

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Якименко Ірини Костянтинівни

на тему «Удосконалення сорбційних процесів очищення води від сполук заліза та мангану в системах децентралізованого водопостачання»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія

за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Проблема забруднення джерел питної води, в першу чергу річок, які є основним джерелом питної води, в Україні набула загальнонаціонального масштабу. Більш ніж 60% водних річкових запасів вважається непридатним для пиття. Тож, тимчасовим вирішенням цієї проблеми для населення може бути використання систем децентралізованого водопостачання, у тому числі використання підземних вод з колодязів, свердловин, каптажів тощо. Видобуток питних і технічних підземних вод на території України складає лише близько 5% від суми прогнозних ресурсів підземних вод і близько 10% – з розвіданих експлуатаційних запасів. І на разі використання цього ресурсу не збільшується, адже ці джерела води також забруднюються і стають непридатними для експлуатації через порушення умов живлення, забудову територій, накопичення техногенних відвалів та звалищ, видобуток корисних копалин і т.д. Все це приводить до забруднення підземних вод різними домішками, у тому числі іонами заліза та мангану, що погіршує якість води, а інколи робить її взагалі небезпечною для споживання.

Тому актуальність теми дисертаційної роботи, направленої на удосконалення сорбційних методів очищення води від сполук заліза та мангану в системах децентралізованого водопостачання не викликає жодних сумнівів.

Оцінка обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, достовірність результатів досліджень.

Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно.

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації є обґрунтованими і відповідають виконаним теоретичним та практичним дослідженням та розрахункам

Дослідження виконані з використанням сучасних методів аналізу та програмного забезпечення. Достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується апробацією основних положень роботи на науково-технічних конференціях та публікаціями у відкритому друку.

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

- досліджено процеси очищення води від солей заліза(II) та марганцю(II) за допомогою каталітичного мідь-цинкового сплаву типу KDF та запропоновано механізм процесу окиснення заліза(II) до заліза(III) з подальшим утворенням малорозчинного заліза(III) гідроксиду через каталітичний процес на поверхні KDF із генеруванням радикалів з високими окисними властивостями;

- досліджено рівновагу сорбції іонів заліза(II) та марганцю(II) на кокосовому активованому вугіллі марки КАВ та його модифікації альгінатом натрію (КАВ-Ан). Встановлено, що сорбція відбувається за механізмом моношарової сорбції, тобто сорбція сполук заліза і марганцю на КАВ-Ан і КАВ відповідає моделі Ленгмюра;

- визначено що сорбент КАВ має меншу спорідненість до іонів заліза(II) та марганцю(II) ніж КАВ-Ан;

- визначені термодинамічні параметри процесів сорбції (константи рівноваги та енергії Гіббса) для вказаних вище систем.

Практична значимість дисертаційної роботи.

Практична значимість результатів роботи полягає в наступному:

- розроблений комбінований сорбент на основі активованого вугілля та альгінату натрію, що може використовуватися для одночасного очищення води від органічних домішок та іонів заліза та марганцю;

- запропоновано конструкцію картриджу із тришаровим наповненням (пісок, каталітичний матеріал KDF-85, суміш КАВ-Ан і КАВ) для очищення води, що дозволяє проводити регенерацію сорбентів та забезпечує його

багаторазове використання у технології очищення води.

Ефективність запропонованого наповнення сорбційної колонки (картриджу) підтверджено актом дослідно-промислових випробувань на КП «Черкасиводоканал» (м. Черкаси).

Публікації та апробація результатів роботи.

За результатами роботи здобувачем опубліковано 13 друкованих праць, які відображають основні наукові результати: 1 стаття в науково-технічному журналі, що проіндексований міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 4 статті у виданнях України, які належать до фахових видань категорії «Б»; 7 тез доповідей на науково-технічних конференціях; 1 патент України на корисну модель.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 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 КМУ від 12.01.2022 р. №44.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Якименко І.К. складається зі вступу, шести розділів, висновків, переліку посилань і чотирьох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 135 стор.; містить 28 рисунків і 17 таблиць; бібліографічний список містить 106 найменувань праць вітчизняних і зарубіжних авторів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета та основні задачі досліджень, вирішення яких дозволить досягти мети, наведена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, інформація щодо апробації результатів досліджень. У цьому розділі також відмічено особистий внесок здобувача у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, узагальненні результатів, формулюванні висновків тощо.

У першому розділі наведено результати аналітичного огляду патентної і науково-технічної літератури щодо питань сучасного стану водних ресурсів України та нормування джерел водопостачання. Наведено результати аналізу

системдецентралізованого водопостачання, джерел забруднення води та методів її очищення. Детально розглянуто сорбційні методи очищення із акцентом на методах очищення води від сполук мангану та заліза.

Наприкінці розділу сформульовано висновки по розділу та завдання досліджень.

У другому розділі дисертаційної роботи приведені опис об'єкту та методів досліджень, характеристики використаних матеріалів та реактивів, методів виготовлення експериментальних зразків. Наприкінці розділу наведено висновки.

У третьому розділі наведено результати дослідження адсорбційної активності активованого вугілля (КАВ), цеоліту, шунгіту, кварцу, кремнію за поглинанням метиленового блакитного для визначення більш ефективного поглинача для зменшення забарвленості води. Також наведено результати дослідження кінетики процесу вилучення іонів заліза(II) та мангану(II) з води за допомогою гранул мідь-цинкового сплаву різних марок (KDF), КАВ та інших вказаних вище матеріалів. Додатково визначено можливість забруднення очищуваної води іонами металів, що можуть міститися у досліджуваному переліку речовин. Запропонований радикальний механізм окисно-відновних реакцій, що відбуваються на поверхні KDF при очищенні води від іонів заліза(II) та мангану(II). Встановлені умови застосування мідно-цинкового сплаву: KDF-55 – 10 г/дм³, KDF-85 – 2 г/дм³, діапазон робочих концентрацій для ефективного видалення іонів заліза – до 20 мг/дм³, а іонів мангану до 1 мг/дм³. Зроблені висновки про доцільність подальших досліджень процесу очищення води від іонів заліза та мангану за допомогою мідно-цинкового сплаву KDF та сорбенту КАВ.

В четвертому розділі наведено результати дослідження адсорбційної здатності отриманих дисертанткою сорбційних матеріалів (КАВ, модифікований гідроксидом алюмінію, хітозаном або альгінатом натрію) за метиленовим блакитним. Встановлено, що найбільший ступінь знебарвлення модельних вод спостерігається при використанні КАВ та КАВ+альгінат натрію

(КАВ-Ан). Також, наведено результати дослідження кінетики сорбції іонів заліза(II) і мангану(II) та встановлено, що найбільший ступінь вилучення за найменший час сорбції досягається у разі застосування КАВ-Ан. Також високі адсорбційні показники має КАВ. Надалі визначено вплив параметрів процесу адсорбції (співвідношення маса сорбенту/маса іонів заліза(II) і мангану(II); концентрація іонів заліза(II) і мангану(II) у воді) на вилучення сполук заліза(II) і мангану(II).

Визначено, що ізотерми сорбції іонів заліза(II) і мангану(II) на КАВ та КАВ-Ан відповідають моделі Ленгмюра та обраховані відповідні рівняння Ленгмюра. Визначені термодинамічні параметри процесів сорбції (константи рівноваги та енергії Гіббса) для вказаних вище систем. На підставі оброблення ізотерм сорбції за моделлю Фрейндліха зроблений висновок про меншу спорідненість сорбенту КАВ до іонів заліза(II) та мангану(II) ніж КАВ-Ан. Зроблені висновки щодо рекомендації комбінованого сорбенту КАВ-Ан, для використання в динамічних умовах сорбційного процесу видалення іонів заліза(II) і мангану(II) з водних розчинів.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження очищення води за допомогою запропонованого автором фільтруючого завантаження, що містив КАВ-Ан, КАВ і KDF, у динамічних умовах. За результатами вимірювання знебарвлення води (очищення від метиленового блакитного) встановлено необхідність рівномірного розподілення КАВ-Ан в об'ємі КАВ задля усунення злипання гранул КАВ-Ан. За результатами видалення іонів заліза(II) і мангану(II) з водних розчинів встановлено зменшення ступеню видалення іонів мангану(II) у присутності іонів заліза(II) та необхідність додавання до фільтруючого завантаження шару кварцового піску для затримки осадів гідроксидів металів, що утворюються у присутності KDF.

На підставі одержаних результатів досліджень запропоновано тришарову конструкцію фільтрувального картриджу для очищення води від іонів заліза(II) і мангану(II), що складається із шарів гранул мідь-цинкового сплаву KDF-85 та кварцового піску, відокремлених від шару суміші КАВ-Ан і КАВ. На гранулах

KDF-85 відбувається каталітичне окиснення іонів заліза(II) з утворенням гідроксиду заліза(III), який затримуються шаром піску, інші забрудники поглинаються сумішшю КАВ-Ан і КАВ. Така конструкція дозволяє проводити заміну сорбційного фільтруючого завантаження по мірі його забруднення, та надає можливість проводити його регенерацію. До того ж, наявність другого шару дозволяє запобігти вторинному забрудненню води іонами міді(II) та цинку, що утворюються під час очищення води на першому шарі. Для розробленої конструкції фільтрувального картриджу встановлено раціональне співвідношення маси матеріалів KDF-85:кварцовий пісок:КАВ:КАВ-Ан, яке дорівнює 20:30:80:8, що дозволяє очищати водні розчини від іонів заліза(II) і мангану(II) до нормативів для питної води з колодязів та каптажів джерел згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10.

У шостому розділі наведено принципову технологічну схему очищення підземних вод у системах децентралізованого водопостачання. Схема передбачає двостадійне очищення води: 1 стадія каталітичне окиснення іонів металів на KDF-85 та відокремлення осадів гідроксидів металів; 2 стадія сорбція домішок, що залишились, на шарі суміші гранул КАВ та КАВ-Ан. Наведено узагальнений техніко-економічний розрахунок доочищення води від іонів заліза і мангану з використанням розробленої принципової схемита на підставі запропонованих витратних коефіцієнтів основних матеріалів.

Висновки дисертації містять головні результати, отримані під час виконання комплексу досліджень, є обґрунтованими і відповідають виконаним дослідженням.

Академічна доброчесність. Порухень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, що містять наукові результати дисертації, не виявлено. Основні наукові результати, що винесені автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах.

Зауваження та дискусійні положення.

1.С.56 – помилки в реакціях (1) та (2) – має бути $Al(OH)_3$.

2. С.58 і далі – некоректне використання терміну «оптимальний», адже в

роботі не наведені методи та результати оптимізації - функції, що описують залежності та екстремуми цих функцій, що відповідають оптимальним параметрам.

3. Стор. 67 – таблиця 3.2 некоректне використання терміну «важкі метали» - алюміній не відноситься до важких металів.

4. Стор. 68 – механізм взаємодії реагентів в системі KDF–модельна вода потребує більш детального пояснення: 1) не зрозуміло, звідки в системі KDF–модельна вода береться двовалентна мідь, яка потім відновлюється двовалентним залізом? 2) Реакція відновлення мангану(2+) металевим цинком відбуватися не буде, відповідно до розміщення цих металів в електрохімічному ряду напруг металів, це також підтверджується і тим, що марганець є найменш електронегативним металом в системі, що досліджується.

5. С.77 – що мається на увазі під поняттям ефективний час проведення сорбції? Якщо це час, що відповідає максимальному вилученню домішок з води, то не зрозуміло, чому був зроблений висновок на підставі рис.4.1 та 4.2, що ефективний час проведення сорбції для всіх сорбентів складає 60 хв., адже, наприклад, для сорбенту КАВ цей час складає 40 хв., а для трьох сорбентів можна прогнозувати підвищення ступеню вилучення при збільшенні тривалості сорбції?

6. С. 86 – було б доцільно навести не тільки рівняння Ленгмюра, а й відповідні характеристики (граничну сорбційну ємність, константу рівняння Ленгмюра), що б дало можливість порівняти дослідні та розрахункові значення сорбційної ємності та зробити більш ґрунтовний висновок щодо адекватності вибраної моделі для опису процесу сорбції.

7. С. 100 – неможна однозначно стверджувати про вплив концентрації іонів заліза(II) на ступень очищення води від іонів мангану(II) за даними рис.5.7 та 5.8, адже отримані дані досить суперечливі, наприклад, при концентрації іонів заліза вище 3 мг/дм³ ступінь вилучення іонів мангану змінюється від 22% при об'ємі розчину 60 дм³ до 42% - для 75 дм³.

8. Є недоліки оформлення дисертаційної роботи: зустрічаються друкарські,

