

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Якименко Ірини Костянтинівни «Удосконалення сорбційних процесів
очищення води від сполук заліза та мангану в системах децентралізованого
водопостачання», подану до захисту на здобуття наукового ступеня
доктора філософії за спеціальністю
161 – хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Чималий обсяг питної води населенню України забезпечується за рахунок систем децентралізованого водопостачання, а саме з колодязів, свердловин, каптажів тощо. Основними джерелами води, з яких забирається вода, є водоносні горизонти, до яких також належать ґрунтові води. Ці водоносні горизонти локалізовані на різних глибинах у різних за складом ґрунтах і породах, внаслідок чого у воді містяться різноманітні розчинені й дисперговані сполуки. Здебільшого у підземних водах спостерігається перевищення вмісту йонів заліза та мангану, солей твердості, та надмірна каламутність. Зокрема, у системах децентралізованого водопостачання у Черкаській області виявлено підвищений вміст сполук заліза та мангану, які надходять у воду внаслідок розчинення відповідних мінералів, що містяться у ґрунтах, а тому контролювати їх надходження у воду неможливо. Водночас понаднормовий вміст йонів заліза та мангану може викликати симптоми, пов'язані з нейротоксичністю, когнітивними функціями, спричинити такі захворювання, як хвороба Паркінсона, діабет, гемохроматозом, цироз печінки, серцеві захворювання, негативно впливає на нервову систему тощо.

Одним із напрямків розв'язання проблеми очищення вод від сполук заліза і мангану в системах децентралізованого водопостачання є застосування сорбційних методів з використанням ефективних сорбентів, які легко піддаються регенерації.

Тому актуальність теми дисертаційної роботи не викликає жодних сумнівів, зокрема, з огляду на сучасну ситуацію з водопостачанням в Україні, більш того, дисертаційне дослідження стає усе більш актуальним.

Оцінка обґрунтованості наукових положень висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірності і новизни.

Наукові положення, висновки та рекомендації, які сформульовані у дисертаційній роботі, добре обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних та дослідно-промислових досліджень. Вони ґрунтуються на значному масиві матеріалів, отриманих з використанням сучасних інструментальних методів досліджень, зокрема, оптично-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) на оптичному спектрометрі Shimadzu ICP-AES 9800.

Головними науковими результатами дисертації Якименко І.К. є такі:

- досліджено кінетику сорбції сполук заліза та мангану такими матеріалами, як KDF-55; 2 – KDF-85; 3 – КАВ; 4 – цеоліт; 5 – шунгіт; 6 – кварц; 7 – кремній;
- набули подальшого розвитку дослідження процесів окиснення сполук заліза(II) і мангану за участю каталітичного матеріалу типу KDF як системи окисно-відновних процесів, а саме: окиснення каталітичним мідь-цинковим матеріалом сполуки Fe(II) до Fe(III) з подальшим утворенням малорозчинного гідроксиду; участю іонів міді(II) в генеруванні радикалів з високими окисними властивостями, зокрема, гідрогенпероксидного тощо;
- встановлено на основі побудованих ізотерм, що сорбція сполук заліза і мангану на КАВ-Ан і КАВ відповідає моделі Ленгмюра, а також сформульовано висновок про характер взаємодії сорбату з вказаними адсорбентами, зокрема, їх спорідненість; встановлено вирази рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для досліджуваних систем; розраховано термодинамічні параметри процесів сорбції (константи рівноваги та енергії Гіббса) для вказаних вище систем.

Практична значимість дисертаційної роботи.

Під час виконання дисертації автором досягнуто практичних результатів, які дають змогу вирішити завдання очищення підземних вод від сполук заліза і мангану, зокрема:

- розроблений сорбент забезпечує можливість очищення вод від вказаних сполук як за умови їх окремого, так одночасного перебування у воді у широкому

діапазоні їх концентрацій;

- можливість використання сорбційного матеріалу у фільтрах різного масштабу: як малого, наприклад, фільтр-глеках, так і великого – 1 м³, що дає підстави спрогнозувати можливість масштабування відповідної технології очищення вод;

- розроблений сорбент піддається ефективній регенерації, що забезпечує його багаторазове використання у технології очищення води.

Практична значимість роботи підтверджена актом дослідно-промислового випробування (КП «Черкасиводоканал» (м. Черкаси)).

Публікації та апробація результатів роботи.

Основні положення дисертаційної роботи висвітлені у наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, з яких 1 стаття проіндексована у міжнародній наукометричній базі даних Scopus, 4 статті у виданнях України, які належать до фахових видань категорії «Б»; тези 7 доповідей на наукових конференціях; 1 патент України на корисну модель.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Якименко І.К. складається зі вступу, шести розділів, висновків та переліку посилань (106 найменувань) і чотирьох додатків. Робота викладена на 135 стор., містить 28 рисунків і 17 таблиць.

У «Вступі» стисло охарактеризовано стан проблеми та її актуальність, зв'язок з науковими роботами, планами і темами, сформульовано мету роботи та завдання дослідження, які необхідно було вирішити під час виконання дисертаційної роботи, а також наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. У цьому розділі також відмічено особистий внесок здобувача у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, узагальненні результатів, формулюванні висновків тощо.

У розділі 1 «Сучасний стан проблеми децентралізованого водопостачання», обсягом 25 стор., наведений аналіз джерел інформації, що стосується сучасного стану водних ресурсів України. Наголошено на перевищенні нормативних показників щодо вмісту сполук заліза та мангану. Проаналізовано систему

децентралізованого водопостачання, а також вказано головні джерела забруднення вод та методи їх очищення. Головну увагу зосереджено на сорбційних методах очищення, а також проаналізовано комбіновані способи і технології очищення природних вод, які охоплюють не тільки очищення від розчинених сполук, але й знезараження вод. Окремо акцентовано увагу саме на розробленні й застосуванні матеріалів із сорбційними властивостями, зокрема, на основі різних видів активованого вугілля.

Наприкінці розділу сформульовано висновки і завдання досліджень.

У розділі 2 «Об'єкти, методи і методики досліджень», обсягом 11 стор., охарактеризовано вихідні матеріали та реактиви, які використовували у дослідженнях, наведено методику виготовлення сорбційних матеріалів на основі кокосового вугілля, методики визначення ефективності сорбентів як освітлювачів та сорбентів, вивчення кінетики сорбції, методики аналізів та розрахунку ізотерм сорбції. Наприкінці розділу наведено висновки.

У розділі 3 «Експериментальне дослідження традиційних комерційних сорбентів та матеріалів», обсягом 12 стор., наведено результати дослідження освітлюючої здатності низки відомих матеріалів (КАВ, цеоліт, шунгіт, кварц, кремній), які володіють певними сорбційними властивостями і які традиційно використовують у технологіях очищення води. Також наведено результати дослідження кінетики сорбції іонів заліза та мангану гранулами мідь-цинкового сплаву різних марок, КАВ та інших вказаних вище матеріалів. Надалі подано результати очищення вказаними матеріалами модельних розчинів від іонів міді(II) та цинку, що можуть надходити у розчин, які очищують від іонів заліза і мангану за допомогою мідь-цинкових сплавів типу KDF. Встановлено оптимальні умови застосування мідь-цинкового каталітичного матеріалу. Відзначено, що такі сорбенти, як кварц та кремній забезпечують низький ступінь очищення води від іонів заліза(II) та мангану, а у разі використання цеоліту та шунгіту утворюються дисперсні частинки, які необхідно вилучати додатково.

У розділі 4 «Дослідження комбінованих сорбційних матеріалів», обсягом 15 стор., наведено результати дослідження здатності отриманих дисертанткою

сорбційних матеріалів на основі КАВ до освітлення модельних розчинів за метиленовим блакитним. Встановлено, що найбільший ступінь очищення модельних вод від іонів заліза(II) і мангану досягається у разі використання КАВ, модифікованого натрію альгінатом (КАВ-Ан). Дослідженням кінетики сорбції сполук заліза(II) і мангану встановлено, що найбільший ступінь вилучення досягається у разі застосування КАВ-Ан і КАВ. При чому, для КАВ-Ан практично максимальний ступінь видалення заліза(II) і мангану досягається впродовж близько 10...15 хв. Надалі визначено оптимальну (раціональну) саму комбінованого сорбційного матеріалу на основі КАВ для вилучення сполук заліза(II) і мангану за їх сталої початкової концентрації, а відтак ефективність дії комбінованого сорбенту залежно від концентрації сполук заліза та мангану, що зумовлено широким їх діапазоном у природних, зокрема, підземних, водах. Виконаними дослідженнями підтверджено більшу ефективність КАВ-Ан порівняно з КАВ у широкому діапазоні концентрацій вказаних речовин.

Виконаними розрахунками встановлено, що ізотерми сорбції сполук мангану відповідають моделі Ленгмюра. Встановлено залежності спорідненості адсорбата до адсорбента (КАВ та КАВ-Ан), які підтверджують сильніший зв'язок між ними у разі застосування КАВ-Ан.

У розділі 5 «Дослідження властивостей сорбційного фільтруючого завантаження», обсягом 12 стор., наведено результати дослідження видалення сполук заліза та міді з використанням комбінованого сорбційного матеріалу, що містив КАВ-Ан, КАВ і KDF, у динамічних умовах. Їх реалізували аксіальною подачею модельних розчинів через колонки із завантаженням із різним співвідношенням вказаних вище компонентів. Спершу вивчили придатність завантаження до знебарвлення модельних розчинів (очищення від метиленового блакитного), а потім – видалення сполук заліза і мангану. Встановлено, що наявність сполук заліза негативно впливає на вилучення сполук мангану. Це авторка трактує більшою активністю іонів заліза, які блокують активні центри сорбентів. Доцільність використання матеріалу з каталітичними властивостями KDF-85 для видалення сполук заліза та мангану підтверджується здатністю

КАВ-Ан і КАВ сорбувати іони цинку та міді, що виділяються під час роботи KDF-85.

На підставі результатів виконаних досліджень дисертантка запропонувала для очищення води від сполук заліза та мангану використовувати картриджі із змінним завантаженням, що складається із шару каталітичного матеріалу KDF-85 та кварцового піску, та шару, який містить матеріали КАВ-Ан і КАВ. У першому шарі відбувається каталітичне окиснення іонів заліза(II) та мангану(II), а продукти окиснення та іони міді та міді, що виділяються у першому шарі, сорбуються у наступному. Встановлено також, що зі збільшенням вмісту сполук заліза ступінь їх вилучення збільшується завдяки тому, що продукти окиснення заліза відіграють роль каталізаторів.

На підставі поведених досліджень встановлено оптимальне співвідношення між KDF-85, КАВ-Ан і КАВ.

У Розділі 6 «Розробка та еколого-економічне обґрунтування принципової технологічної схеми» наведено принципову схему очищення підземних вод у системах децентралізованого водопостачання, в якій стадії каталітичного окиснення та сорбції пропонується здійснювати в окремих апаратах. Виконано узагальнений техніко-економічний розрахунок очищення води від сполук заліза і мангану з використанням розробленої принципової схеми та запропонованого співвідношення відповідних матеріалів. Запропоновано також способи утилізації відпрацьованих сорбційних матеріалів.

У Висновках наведено головні результати, отримані під час виконання комплексу досліджень та розробленої принципової схеми очищення децентралізованих вод.

Академічна доброчесність. Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Зауваження та дискусійні положення.

1. С. 52-53 – Сорбція відбувається як типовий гетерогенний процес, швидкість якого залежить від площі контакту фаз. У роботі вказано дисперсність частинок KDF і кварцового піску, тоді як інших (КАВ, цеоліту, шунгіту тощо) не вказано. При цьому потрібно було вказати, який саме тип цеоліту використовували: клиноптилоліт, морденіт чи інший.

2. С.55 і далі за текстом: не коректно вказано вміст сполук заліза і мангану у модельних розчинах; Вказані значення, наприклад, 2 мг/дм³ (щодо заліза) стосуються саме іонів заліза(II). Те саме стосується й сполук/іонів мангану.

3. С. 57 «Визначення освітлюючої здатності». Освітлення застосовують для вилучення дисперсних і колоїдних частинок, а метиленовий блакитний спричиняє забарвлення води. Тому вираз «Визначення освітлюючої здатності виконували за метиленовим блакитним» не коректний. Це стосується і результатів, наведених нижче, наприклад, на стор. 64, 65, 92-93.

4. Рівняння (схеми), наведені на стор. 68 доцільно було навести в іонній формі. Окрім того, викликає сумнів рівняння $\text{MnSO}_4(\text{p.}) + \text{Zn}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Mn}(\text{тв.}) + \text{ZnSO}_4(\text{p.})$ оскільки манган більш активний метал, ніж цинк. Тому така реакція у водному середовищі термодинамічно не можлива.

5. С.69 На підставі результатів, наведених на рис. 3.3, краще встановити не оптимальну, а раціональну масу (хоча коректніше враховувати площу поверхні) матеріалу KDF.

6. С. 73 Зазначено, що «...в модельному розчині із одночасною присутністю сполук заліза та мангану, залізо є більш активним металом...». Не зрозуміло, що малось на увазі під активністю.

7. Розд. 6.2 Не варто було наводити кошторис на виконання науково-дослідної роботи.

8. У тексті зустрічаються стилістичні та термінологічні помилки, неточні формулювання.


Однак вказані зауваження не є принциповими, носять рекомендаційний

характер і не знижують рівня виконаних теоретичних та експериментальних досліджень.

Висновок. Дисертаційна робота Якименко Ірини Костянтинівни є цілісною завершеною працею, яка вирішує важливе науково-прикладне завдання – розроблення ефективних сорбентів для очищення вод від сполук заліза та мангану у системах децентралізованого водопостачання, за змістом повністю відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Дисертаційна робота Якименко Ірини Костянтинівни «Удосконалення сорбційних процесів очищення води від сполук заліза та мангану в системах децентралізованого водопостачання», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії, за актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях повністю відповідає вимогам п.п. 5-8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти. наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор заслуговує присудження ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент
завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор

 Зеновій ЗНАК

Підпис д.т.н., Знак З.О. засвідчую:
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



 Роман БРИЛИНСЬКИЙ