

ВІДГУК**офіційного опонента на дисертаційну роботу Деремешко Л.А.****“Екологічно обґрунтоване очищення води від фторидів баромембранними методами з переробкою відходів” на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека**

Дисертацію присвячено встановленню закономірностей баромембранного видалення фторидів з води із використанням комерційних мембран та оригінальних матеріалів, а також подальшій електрохімічній переробці концентратів.

Актуальність теми. Довготривале потрапляння великої кількості фторидів до людського організму спричинює флюороз зубної емалі та кісток. У важких випадках флюороз має інвалідизуючий характер, який пов'язаний з остеосклерозом, кальцифікацією сухожилів і зв'язок, а також із деформацією кісток. Надмірне потрапляння фтору до організму зазвичай відбувається при споживанні ґрунтової води, що насичується фтором природним шляхом, або при споживанні сільськогосподарських культур, які зрошуються такою водою. Незважаючи на те, що видалення надлишку фтору з питної води є складним та дорогим, проблему можна вирішити на локальному рівні з мінімальними затратами.

До малозатратних способів рішення вказаної проблеми відноситься баромембранне розділення. Саме такі технології, які передбачають використання мембран з різною селективністю, спроможні забезпечити вилучення надлишку фторидів з води. Після проходження через мембрану вода очищується від шкідливих домішок (пермеат), а з іншої сторони мембрани утворюється концентрований розчин – ретентат (концентрат). Проблемою є утилізація таких сильномінералізованих розчинів. Рішенням проблеми може бути застосування електрохімічних методів, які зазвичай використовуються для видалення з води інших шкідливих домішок, наприклад, сполук бору. Проте у літературі практично відсутня інформація щодо електрохімічної переробки фторвмісних ретентатів. Отже, актуальним завданням є дослідження закономірностей комплексного процесу знефторення, який включає баромембранне розділення, з подальшою переробкою утворених ретентатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в рамках тематик Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, зокрема згідно проекту для молодих вчених.

Мета роботи полягала у встановленні оптимальних умов знефторення природних вод баромембранними методами із застосуванням різних типів комерційних мембран. Мета дослідження включала також розробку способів утилізації утворених ретентатів електрохімічними методами для попередження скидання рідких відходів до водойм, які, зазвичай, слугують джерелами водопостачання.

мінералів та деревною мембраною, визначення основних фізико-хімічних параметрів водоочищення нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску, вивчення особливостей електрохімічної обробки висококонцентрованих фторвмісних вод методами гальвано- й електрокоагуляції. **Об'єктами дослідження** слугували процеси знефторення води від фторидів баромембранними методами та переробки концентратів електрохімічними методами. **Предмети дослідження** включали оригінальні та комерційні мембрани, фторвмісні модельні розчини та ґрунтові води з підвищеним вмістом фторидів. Серед **методів** дослідження слід відзначити фотометрію, потенціометрію, титриметрію тощо.

Наукова новизна одержаних результатів полягала у тому що:

- визначено оптимальні умови, за яких досягається висока селективність новітніх екологічних керамічної та деревної мембран, розроблених в Інституті колоїдної хімії ім. А.В. Думанського НАН України;
- встановлено концентраційні межі вмісту фторидів та параметри раціонального застосування комерційних полімерних нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембран;
- виявлено закономірності перебігу гальвано- та електрокоагуляції для переробки фторвмісних ретентатів, які утворюються при нанофільтраційному та зворотноосмотичному водоочищенні;
- розроблено високоефективний процес знефторення і знезараження води гальванокоагуляцією з використанням природного мінералу шунгіту.

Практична значимість одержаних результатів полягала у тому, що отримані результати являють підґрунтя для створення технологій знефторення води. Визначено раціональні умови процесів очищення води оригінальними та комерційними мембранами від іонів F^- до рівня ГДК для питної води. Розроблено побутову баромембранну установку, яка може бути використана для очищення не тільки маломінералізованих, але й солонуваних вод. Запропоновано переробку ретентатів електрохімічними методами, отриманий фтори алюмінію може бути використаний у подальшому для потреб хімічної промисловості. Розроблені методи можуть бути адаптовані для вилучення з води інших токсичних компонентів, зокрема органічних. За результатами роботи отримано 3 патенти України.

Слід особливо підкреслити, **що особистий внесок** здобувача полягав не тільки у виконанні основної частини експериментів та написанні статей і тез, але і в участі у постановці задач досліджень.

За результатами роботи **опубліковано** 8 статей, із них 3 – у виданні, індексованому базою даних Scopus. Роботу апробовано на ряді коференцій, присвячених, в основному, екологічній тематиці. Загальний об'єм дисертації становить 187 с.

У першому розділі дисертації наведено аналіз літературних даних, який охоплює вплив фторидів на організм людини, їх розповсюдженість у природних водах, методи знефторення питної води, зокрема сорбційні та мембранні, які включають фільтрування через фторселективні матеріали. Розглянуто також електрохімічні методи переробки стоків, найбільшу увагу приділено гальванокоагуляції. Зазначено недоліки сорбційних методів із

мембранні, які включають фільтрування через фторселективні матеріали. Розглянуто також електрохімічні методи переробки стоків, найбільшу увагу приділено гальванокоагуляції. Зазначено недоліки сорбційних методів із використанням відомих матеріалів: неможливість очищення в динамічному режимі через високу дисперсність багатьох сорбентів та їх спроможність поглинати фторид-іони лише у кислому або лужному середовищах. Суттєвим недоліком баромембранних технологій є утворення великого об'єму вторинних стоків (ретентатів), які потребують утилізації. Підкреслено, що зворотний осмос забезпечує практично повне знесолення води. Для використання її в якості питної потрібна додаткова мінералізація.

Другий розділ присвячено опису матеріалів та методик досліджень. Наведено методики гальвано- та електрокоагуляції, фільтрування на керамічних і деревних мембранах, а також на комерційних нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембранах. Надано описи гальванокоагуляторів барабанного та проточного типів. Викладено методики аналітичних досліджень та статистичної обробки отриманих результатів.

У третьому розділі наведено результати систематичних досліджень знефторення води із застосуванням оригінальних матеріалів, а саме керамічних мембран із глинистих мінералів. Досліджено закономірності і встановлено робочі параметри водоочищення із застосуванням мембран, на поверхні яких сформовано динамічні шари із гідроксидів алюмінію або феруму. Іони F^- адсорбувалися осадом, в результаті відбувалося знефторення води. Встановлено екстремальний характер залежності коефіцієнту затримки іонів F^- керамічною мембраною від рН фторвмісного розчину, характер залежності пояснюється з позиції зміни розміру частинок, що осаджуються при варіюванні кислотності розчину. Досліджено також вплив коефіцієнту відбору пермеату, концентрації іонів F^- та мембранопідтримуючої добавки, а також старіння динамічного шару на перебіг знефторення, зокрема на продуктивність керамічних мембран та їх селективність. Встановлено оптимальні умови фільтрації, які дозволяють досягти максимального ступеня вилучення іонів F^- з води, при цьому вміст мембраноутворюючих добавок у воді не перевищує ГДК.

У четвертому розділі розглянуто закономірності мікрофільтрації фтормісних розчинів із використанням деревної мембрани, розробленої в ІКХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Окрім дії згаданих вище чинників на селективність та продуктивність мембрани, встановлено також вплив тиску та схеми подачі розчинів на перебіг знефторення води. Встановлено відхилення від закону Дарсі при високих тисках, що пояснюється усадкою мембрани за цих умов. Знайдено концентрацію мембраноутворюючої добавки, за якої досягається вміст $Al(III)$ у фільтрованій воді нижче ГДК навіть при коефіцієнті відбору пермеату 70 %.

Встановлено можливість очищення води одночасно від алюмінію і фторидів. У даному випадку висока ефективність деревної мембрани обумовлена поєднанням адсорбції на поверхні гідроксиду алюмінію та

Формування на поверхні деревної мембрани динамічного шару призводило до збільшення затримки як іонів F^- , так і алюмінійвмісних сполук.

Показано, що мікрофільтрацію із застосуванням деревної мембрани доцільно застосовувати лише для знефторення маломінералізованих вод.

П'ятий розділ присвячено дослідженню знефторення води нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску із використанням комерційних мембран, визначено оптимальні параметри вказаних процесів. Показано, що нанофільтрацією можна знизити концентрацію фтори дів у воді у 5 раз, а зворотним осмосом – до рівня ГДК. В останньому випадку таке очищення є можливим навіть при вихідній концентрації F^- до 40 мг/дм^3 і коефіцієнті відбору пермеату до 70 %.

На найбільш селективній до іонів F^- мембрані знайдено негативний вплив іонів Cl^- на знефторення води. Проте концентрація хлоридів у всіх експериментах не перевищувала допустиму норму для питної води.

Проведено дослідження ефективності процесу очищення природних фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу, розроблено побутову установку для очищення фторовмісних солонуватих вод. Очищена вода відповідає санітарним нормам для питної води.

У шостому розділі запропоновано переробку ретентатів, які утворюються при знефторенні води зворотним осмосом. Рекомендовано застосовувати методи гальвано- та електрокоагуляції, як анод застосовано відходи виробництва – алюмінієву стружку. Цікавою є закономірність, яка полягає у збільшенні ступеня видалення фтори дів зі збільшенням їх початкової концентрації, а також зі зниженням вихідних значень рН. Показано, що при цьому відбувається підлучення кислих вихідних розчинів і підкислення лужних. При дослідженні невеликих концентрацій фторидів у воді, які, тим не менш, перевищують нормативні значення ($3,5 \text{ мг/дм}^3$), неможливо досягти ГДК на вміст фторидів у питній воді з використанням тільки однієї стадії гальванокоагуляції. Встановлено, що у гальванокоагуляторі барабанного типу вдається досягти значно більшого ступеня знефторення, ніж у пристрої вертикального типу.

Тим не менш, найповніше вилучення фторидів досягається у випадку електрокоагуляції, для цього процесу запропоновано використання шунгіту. У цьому випадку ефективним є знефторення навіть нейтральних розчинів. Для переробки ретентатів запропоновано використовувати двостадійний процес: спочатку гальванокоагуляцію, а потім – електрокоагуляцію. Залишки алюмінію у знефтореній воді після електрохімічної обробки можуть бути очищення згідно з отриманими нами даними може бути вилучений мікрофільтраційними керамічними або деревними мембранами. У подальшому осад фториду алюмінію може бути використаний як флюс, а також для виробництва кераміки, скла, емалей та цементу.

Висновки є адекватними змісту дисертації.

До дисертації варто зробити такі зауваження:

- На мій погляд, невдалою є організація тексту, який містить підрозділи третього або й навіть четвертого рівня, наприклад, підрозділи 2.2.3.1. Така складна ієрархія призводить до хибного уявлення про відсутність цілісності викладеного матеріалу.
- Літературний огляд є цікавим з пізнавальної точки зору, проте варто було б збільшити кількість посилань на сучасні публікації, зокрема англомовні. У посиланні [76] не вказано рік видання номеру 12 журналу “Водоснабжение и санитарная техника”. Невдалим є словосполучення “гідродинамічні обставини” (п. 1.3.3).
- Розділ 3. Вважаю, що термін “модифікування керамічних мембран гідроксосолюками заліза” є некоректним, адже “модифікування” зводиться лише до формування на зовнішній поверхні шару нерозчинних сполук. Некоректним є підпис до рис. 3.2: “Вплив рН розчину на R іонів F”. Більш доречним був би підпис: “Вплив рН розчину на ступінь затримки іонів F”.
- У розділі 3 зазначається також, що: “Суттєве значення за цих умов має збільшення середнього діаметра пор ДМ у результаті зростання розмірів часток ГСА, що підтверджує підвищення значення J_v мембрани при $pH_0 > 6$ ”. Слід зауважити, що дослідження частинок динамічної мембрани прикрасило б дисертацію. Крім того, у табл. 3.1 не вказано концентрацію алюмінію у пермеаті.
- У розділі 4 підкреслюється, що вплив високого тиску на продуктивність деревної мембрани є незначним (рис. 4.4). Автор пов’язує це із усадкою матеріалу. Можливо, варто було б попередньо витримати мембрану деякий час при максимальному тиску. На жаль, не пояснюється, чому залежність концентрації пермеату від тиску носить екстремальний характер (крива 1).
- У розділі 4 зазначається також, що: “збільшення значення продуктивності мембрани викликано підвищенням розмірів часток ГСА та утворенням на її поверхні з цих часток модифікуючого шару з великим розміром пор. Це сприяло також збільшенню затримувальної здатності мембрани по відношенню до гідроксосолюк Al(III)”. Таке твердження носить суперечливий характер, адже збільшення розміру пор має погіршувати роздільну здатність.
- У розділі 6, на жаль, не наведено електрохімічні реакції для гальванопари алюміній-кокс.

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

Дисертаційна робота Деремешко Л.А. є закінченим науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів та повнотою викладення матеріалів в опублікованих працях повністю відповідає вимогам п. 11 “Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів

України від 24 липня 2013 р. № 567. Дисертація та автореферат оформлені у відповідності з вимогами, які висуваються до кандидатських дисертацій. Автореферат є ідентичним за змістом дисертації. Дисертація відповідає профілю спеціальності 21.06.01 “екологічна безпека, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за цією спеціальністю.

Провідний науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
д.х.н., ст.н.с.



Ю.С. Дзязько

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую
Вчений секретар Інституту, к.х.н., ст.н.с.



Л.С. Лисюк

