup>.

підземна води з вихідною концентрацією нітрат-іонів 75 мг/дм<sup>3</sup> і загальним солемістом 1613 мг/дм<sup>3</sup> джерела на території Свято-Вознесенського (Флорівського) жіночого монастиря м. Києва; очистка на дослідно-промисловій установці продуктивністю до 15 дм<sup>3</sup>/год (рулонний елемент TFC-75F). Концентрація нітрат-іонів – 6,6-10,4 мг/дм<sup>3</sup>.

Вперше показана висока ефективність очищення реальних підземних вод від нітрат-іонів з використанням дослідно-промислових зворотноосмотичних установок з мембранами рулонних елементів TFC-75F та ESPA1-4040 продуктивністю до 15 та 40 дм<sup>3</sup>/год. При очищенні підземних вод з вмістом нітрат-іонів 75 та 255 мг/дм<sup>3</sup> були досягнуті ГДК нітрат-іонів та загального вмісту солей у питній воді.

У **п'ятому розділі** „Переробка розчинів нітрат-іонів в мінеральні добрива електродіалізом” досліджено закономірності процесу глибокого концентрування і очищення розчинів нітратів з отриманням нітрату калію та нітрату амонію методом електродіалізу. Такі дослідження необхідні для визначення умов переробки концентрованих розчинів нітратів, які утворювалися після очищення води зворотним осмосом. Для проведення досліджень були використані іонообмінні мембрани МК-40 і МА-40 та модельні розчини нітратів, які за вмістом відповідали б вказаним концентратам. Експерименти проведено на спеціальному електродіалізаторі-концентраторі, розробленому в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України і призначеному для знесолення та глибокого концентрування розчинів за відсутності утворення осадів на іонообмінних мембранах. Показано, що в процесі обробки досягається одночасно глибоке концентрування розчинів солей KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, і NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, які є мінеральними добривами. Визначено робочі параметри електродіалізного процесу очищення нітратвмісних розчинів та встановлено негативний вплив хлорид- і сульфат-іонів на глибоке концентрування нітрат-іонів.

У цілому дисертація представляє собою закінчену наукову працю. Вона виконана на високому фаховому рівні, що демонструє високу професійну підготовку здобувача. 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. В дисертації не представлено даних щодо впливу температури на процес очищення води методами зворотного осмосу і електродіалізу.
2. Відомо, що підземні води, крім нітрат-, хлорид-, сульфат-іонів містять також бікарбонат- і бісульфід-іони. Як, на Ваш погляд, вони будуть впливати на процес очищення води вказаними методами?
3. На мій погляд, в розділі «Новизна результатів» необхідно було конкретизувати формулювання «нові фізико-хімічні закономірності»

4. В огляді літератури автор звертає увагу на негативний вплив мікроорганізмів на зворотноосмотичні мембрани. Чи враховувалося це при довготривалому очищенні води від нітратів?
5. В дисертації та авторефераті представлена блок-схема очищення води від нітратів. Виникає запитання щодо попередньої очистки води за допомогою вугільного фільтру, УФ-апарату та мікрофільтру. Можливо, що перед вугільним фільтром доцільно поставити блок коагуляційної очистки для осадження колоїдних і завислих часток. Також із блок-схеми і тексту дисертації не можна нічого сказати, що із себе представляє вузол кондиціонування води.
6. На мій погляд, в дисертації бажано було б показати попередні розрахунки економічних показників для подальшого використання розробленої технологічної схеми.
7. Із тексту дисертації та автореферату можна зробити висновок, що всі досліді проводилися за установках, які знаходяться в лабораторіях інституту. Для досліджень використовувались штучно приготовлені розбавлені розчини, які моделюють відповідні води. Як проводили дослідження на реальних водах на установках продуктивністю 15 і 40  $\text{дм}^3/\text{год.}$ ?
8. Деякі зауваження по тексту дисертації:
  - в назві розділу 4 на стор. 3 і 78 пропущено слово «осмосом»;
  - присутні орфографічні і стилістичні помилки на стор. 2, 32,45, 78,84 та ін.;
  - не зовсім коректними є назви підрозділів 5.1 і 5.2, тому що розчинами можуть бути тільки розчини сполук (солей, кислот, основ), а не розчини нітрат-іонів.
9. При розгляді переліку літературних посилань необхідно відмітити наступне:
  - невідповідність посилання [111] в тексті і в самому переліку;
  - аналогічне зауваження і до посилання [113];
  - в деяких посиланнях немає назви статей, наприклад, [88], [103]
10. Автору бажано використовувати при викладені матеріалу дисертації одну хімічну номенклатуру: хлорид ртуті-2, а не хлорна ртуть (стор. 53); хлорид барію, а не хлористий барій (стор. 54); нітрат ртуті, а не азотнокисла ртуть (стор. 53) та інш.

Однак, слід відзначити, що зроблені зауваження у більшості випадків носять характер порад, тем можливих дискусій, перспектив подальшої роботи і не позначаються на загальній цінності приведеного в дисертації наукового матеріалу та достовірності отриманих результатів і висновків.

Текст дисертаційної роботи, в цілому, викладено логічно, стисло та аргументовано, теоретичне значення і практична цінність даної роботи не викликає сумнівів. Зміст автореферату повністю ідентичне основним положенням дисертації.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам положення**

Підводячи підсумок оцінки дисертаційної роботи Осіпенко В.О. офіційний опонент відзначає наступне:

- дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримано нові, науково обґрунтовані результати; у роботі повністю вирішено наукове завдання екологічної безпеки – вилучення нітрат-іонів із води зворотним осмосом низького тиску і глибокого концентрування нітратвмісних розчинів методом електродіалізу, а також створення на цій основі принципової блок-схеми комплексного очищення води від вказаного поллютанту.
- актуальність теми дисертації, її практична значимість очевидні;
- достовірність та наукова новизна основних висновків та результатів сумнівів не викликають. Новизну роботи підтверджено науковими публікаціями в провідних фахових журналах України, які входять в науково-метричну базу Scopus. Практичне значення підтверджується 1 патентом та винахід.
- відмічені недоліки істотно не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації.

Таким чином, за актуальністю, науковою новизною і сукупністю сформульованих наукових положень дисертаційна робота Осіпенко Віри Олегівни «Розробка фізико-хімічних основ процесів екологічно сприятливого мембранного очищення нітратвмісних вод» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 07.03.2007 р., № 423 (зі змінами) щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі 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

29.10.2015  
В.І.Максін  
Згідно з висновком  
Ученій секретар О.Д. Барановська

