

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, професора, завідувача кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності Національного університету водного господарства та природокористування

Филипчука Віктора Леонідовича

на дисертаційну роботу **Жданюк Наталії Василівни**

«Розробка сорбентів на основі модифікованих глин для захисту вод від неорганічних токсикантів», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 - екологічна безпека

Актуальність теми дисертації

На сьогоднішній час важливим екологічним завданням є очищення підземних та поверхневих вод, забруднених внаслідок переробки уранових руд, виробничої діяльності деяких промислових підприємств від неорганічних токсикантів, таких як хром, ванадій, уран. Ці речовини мають 1-2 класи небезпечності і навіть в малих концентраціях вкрай негативно впливають на довкілля та живі організми. Існуючі методи очищення дозволяють значно знизити концентрацію таких речовин у воді, однак вилучення залишкових або слідових кількостей до встановлених екологічних нормативів залишається значною проблемою.

Найбільш ефективними методами доочищення є сорбційні методи. Однак існуючі методи застосовані на уведенні у воду великих кількостей органічних та мінеральних сорбентів, що призводить до утворення значних об'ємів осаду, необхідності його зневоднення і переробки та проблем із захороненням і зберіганням, вторинним вимиванням затриманих забруднень у навколишнє природне середовище.

Тому актуальним є розробка нових сорбційних композитних матеріалів, які при малих кількостях можуть дати високий ефект вилучення залишкових концентрацій неорганічних токсикантів. До таких матеріалів відносяться природні сорбенти – глинисті мінерали, особливо монтморилонітової та палигорськітової груп, поверхня яких покривається нанорозмірним нульвалентним залізом, що забезпечує високі сорбційні та відновні властивості поверхні отриманого матеріалу. Застосування таких реагентів дозволить підвищити рівень екологічної безпеки об'єктів гідрометалургійної переробки уранових руд, гальванічних виробництв та приладобудівних підприємств.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Наукові дослідження по дисертаційній роботі проводилися відповідно тематики науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за темами: «Розробка високоселективних сорбуючих керамічних матеріалів для захисту водного басейну від забруднення важкими металами та природними

радіонуклідами» (№ Д/Р 0110U002329, 2010 – 2011 pp.); «Золь-гель синтез наноматеріалів на основі шаруватих силікатів для вилучення токсикантів з водних середовищ» (№ Д/Р 0112U000649, 2012 – 2013 pp.); «Одержання високоселективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення» (№ Д/Р 0115U002325, 2015-2016 pp.); Комплексна науково-дослідна робота «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (№ Д/Р 0117U000262, 2017-2019 pp.); спільних міжнародних партнерських проектів між Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Агентством з захисту навколишнього середовища США «Regional evaluation of mining-related metals contamination, risks, and innovative remediation technologies in Ukraine and Georgia» (2007 – 2010 pp.) та «Development of innovative environmental technology for remediation of contaminated ground water in Ukraine» (2011 – 2013 pp.).

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладено на 187 сторінках друкованого тексту, робота містить 66 рисунків, 15 таблиць, список використаних джерел з 270 найменувань та двох додатків.

Короткий аналіз змісту дисертаційної роботи

Автором у **вступі** висвітлена актуальність теми, коректно поставлено мету, завдання, об'єкт та предмет дослідження.

В **першому розділі** дисертаційної роботи автор наводить детальний огляд форм знаходження хрому, кобальту та урану водних середовищах та методи їх очищ. Також, автор описує існуючі методи очищення вод, які забрудненні важкими металами та радіонуклідами та визначає, як оптимальний, сорбційний метод. Особливу увагу автором приділено розробці економічно обґрунтованих технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами. з використанням глинистих мінералів. Автор аналізує роботи вітчизняних вчених Овчаренка Ф.Д., Тарасевича Ю.І., Круглицького М.М., Ничипоренка С.П. у яких всебічно охарактеризовані структурні та фізико-хімічні властивості глин різних типів із родовищ України та обґрунтовано доцільність їх широкого використання з метою захисту навколишнього середовища. Автором проаналізовано роботи Кульського Л.А., Пилипенка А.Т., Когановського О.М. та інших і показав, що досягнення значних ступенів очищення вод можливе лише при використанні ефективних сорбентів, сорбційні центри яких є високо селективними по відношенню до цільових забруднювачів, що підлягають вилученню. Для підвищення селективності сорбційних матеріалів широко застосовують різноманітні методи модифікування їх поверхні. Стосовно важких металів та радіонуклідів одними із найбільш ефективних речовин для модифікування є сполуки заліза. Особливу увагу приділено критичному аналізу розробок економічно обґрунтованих технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами з використанням сорбентів на основі

природних силікатів з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза.

На основі вивчення літературних джерел обґрунтовано доцільність всебічного вивчення особливостей одержання та використання залізовмісних сорбентів на основі модифікованих монтморилоніту та палигорськіту для очищення вод від іонів важких металів та радіонуклідів.

В **другому розділі** дисертаційної роботи приведена характеристика об'єктів дослідження та описано методики одержання композиційних сорбуючих матеріалів на основі природних глинистих мінералів монтморилоніту та палигорськіту. Описано методики модифікації поверхні глини катіонними ПАР та синтезу залізовмісних композитів на їх основі. Наведено методи досліджень, що були використані при визначенні фізико-хімічних, структурно-механічних та сорбційних характеристик монтморилоніту та палигорськіту Черкаського родовища. Зокрема, використано рентгенофазовий аналіз для визначення мономінеральності зразків природних та модифікованих глини та їх структурних характеристик; методи скануючої та просвічувальної мікроскопії для встановлення будови та розмірів наночастинок синтезованих зразків; метод ІЧ-спектроскопії для вивчення процесів органофілізації вихідних глини; термогравіметричний аналіз для визначення температурних показників фазових та структурних переходів; реологічний метод для дослідження структурно-механічних характеристик зразків; спектрофотометричний метод для визначення концентрацій Cr(VI), Co(II) та U(VI) у водних розчинах.

Третій розділ присвячений дослідженню структури синтезованих сорбентів матеріалів на основі органомодифікованого катіонною ПАР шаруватого силікату - монтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза та процесів сорбційного очищення ними вод від забруднення сполуками хрому (VI), урану(VI), кобальту (II). Для порівняння властивостей вихідних матеріалів та залізовмісних зразків на основі монтморилоніту паралельні дослідження додатково проводили на монтморилоніті, органомонтморилоніті, Fe⁰ та вихідному монтморилоніті з нанесеним шаром Fe⁰. Встановлено, що для отриманого залізовмісного композиту на основі органомонтморилоніту характерне значне підвищення величин сорбції іонів важких металів та радіонуклідів рН у порівнянні з вихідним монтморилонітом у широкому діапазоні. Обґрунтовано механізм сорбційно-відновлювального вилучення важких металів та природних радіонуклідів з водних розчинів при застосуванні залізовмісних композиційних силікатних матеріалів на основі пояснення фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного заліза Fe⁰ з водним середовищем. Встановлено, що сорбція синтезованими матеріалами іонів Cr(VI) та U(VI) з водних розчинів відбувається за сорбційно-відновлювальним механізмом, а вилучення іонів Co(II) за сорбційним.

Сорбційні дослідження по вилученню сполук Cr(VI), Co(II) та U(VI) проведені при рН близьких до природних вод підтверджують можливість використання залізовмісного матеріалу для очищення природних вод. Таким

чином, доведено, що використання природного та органомодифікованого монтморилоніту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. Доведено, що органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонної ПАР гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА) дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями по відношенню до іонів важких металів та радіонуклідів.

У четвертому розділі представлені результати дослідженню структури синтезованих композиційних матеріалів на основі органопалигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза композитів. Вивчені сорбційні властивості синтезованих композитів щодо сполук Cr(VI), Co(II) та U(VI) при значеннях рН близьких до природних вод. Обґрунтовано механізм сорбційно-відновлювального вилучення важких металів та природних радіонуклідів з водних розчинів при застосуванні залізовмісних композиційних матеріалів на основі органопалигорськіту на основі пояснення фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного заліза Fe⁰ з водним середовищем.

Результати досліджень підтвердили, що використання вихідного та органомодифікованого палигорськіту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза є перспективними для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. При цьому зразки, що мали органофілізовану поверхню мінералу показали кращі сорбційні властивості, завдяки утворенню на такій поверхні часточок Fe⁰ значно меншого розміру.

У п'ятому розділі вивчено вплив вмісту нанорозмірного нуль-валентного заліза та катіонної ПАР на сорбційні властивості композитів. Встановлено, що обробка поверхні природних силікатів катіонними ПАР дозволяє змінювати поверхню мінералу у широкому діапазоні від гідрофільної до гідрофобної, що дає змогу отримати сорбенти з різними технологічними властивостями. Встановлено, що оптимальна кількість нанорозмірного нуль-валентного заліза у порошкоподібному сорбенті, що складає близько 10% по масі. Показана доцільність використання суспензій композиційних сорбентів при створенні в підземних шарах ґрунту сорбційних екранів для захисту підземних вод від забруднення. Також досліджено процеси старіння залізовмісних зразків у різних умовах їх зберігання та підтверджено, що отримано стабільне нанорозмірне залізо на поверхні органопалигорськіту. Дослідна перевірка ефективності очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) залізовмісними сорбентами на основі органоментморилоніту та палигорськіту показала, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень ГДК. Дослідна перевірка реальних мінералізованих підземних вод (м. Жовті води) від сполук урану(VI) з використанням синтезованих композитів на основі органоментморилоніту підтвердила, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від U(VI) до ГДК. Автором запропоновано технологічну схему одержання високоефективних композиційних сорбентів для очищення вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами, що базується на використанні дешевої

силікатної сировини – природних глин. Обґрунтовано вибір напряму утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією. Даний метод дозволяє ефективно і надійно іммобілізувати іони важких металів та радіонуклідів у керамічних матрицях.

Загальні висновки містять основні результати дисертаційного дослідження і викладені достатньо повно.

Наукова новизна роботи

Полягає у наступному:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено ефективність застосування сорбційних матеріалів на основі органомодифікованих монтморилонітових та палигорськітових глин з нанесеним шаром Fe^0 для глибокого очищення вод від хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI), що дозволяє підвищити екологічну безпеку гідрометалургійних та інших підприємств;

- на основі аналізу фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірнонуль-валентного заліза композиту з водним середовищем, обґрунтовано механізм сорбційного та сорбційно-відновлювального вилучення із води неорганічних токсикантів;

- визначено умови та параметри модифікування глинистих мінералів при зміні ступеня органомодифікації поверхні глинистих мінералів, співвідношенні кількості ПАР до катіонообмінної ємності мінералу, вмісту нанорозмірного нуль-валентного заліза, що дозволяє забезпечити встановлений ступінь вилучення токсичних забруднень та додержання нормативних концентрацій забруднень у воді;

- удосконалено спосіб отримання стабільних залізовмісних композитів шляхом нанесення нуль-валентного заліза на органомодифіковану поверхню силікатних матеріалів, що дозволяє забезпечити високі сорбційні властивості сорбентів в умовах тривалої виробничої експлуатації та мінімізувати негативний вплив токсичних рідких скидів на водні об'єкти.

Рівень новизни результатів дисертаційної роботи. Результати є новими, що підтверджується аналізом літератури та наукових джерел, встановленням автором нових закономірностей процесу сорбційного очищення води від неорганічних токсикантів із застосуванням органомодифікованих монтморилонітових та палигорськітових глин із шаром нуль-валентного заліза, що дозволяє отримати суттєве підвищення екологічної безпеки гідрометалургійних об'єктів та інших підприємств.

Практичне значення одержаних результатів

Одержані наукові результати визначають суттєву практичну значимість роботи і є основою для запропонованих прикладних технологічних рішень із застосуванням отриманих сорбентів.

На підставі досліджень доведена ефективність очищення забруднених вод від іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI), а також вилучення іонів U(VI) із реальних підземних вод в районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті

Води). Встановлено, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень гранично-допустимих концентрацій (акт Українського науково-дослідного та проектно-розвідувального інституту промислової технології, м. Жовті Води від 10.11.2016 р.)

Розроблена технологічна схема виробництва залізовмісного нанокompозитного сорбенту на основі монтморилонітових глин для очищення води та технологічна схема використання сорбентів для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів у водоносному горизонті. Визначено шляхи утилізації відходів сорбційного очищення вод від неорганічних токсикантів за керамічною технологією.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій.

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, базуються на широкому експериментальному матеріалі, отриманому з використанням нових методів та методик досліджень, відповідають сучасним уявленням про отримання залізовмісних сорбентів на основі модифікованих монтморилоніту та палигорськіту. Обґрунтованість наукових положень узгоджуються із сучасними уявленнями щодо трансформації та фазово-дисперсійній зміні забруднень у природних і стічних водах та теоретичних підходах щодо їх вилучення. Достовірність результатів підтверджується застосуванням сучасної вимірювальної та комп'ютерної техніки, відтворюваністю експериментальних даних, отриманих на модельних розчинах і реальних водних системах, що вміщують хром, кобальт і уран.

Особистий внесок здобувача

Дисертаційна робота є особистим науковим доробком здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у визначенні та формулюванні мети і задач роботи, наукових положень, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, аналізі наукової літератури, статистичної обробки результатів, розробці, теоретичному обґрунтуванні та практичному впровадженні рекомендації щодо використання сорбентів на основі модифікованих глинистих матеріалів за допомогою нанесеного нуль-валентного заліза на органомодифіковану поверхню для очищення води від сполук Cr(VI), Co(II) та U(VI).

Повнота публікацій та апробацій

За результатами проведених дисертаційних досліджень опубліковано 25 наукових праць, у тому числі 10 статей, з яких 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 7 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття у інших виданнях України, 15 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Матеріали дисертації доповідались на 16 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Апробацій і публікацій достатньо.

В цілому дисертація оформлена згідно з вимогами державного стандарту ДСТУ 3008-95 "Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення".

Робота написана хорошою технічною мовою. Автор демонструє вміння стисло і логічно викладати суть проблеми, пояснювати запропоновані рішення. Теоретичні розрахунки підтверджені достатньою кількістю експериментальних результатів.

Зміст та структура автореферату ідентично відображають викладені у дисертації етапи проведення досліджень, основні наукові результати та висновки.

Недоліки та зауваження

1. У дисертації автор використовує сіль ферум(II) сульфат гептагідрат для синтезу залізовмісних сорбентів. Чому використано саме цей реактив, і чи можна його замінити на інший, наприклад ферум(III) хлорид гексагідрат.

2. В розділі 5 вивчено структурно-реологічні характеристики водних дисперсій композиційних сорбентів на основі органомонтморилоніту із нанесеним шаром нанодисперсного Fe⁰. З представлених даних не зрозуміло, чи проводились сорбційні експерименти, в яких композиційні силікатні сорбенти вносились у вигляді суспензії, а не як порошок.

3. У роботі вказано, що утилізація відпрацьованих зразків здійснюється по керамічній технології. Автору бажано було б привести результати фізико-хімічних досліджень з вторинного вимивання затриманих важких металів та радіонуклідів з термооброблених зразків відпрацьованих залізовмісних сорбентів.

4. Не проведено технологічного порівняння запропонованої технології з близькою сорбційно-відновлювальною технологією, заснованою на використанні металовмісних коагулянтів (гідроксидах алюмінію та заліза(II) або заліза(III)), оксидах заліза (магнетиту), яка є поширеною на даний час.

5. Не зрозуміло, яким чином видаляється відпрацьований сорбент із води під час її очищення.

6. Яка доза модифікованого сорбенту (в мг/дм³ води або мг/мг забруднень) використовується для вилучення неорганічних токсикантів, що є важливим для техніко-економічної оцінки запропонованої технології.

7. У розділах 3 та 4 наведено параметри вилучення із води окремих токсичних забруднень. Однак у реальній воді ці забруднення будуть знаходитись у суміші. Які усереднені параметри необхідні для вилучення такої суміші неорганічних токсикантів?

8. Яка величина рН води є оптимальною для сорбційного вилучення суміші забруднень. Чи потрібне додаткове регулювання цього параметру при його зміні у вихідній воді?

В той же час, наведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не принижують наукової новизни отриманих результатів.

За ознаками об'єкту та предмету дослідження, наукової та практичної новизни результатів дисертаційна робота відповідає паспорту наукової спеціальності 21.06.01 – Екологічна безпека, зокрема п.3 „...створення нових, екологічно безпечних технологічних процесів та устаткування, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля”.

Загальний висновок

В дисертаційній роботі Жданюк Наталії Василівні «Розробка сорбентів на основі модифікованих глин для захисту вод від неорганічних токсикантів», яку представлено на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, отримані суттєві нові наукові та практичні результати. Робота в цілому вирішує актуальну науково-прикладне завдання із використаннямодифікованих глинистих мінералів для сорбційного вилучення з водних середовищ іонів важких металів та радіонуклідів, що дозволяє підвищити екологічну безпеку підприємств гідрометалургійної переробки уранових руд та інших виробництв, знизити рівень небезпечного впливу неорганічних токсикантів наводні об'єкти, забезпечити додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичною цінністю, рівнем та обсягом проведених досліджень, глибиною вирішення науково-прикладного завдання дисертаційна робота «Розробка сорбентів на основі модифікованих глин для захисту вод від неорганічних токсикантів» відповідає вимогам підпунктам 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), що висуваються до кандидатської дисертації, а також паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека (технічні науки) та профілю спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті, а її автор Жданюк Наталія Василівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 - екологічна безпека.

Завідувач кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності
Національного університету водного господарства
та природокористування, професор,
доктор технічних наук зі спеціальності
«Екологічна безпека»

В.Л. Филипчук

Підпис д.т.н., професора Филипчука В.Л. засвідчую
Вчений секретар Національного університету
водного господарства та природокористування



В.І. Давидчук