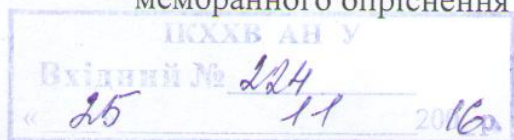


## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мельник Людмили Олексіївни “Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека

Широкомасштабне забруднення природних вод різноманітними хімічними речовинами, у тому числі й невластивими для них, призводить до їхньої непридатності не лише як джерел питного водопостачання, але й у використанні у різних галузях промислового і сільськогосподарського виробництва. Особливу небезпеку становлять токсичні мікрокомпоненти як неорганічного, так і органічного характеру, що потрапляють до поверхневих і підземних вод в результаті антропогенного впливу та розподіляються між абіотичними і біотичними компонентами водних екосистем, накопичуючись в них. Нестача питної води необхідної якості для вживання висуває перед людством все нові й нові завдання з розробки надійних і недорого вартісних методів вилучення забруднювальних речовин з поверхневих та ґрунтових вод. У цьому контексті актуальність та практичне значення дисертаційної роботи Мельник Л.О. “Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення” не викликають сумніву, оскільки вона присвячена вирішенню важливої наукової проблеми в галузі екологічної безпеки – створення наукових засад ефективного вилучення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору й арсену в процесах мембранного опріснення різних типів вод до нормативних показників якості питної води, прогнозування якості та складу продуктів мембранного розділення та зменшення ризиків вторинного забруднення навколишнього середовища.

Спираючись на узагальнення та критичний аналіз літературних даних щодо сучасного стану використання мембранних методів опріснення у водопідготовці й водоочищенні (розділ 1), автором дисертаційної роботи в достатній мірі обґрунтовано мету та методологію досліджень при вирішенні поставлених завдань, що в сукупності стали підґрунтям для створення наукових засад видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору й арсену в процесі мембранного опріснення різних типів вод.



Основні наукові досягнення та новизна роботи полягають в наступному:

- Встановлено, що в процесі електродіалізного вилучення мангану наявність у воді аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  зміщує його ефективний перенос через катіонітову мембрану в більш лужне середовище порівняно з впливом  $\text{Cl}^-$  йонів. Вперше показано, що в присутності солей твердості ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) переважає електроміграція  $\text{Mn(II)}$ , що зумовлено зростанням вибіркової селективності катіонітової мембрани МК-40. Розроблено методи запобігання осадженню малорозчинних гідроксидів мангану на поверхні аніонообмінних мембран. Науково обґрунтовано можливість виключення необхідності глибокого вилучення катіонів  $\text{Mn(II)}$  із води на стадії її попередньої підготовки до електродіалісної обробки.
- Вперше встановлено, що серед характерних для природних вод аніонів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ ) найбільший конкуруючий вплив на електроміграцію борат-аніону через аніонітову мембрану виявляє хлорид-аніон. Ступінь вилучення бору та його залишковий вміст в діалізаті істотно залежать від вихідної концентрації мікрокомпонента у воді, а початковий солевміст розчину практично не впливає на зазначені показники. Природа катіонітової мембрани істотно впливає на ступінь концентрування бору методом електродіалізу, що зумовлено різною дифузійною проникністю мембран щодо сполук бору.
- Коефіцієнт затримки бору зворотноосмотичною мембраною за наявності солей кальцію та магнію у боровмісному розчині зростає в 1,5–2,0 рази при значеннях рН, характерних для природних вод. Вплив ступеня відбору пермеату на коефіцієнт затримки бору суттєвіший в нейтральному і слабколужному середовищі, ніж у сильнолужному.
- Науково обґрунтовано можливість електродіалізного розділення та зворотноосмотичного концентрування розчинів, що утворюються при регенерації борселективних сорбентів, з отриманням у результаті такої обробки концентратів (концентрація бору 3820–6650 мг/дм<sup>3</sup>), придатних для виділення товарних боровмісних продуктів.
- Виявлено, що електроміграція арсенату ефективна лише на завершальній стадії опріснення, як і у випадку видалення борат-аніону, завдяки зменшенню

конкуруючого впливу макрокомпонента. Коефіцієнт затримки  $As(V)$  зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами за оптимального робочого тиску мало залежить від ступеня відбору пермеату в інтервалі значень зазначеного показника 25–90%. Вперше показана можливість ефективного видалення сполук  $As(III)$  з води при поєднанні фотокаталітичної обробки чи обробки вакуумним ультрафіолетом з наступним баромембранним опрісненням.

Структура дисертаційної роботи належить до загальноприйнятої і включає короткий вступ, 5 розділів основного тексту, висновки, перелік цитованої літератури, що нараховує 452 найменування, робота містить 72 рисунки та 47 таблиць. Автореферат та 43 публікації, з яких 23 статті у наукових журналах, у тому числі 21 – у фахових виданнях, 5 патентів України, 1 патент України на корисну модель і 2 брошури, повністю віддзеркалюють основний зміст дисертаційної роботи.

У другому розділі охарактеризовано основні об'єкти, методики дослідження та використане обладнання. Наведено дані щодо досліджених водних систем, іонообмінних, зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран, а також борселективних сорбентів. Розглянуто схеми електродіалісної та зворотноосмотичної установок, методики здійснення експерименту та формули для розрахунку основних показників процесу опріснення (ступеню видалення компонента, ступеню опріснення розчину, масопотоку компонента через мембрану, виходу за струмом, коефіцієнту затримки, питомої продуктивності мембрани, ступеня відбору пермеату, кратності концентрування розчину). Наведено методики та схеми установок для дослідження електрохімічних характеристик іонообмінних мембран (питомого та поверхневого електричного опору мембран, вольтамперних характеристик іонообмінних та дифузійної проникності мембран, а також формули для розрахунку відповідних величин. Охарактеризовано методики дослідження процесу сорбції бору та арсену селективними сорбентами в динамічних та статичних умовах, а також інформацію щодо методик хімічного аналізу компонентів досліджених розчинів. Наведено константи стійкості комплексних сполук  $Mn(II)$ , які використано для розрахунку вмісту його різних форм в модельних розчинах залежно від рН середовища та

природи фонового електроліту з використанням програмного забезпечення MEDUSA. Наведено також методику оцінки достовірності одержаних експериментальних результатів шляхом статистичної обробки.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено створенню наукових засад глибокого видалення мангану (II) у процесі електродіалізного опріснення. Розглянуто вплив природи фонового електроліту на перенесення мангану через катіонітову мембрану в широкому інтервалі рН та показано зв'язок між формами його знаходження у розчині й ефективністю електроміграції. Показано, що ефективна електроміграція мангану в процесі електродіалізу відбувається в більш лужному середовищі (порівняно з хлорид-вмісними розчинами) за наявності у розчині характерних для природних вод аніонів – сульфатів та бікарбонатів. Це істотно збільшує можливості методу електродіалізу при очищенні мангановмісних вод. Переважаюча електроміграція мангану (II) через катіонітову мембрану МК-40 в присутності солей твердості зумовлена зростанням вибіркової селективності мембрани при зменшенні концентрації компонента у розчині.

Видалення мангану (II) від 3–5 мг/дм<sup>3</sup> до гранично-допустимої концентрації для питної води (0,05 мг/дм<sup>3</sup>) може досягатися в процесі електродіалізного опріснення при зниженні загального солевмісту діалізату до 0,2–0,3 г/дм<sup>3</sup>.

Встановлено відсутність негативного впливу катіонів Mn(II) на електрохімічні характеристики мембран навіть за їхньої концентрації у воді, що в 200 разів перевищує вимоги до вмісту сполук мангану у розчині, який подається на обробку методом електродіалізу. Виявлено негативний вплив осадження малорозчинних сполук мангану на поверхні аніонітових мембран з боку камер концентрування, яке зумовлене концентраційною поляризацією. Поруч з традиційними для електродіалізу прийомами боротьби із зазначеним небажаним явищем (підкислення концентрату, введення антискаланту) запропоновано специфічний метод протидії утворенню малорозчинних сполук мангану на поверхні мембран – введення до концентрату сульфату натрію.

Одержані результати дозволяють змінити традиційну стратегію підготовки води до електродіалізного опріснення шляхом виключення необхідності глибокого видалення катіонів Mn(II) на стадії попереднього очищення, що істотно

спрощує цей процес. Цим самим також розширюється область можливого використання методу електродіалізу, зокрема, для очищення кислих мангановмісних шахтних вод, що є важливим завданням в галузі екологічної безпеки.

У четвертому розділі дисертаційної роботи розглядаються наукові засади вилучення в процесах мембранного опріснення токсичних сполук бору. Порівняльні дослідження видалення сполук бору різними типами іонообмінних, зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран в широкому інтервалі рН розчину показали, що найвищу ефективність у цьому процесі виявляють пара іонообмінних мембран МК-40, МА-40 та зворотноосмотична мембрана ESPA-1, ефективність яких зростає в сильнолужному середовищі завдяки підвищенню дисоціації слабкої борної кислоти.

Показано, що максимальний конкуруючий вплив на електроміграцію бору через аніонообмінну мембрану МА-40 серед характерних для природних вод аніонів (хлорид, сульфат, бікарбонат) виявляє хлорид-аніон. За наявності солей магнію і кальцію та при рН природних, зокрема морських вод, відбувається істотне підвищення (в 1,5–2,0 рази) коефіцієнта затримки бору зворотноосмотичною мембраною ESPA-1. Вперше показано, що процес утворення поліборатів впливає на ефективність видалення бору методом зворотного осмосу. При цьому ступінь відбору пермеату мало позначається на коефіцієнті затримки бору, однак останній помітно зростає при збільшенні початкової концентрації бору у воді від 5–20 до 160 мг/дм<sup>3</sup>.

Важливо також зазначити, що ступінь вилучення бору в процесі електродіалізного опріснення мало залежить від початкового солемісту розчину. Це зумовлено тим, що ефективна електроміграція бору спостерігається лише на заключній стадії процесу в умовах істотного зменшення конкуруючого впливу макрокомпонента.

Дисертанткою виявлена можливість підвищення ступеня концентрування бору в процесі електродіалізу в 2,0–2,2 рази шляхом заміни традиційної катіонітової мембрани МК-40 на мембрану МФ-4-СК, яка використовується, зазвичай, при електрохімічному синтезі. Наявний ефект зумовлений зменшенням (в ~ 5 разів) дифузійної проникності мембрани МФ-4-СК стосовно бору. На

підставі результатів досліджень зроблено важливий висновок про можливість утилізації цінних сполук бору з отриманих концентратів методом гідротермальної мінералізації, що забезпечить уникнення вторинного забруднення довкілля.

При здійсненні процесу опріснення за максимально сприятливих для вилучення бору умов (рН 10,8–11,0; ступінь відбору пермеату не більше 50-60%; глибина знесолення діалізату 0,2–0,3 г/дм<sup>3</sup>) та з використанням найбільш ефективних мембран (МК-40 та МА-40, ESPA-1) можна досягнути зниження вмісту цього компонента в опрісненій воді з  $\leq 5,0\text{--}6,0$  мг/дм<sup>3</sup> до ГДК для питної води.

Одержані результати підтверджують актуальність та важливість досліджень з кондиціонування опрісненої води за вмістом сполук бору, оскільки в окремих типах вод, як було показано у першому розділі, концентрація бору може досягати 40–60 мг/дм<sup>3</sup> за рахунок як природного, так і антропогенного впливу. Проведено порівняльні дослідження кондиціонування пермеатів та діалізатів мембранних установок за вмістом бору в динамічних умовах з використанням таких сорбентів, як Amberlite IRA-743, СБ-1, гідратований діоксид цирконію. Встановлено, що найперспективнішим сорбентом для здійснення цього процесу з врахуванням ефективності вилучення бору до норм ГДК та перспектив утилізації регенераційних розчинів з метою уникнення їхнього шкідливого впливу на довкілля виявився сорбент N-метилглюкамінового типу Amberlite IRA-743. Для попереднього грубого очищення води від сполук бору, враховуючи простоту регенерації, рекомендовано використовувати сорбент СБ-1.

Досліджено процеси розділення кислих боровмісних розчинів, утворених у процесі регенерації сорбентів N-метилглюкамінового типу, та їх подальшого концентрування з використанням мембранних методів. Вперше обґрунтовано наукові засади “зеленої” сорбційно-мембранної технології кондиціонування за вмістом бору діалізатів та пермеатів установок мембранного опріснення. На підставі цього автором дисертації запропоновано принципову технологічну схему, що гарантує зниження концентрації бору в опрісненій воді до норм питного водопостачання, виключає вторинне забруднення довкілля кислими боровмісними регенераційними розчинами, зменшує на ~ 40% витрати кислоти на регенерацію сорбенту та забезпечує можливість отримання в процесі очищення

боровмісних продуктів, які мають важливе народногосподарське значення (борат кальцію, перборат натрію).

У п'ятому розділі викладено результати досліджень ефективності затримки різних хімічних форм арсену йонообмінними, зворотноосмотичними і нанофільтраційними мембранами та створено наукові засади видалення цього токсичного мікрокомпонента в процесах мембранного опріснення до норм питного водопостачання.

Виявлено, що електроміграція арсенату через аніонообмінну мембрану стає ефективною на завершальній стадії опріснення у зв'язку зі зменшенням конкуруючого впливу макрокомпонента, як і у випадку з видаленням борат-аніону. Однак навіть при збільшенні глибини опріснення до 0,10–0,05 г/дм<sup>3</sup> і порівняно низькій концентрації сполук арсену у воді (50–100 мкг/дм<sup>3</sup>) метод електродіалізу не дозволяє отримувати діалізати, які б відповідали існуючим нормативним вимогам до питної води за вмістом цього токсиканта (ГДК 10,0 мкг/дм<sup>3</sup>). Щоб досягнути зазначеної величини ГДК, необхідно практично повністю знесолити розчин.

Висока ефективність затримки (93–99%) сполук As(V) досягається з використанням методів зворотного осмосу і нанофільтрації та мембран ESPA-1 й ОПМН-II в широкому діапазоні рН розчину, концентрацій арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури при ступенях відбору пермеату до 90%. Одержані результати спростовують наявну у спеціальній літературі гіпотезу щодо малої ефективності методу зворотного осмосу в області низьких концентрацій електроліту ( $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>). Високі значення коефіцієнтів затримки арсенату зворотноосмотичними та нанофільтраційними мембранами пов'язуються з високим ступенем гідратації вказаного аніону, що відповідає капілярно-фільтраційній моделі механізму селективної проникності в процесі зворотного осмосу.

Одержані результати мають фундаментальний характер для електромембранного та баромембранного процесів опріснення вод, що містять мікрокомпоненти.

Видалення As(III) зворотноосмотичною мембраною ESPA-1 при рН, характерному для природних вод, не перевищує 55%. Вперше запропоновано

поєднувати методи зворотного осмосу та нанофільтрації з попередньою фотокаталітичною обробкою чи обробкою вакуумним УФ-опроміненням для забезпечення глибокого видалення As(III) в процесі баромембранного опріснення. Використання запропонованої гібридної технологічної схеми слід розглядати як більш екологічно-доцільне для зниження вмісту арсену в пермеатах до норм питного водопостачання порівняно з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води, оскільки виключає небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.

Таким чином, на підставі результатів проведених досліджень встановлено, що видалення мікрокомпонентів мангану, бору, арсену з різних типів вод у процесі електродіалізу до норм питного водопостачання вимагає більш глибокого знесолення води, ніж при традиційному опрісненні ( $\leq 1 \text{ г/дм}^3$ ), що обумовлено як конкуруючим впливом макрокомпонентів на процес, так і низькими гранично-допустимими концентраціями мікроелементів у питній воді. Запропоновано здійснювати прогноз перспектив видалення методом електродіалізу до норм питного водопостачання мікрокомпонентів природних та стічних вод на основі аналізу кінетичних особливостей видалення мікроелементу із води в процесі електромембранного опріснення та величини його ГДК.

Дисертаційна робота написана доброю українською мовою, легко читається, матеріал викладено логічно й послідовно, що значною мірою полегшує його сприйняття та розуміння результатів проведених досліджень. Робота добре ілюстрована, в ній наведено багато табличного матеріалу, що свідчить про великий обсяг проведених досліджень.

#### Зауваження та побажання до дисертаційної роботи:

1. Наукову новизну одержаних результатів необхідно було більше конкретизувати, оскільки вона, на думку опонента, виражена в певній мірі розпливчасто, тоді як відомо, що саме положення наукової новизни – це, по суті, ті найважливіші досягнення дисертанта, що виносяться на захист.
2. У процесі досліджень видалення мангану шляхом електродіалізного опріснення враховувались його форми знаходження, розраховані автором дисертації з урахуванням лише констант стійкості комплексних сполук з



неорганічними лігандами. Якщо це стосується стічних чи підземних вод, тоді такі розрахунки слід визнати доцільними. Але ж у поверхневих водах концентрація мангану може досягати високих значень (0,5–1,5 мг/дм<sup>3</sup>) і в них завжди наявні органічні сполуки – потенційні ліганди для зв'язування Mn(II) в комплекси. Як у такому випадку комплексоутворення з органічними лігандами може впливати на ступінь вилучення мангану?

3. Немає чіткого пояснення щодо використання сульфат-іонів (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) для протидії окисненню Mn(OH)<sub>2</sub> до менш розчинних сполук. Що ж відбувається у розчині чи воді за наявності зазначеного відновника?
4. Таблиця 4.2 (с. 131). Не зрозуміло, чому ступінь вилучення бору залишається практично незмінним і низьким (27 і 33%), коли концентрація фонового електроліту NaCl була 3,0 і 15,0 г/дм<sup>3</sup>, а концентрація бору в обох випадках була 40,0 мг/дм<sup>3</sup>? Водночас, зменшення концентрації бору до 10,0 мг/дм<sup>3</sup> призводить до зростання ступеня його вилучення до 62–64%. За рахунок чого це відбувається?
5. Рис. 4.13 (с. 153). На осі абсцис робочий тиск змінюється від 10 до 60 МПа. В тексті йде мова про зміну тиску від 1,0 до 4,0 МПа. Виникає питання, де істина?
6. На с. 157 йдеться про іонізацію борної кислоти в присутності солей Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> завдяки комплексоутворенню. Далі говориться про утворення йонних пар з катіонами Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> при pH >7.0. Якщо це комплексоутворення, то чи відомі автору дисертації значення констант стійкості зазначених комплексів? Наскільки їх можна вважати “міцними”?
7. Не зовсім зрозуміло, чому у процесі електродіалізного опріснення ступінь вилучення As(III) набагато нижчий, ніж As(V)? Як можна це теоретично пояснити, адже відомо, що в поверхневих водах з достатнім вмістом розчиненого кисню домінуватиме As(V), а в підземних, збіднених киснем, переважає As(III)?
8. В дисертаційній роботі для вираження концентрації речовин часто вживаються застарілі одиниці типу мг-екв/дм<sup>3</sup> або г-екв/дм<sup>3</sup>, тоді як треба ммоль-екв/дм<sup>3</sup> або моль-екв/дм<sup>3</sup>. Зокрема твердість води виражається в ммоль-екв/дм<sup>3</sup>, а не в мг-екв/дм<sup>3</sup>.

9. Вживаються також деякі невдалі терміни, такі як “солі жорсткості”, “попередження” того чи іншого явища тощо. По суті, це калька з російської мови. Мабуть, доцільніше вживати не “жорсткість води”, а “твердість води”, не “попередження” утворення осаду на мембранах, а “запобігання” утворенню осаду на мембранах. Не зрозуміло вживання термінів “видалення” і “вилучення”, у чому полягає різниця між ними?

Зазначені зауваження не знижують та не впливають на високу і позитивну оцінку опонентом дисертаційної роботи, яка виконана на високому науковому-теоретичному рівні та вирішує важливу науково-прикладну проблему в галузі екологічної безпеки – наукове обґрунтування процесів вилучення токсичних мікрокомпонентів з різних типів вод з метою створення надійних та екологічно-безпечних технологій мембранного опріснення альтернативних джерел водопостачання, зокрема підземних і морських вод. Вважаю, що дисертація Мельник Людмили Олексіївни “Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення” повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 12, 13, 14 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент,  
завідувач відділу гідрохімії  
Інституту гідробіології НАН України,  
доктор хімічних наук, професор

24. 11. 2016р.

*Линник П.М.*

Линник П.М.

