

## ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

Миляник Оксани Вікторівни

### «ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНЕ АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ ВІД ІОНІВ КУПРУМУ ТА ХРОМУ»,

подану до захисту в спеціалізовану вчену раду К 35.052.22 на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

#### 1. Актуальність теми.

Зростання кількості забруднюючих речовин та їх інтенсивне поширення у навколишньому середовищі спонукає до розробки новітніх технологій та удосконалення вже існуючих методів очищення.

На даний час методи очистки стічних вод, які вміщають важкі метали, з підприємств кольорової металургії, електронної та радіотехнічної промисловості та інших об'єктів, де використовуються гальванічні процеси, не завжди забезпечують надійне їх знешкодження, внаслідок чого забруднюючі компоненти поступають у водні об'єкти навколишнього середовища. Купрум та хром належать до важких металів, які найчастіше застосовують у гальванічних процесах, тому можливість їх потрапляння із стічними водами у природні водойми є великою. Для очищення промислових стічних вод використовують різні методи і одним із них це фізико-хімічний, який включає адсорбційні процеси. Такий метод є найбільш простий, енергоефективний та доступний у зв'язку з наявністю на Закарпатті природніх покладів цеолітів, які можливо за рахунок високої адсорбційної здатності використовувати у якості сорбента. Тема «Екологічно bezпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому» здобувачки Миляник О. В., є надзвичайно важливою і актуальною, оскільки методи, що розроблені здобувачкою, підвищують екологічну безпеку природного середовища завдяки зменшенню поступлення токсичних іонів купруму, хрому та фосфатів у водні ресурси.

**2. Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій.** Основні наукові положення, сформульовані у дисертації, на основі завдань досліджень, вибором ефективних методів фізико-хімічних випробувань та отриманими результатами, що приведені у дисертації.

Достовірність отриманих результатів підтверджена ретельним аналізом стану досліджуваної наукової проблеми, комплексом сучасних методів фізико-хімічного аналізу та математичним обробленням експериментальних даних, теоретичним обґрунтуванням та практичним підтвердженням розробленої екологічно-безпечної технології очищення стічних вод від купруму та хрому.

Експериментальні дослідження проводились із застосуванням сучасних методів обробки та контролю. Для визначення вмісту іонів важких металів у досліджуваних зразках використовували універсальний високоточний енергодисперсний рентгенофлуоресцентний аналізатор «EXPERT 3L».

У загальних висновках викладено найважливіші наукові положення, які забезпечують розв'язання важливої екологічної проблеми. Запропонована здобувачем розробка адаптована до існуючих умов виробництва та не викликає жодного сумніву щодо практичного її використання. Тому експериментальні результати, наукові положення, висновки та рекомендації, зроблені автором, вважають достовірними та обґрунтованими.

**3.Наукова новизна одержаних результатів** ґрунтуються на аналізі та опрацюванні багато чисельних експериментальних досліджень сорбційного виділення іонів важких металів, яка в наступному:

- вперше встановлено значення статичної активності іонів купруму та хрому, які передбачають максимально можливе їх вилучення з стічних вод природним цеолітом.
- вперше одержано кінетичні коефіцієнти зовнішньо- та внутрішньодифузійного процесу адсорбції, які дозволяють встановити час досягнення заданого ступеня очищення стічної води.
- вперше встановлено, що сумісна сорбція купруму та хрому природним цеолітом забезпечує адсорбцію купруму з витісненням іонів хрому;

- вперше встановлено криві динаміки сорбції окремих компонентів та їх суміші на різних висотах адсорбенту, що дає змогу встановлення часу просоку іонів;
- вперше встановлено можливість хроматографічного розділення компонентів-забруднювачів за їх сумісного поглинання у нерухомому шарі адсорбенту внаслідок витіснення іонів хрому іонами купруму.
- дісталася подальший розвиток методика визначення статичних закономірностей для іонів купруму та іонів хрому, що знаходиться у стічній воді у катіонній та аніонній формах;

#### **4.Практичне значення.**

На основі проведених досліджень запропонована принципова технологічна схема хроматографічного очищення від іонів купруму та хрому, що дозволяє одночасно одержати окремі фракції концентрату, що містить іони купруму та хрому.

Для реальної апробації технології визначено кінетичні коефіцієнти, що дозволяють встановити оптимальні препарати для реалізації технічних рішень та випробувати технологію з використання відпрацьованого цеоліту для очищення стічних вод від фосфорних сполук.

Результати роботи передано для використання на ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра». Наукові результати дисертаційної роботи та практично впроваджено у навчальний процес лекційних та практичних курсів з дисципліни «Інженерна екологія» у розділи «Загальні закономірності сорбційних процесів», «Сорбційні процеси за участі твердої фази (адсорбція, іонний обмін), «Хімічні процеси очищення середовища» та дисципліни «Основи промислової екології», що викладаються кафедрою екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка». Результати дослідження рекомендується використовувати під час очищення стічних вод гальванічних виробництв, у металургії кольорових металів, для очищення стічних вод від фосфатів цеолітом після сорбції ним іонів купруму.

## **5. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.**

Основні результати досліджень у достатній мірі та кількості висвітлені у 20 наукових працях. До цього переліку включені: 1 колективна монографія, 12 статей у наукових фахових виданнях України, з них 5 у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз (Scopus та IndexCopernicus), 6 тез доповідей на науково-технічних конференціях та конгресах, 1 публікація в іншому виданні.

## **6. Аналіз основного змісту дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріал дисертації викладено на 135 сторінках машинописного тексту, містить 8 таблиць, 35 рисунків та 5 додатків. Бібліографія включає 158 літературних джерел.

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та задачі досліджень, висвітлено наукову новизну та завдання дисертаційного дослідження, практичне значення, результати апробації та публікації.

**У першому розділі** на основі аналізу літературних джерел, висвітлено глибину проблеми забруднення водного басейну іонами важких металів. Охарактеризовані найбільш поширені методи знешкодження забруднюючих речовин, в тому числі і важких металів. Увага концентрується на найбільш ефективних та економічних методах очищення, серед яких слід відзначити сорбційні методи. Для проведення сорбційного процесу як сорбуючий матеріал використовували природний цеоліт.

**У другому розділі** охарактеризовані об'єкти та методи дослідження. Подані основні характеристики сорбенту – природного цеоліту Сокирницького родовища та забруднюючих речовин – купруму та хрому. Описано методику проведення досліджень. Наведено схеми експериментальних установок та опис їх роботи.

**У третьому розділі** представлено результати експериментальних досліджень сорбційного процесу при одинарній та сумісній присутності іонів купруму та хрому у розчині. Наведено ізотерми сорбції  $Cu^{2+}$  у катіонній формі  $Cr_2O_7^{2-}$  в аніонній формі, а також ізотерми сумісної сорбції  $Cu^{2+}$  у катіонній

формі й  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у аніонній формі. Описано ізотерми Ленгмюра для купруму, а ізотерму для хрому можна віднести до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу. Проведено фракційний розподіл досліджуваної партії клиноптилоліту та визначено усереднений діаметр його зерен. Здійснено аналіз елементного складу з поверхні адсорбенту після контакту цеоліту з двокомпонентною системою. Встановлено, що за одинарної присутності іонів купруму та хрому у розчині, природний цеоліт проявляє високу селективність, що не можна сказати при їх сумісній присутності. Висока селективність одного компоненту відносно іншого зустрічається і для типових речовин.

**У четвертому розділі** дисертації описані та наведені результати кінетичних досліджень процесу сорбції системи купрум – цеоліт. З'ясовано, що механізм сорбції протікає в 2 областях: зовнішньодифузійній – транспорт компонентів до поверхні сорбенту та внутрішньодифузійній – переміщення іонів в об'ємі пор сорбенту. Згідно отриманих експериментальних даних визначено коефіцієнт масовіддачі, який незначно відрізняється від розрахункового на основі теорії локальної ізотропної турбулентності, що підтверджує достовірність результатів. Визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, що базується на основі експериментальних досліджень та їх математичному опису диференціальних рівнянь молекулярної дифузії з крайовими умовами.

**У п'ятому розділі** досліджено динаміку сорбції іонів купруму та хрому за їх одинарної та сумісної присутності у розчині на різних висотах шару адсорбенту та наведені їх вихідні криві. У дисертаційній роботі для опису динаміки процесу сорбції використовувалась модель Томаса для «короткого» шару сорбенту. Проведено дослідження динаміки адсорбції двокомпонентної системи і встановлено хроматографічне розділення іонів купруму та хрому у водному розчині. Купрум витісняє хром, який також підлягає адсорбції. Наглядність хроматографії видно з наведених рисунків та подано їх графічну інтерпретацію. Запропоновано принципову технологічну схему очищення стічних вод від іонів купруму та хрому. Наведено шляхи використання відпрацьованих сорбентів. Розглянуто метод послідовної адсорбції, де цеоліт

виконує роль і відпрацьованого матеріалу (І стадія) і як модифікований адсорбент (ІІ стадія).

**У висновках роботи** висвітлено основні наукові і практичні результати досліджень.

**Список використаної літератури** включає 158 найменувань, які відображають достатню кількість опрацьованих джерел як вітчизняних так і зарубіжних авторів, а у додатках містяться результати експериментальних даних, акт передачі результатів на підприємство та акт впровадження в навчальний процес.

**7. Оформлення дисертації та автореферату** за обсягом, стилем, мовою і структурою відповідає всім вимогам МОН України, а матеріали досліджень викладено логічно, чітко і лаконічно на основі відомих публікацій та автора, що стосуються теми дисертації. Їх кількість та науковий рівень повністю відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій.

**8. Зауваження і рекомендації щодо дисертаційної роботи:**

1. У авторефераті та дисертації не наведена кількість стічних вод в Україні чи регіоні, об'єкті, які забруднені купрумом та хромом, а також вміст цих забруднень, що зменшує можливість встановити ступінь очищення (екологічність) проведених досліджень.
2. В 2-му розділі дисертації приведено характеристику цеолітів за типом та за фракційним складом, однак при описі цеоліта варто вказати розміри пор (вікон), так як вони в першу чергу впливають на сорбційні властивості адсорбента, що пояснило б вибір клиноптилоліту.
3. У висновку п. 5 розділу1 авторка дисертації стверджує , що «відсутні дослідження механізму, кінетики та динаміки адсорбції важких металів на природних сорбентах», однак в огляді описано методи очищення і процеси сорбції металів з посиланням на публікації авторів -- п.107 від Си , п.117 сорбція Pb та інші)
4. Висновки у розділах об'ємні (1, 2р.-5пунктів, 5р.- 7пунктів), у р.5 пункт 6 завершується не зрозумілою фразою «та показано можливості їх господарювання, а кінцеві занадто узагальненні без конкретних результатів.

5. Текст автореферату вміщає загальновідомі формули: 1 –ша (стр.5), 4-та (стр.9) та 5, 6, 10 ( стр.10-11 ).

6. У дисертації не наведено екологічної чи економічної ефективності розробленої технології з очищення стічних вод від купруму, хрому або порівняльної таблиці з ефективності клиноптилоліту в порівнянні з іншими сорбентами.

7. Дисертація (Д) і авторереферат (А) мають деякі стилістичні і орфографічні помилки: Д. стр.45 «...модифікатора, яким служили....», А. стр.15 «Коли у адсорбері закінчується десорбція.... )та інші.

Наведені вище зауваження, щодо дисертаційної роботи Миляник О.В., є незначними і не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної праці.

#### **9. Загальний висновок по дисертаційній роботі.**

Дисертаційна робота є завершеною науково-дослідною працею прикладного характеру, що розглядає “Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому”, відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України п. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження 24 липня 2013 р. № 567. Дисерантка заслуговує присудження наукового ступеня кандидат технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор,

професор кафедри хімії

Івано-Франківського Національного  
технічного університету нафти і газу



— Челядин Л.І

Підпис д.т.н., професора Челядина Л.І. засвідчує:



Челядин  
Л.І.  
24.05.18

Національний технічний університет  
нафти і газу  
Івано-Франківськ  
Україна  
заснований 1920 року