

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Іванченко Анни Володимирівни «Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив», що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

### **I. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки.**

Хімічна промисловість значною мірою визначає економіку України і для її ефективної роботи потрібно розширення сировинної бази. В промислових регіонах України щорічно накопичується велика кількість N,P,K,Ca-вмісних відходів: рідкі відходи технологій карбаміду та амоній сульфату; осаді стічних вод; відходи харчові побутові; тваринницького комплексу, рослинного походження, які є цінною сировиною для одержання біомінеральних добрив. Мінеральні елементи живлення біомінеральних добрив мають коефіцієнт використання більше 90% за рахунок утворення комплексів, які зменшують рухливість N і K в ґрунті, а P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> переводять у форму, що легко засвоюється рослинами. Все це дозволяє знизити дози внесення цих добрив порівняно з мінеральними.

В науково-технічній літературі відсутні однозначні уявлення про фізико-хімічні закономірності стадій: концентрування розчинів; мікробіологічної активації; диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Потребує наукового вирішення питання утилізації «парникових газів» – CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, які утворюються при біохімічній деструкції відходів. Важливим є пошук екологічно орієнтованих хімічних технологій з

використанням методів «зеленої хімії» для впровадження світових стандартів якості навколишнього середовища.

Створення фізико-хімічних основ технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біохімічних реакторах з отриманням біомінеральних добрив і утилізацією «парникових газів» – CH<sub>4</sub> та CO<sub>2</sub> є важливою науково-технічною проблемою України. Тому поява дисертаційної роботи Іванченко А.В. «Науково-технологічні засади переробки N, P, K, Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив» дуже актуально та своєчасно.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетних робіт за Грантами Президента України «Проект ефективної технології очистки міських стічних вод з високим вмістом фосфатів до європейських норм з одержанням органо-мінеральних фосфорних добрив» (№ ДР 0113u 005981), «Розробка наукових основ ефективної енергозберігаючої технології очистки стічних вод коксохімічної та азотної промисловості» (№ ДР 0116u 007284) та науково-дослідних робіт «Ресурсозберігаюча технологія реагентної доочистки міських стічних вод» (№ ДР 0110u 002308), «Енерготехнологічні аспекти у виробництві добрив» (№ ДР 0114u 006553), «Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» (№ ДР 0116u 005937).

Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, списку використаної літератури та додатків. Повний обсяг дисертації становить 374 сторінки друкованого тексту, основного тексту - 278, містить 102 рисунків, 73 таблиці, 347 найменування використаних джерел і 15 додатків на 57 сторінках.

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.**

Основні положення та висновки дисертаційної роботи є в достатній мірі аргументованими як з позицій сучасної теоретичної хімії та хімічної

технології, так і узгодженості отриманих експериментальних даних і закономірностей. Про достовірність наукових положень свідчить також великий обсяг експериментальних даних, який було отримано при проведенні комплексу різноманітних досліджень на складних в технічному плані установках різних масштабів і потужностей – як лабораторних дослідно-промислових так і при впровадженні у промисловості. Експериментальна частина роботи виконана дисертантом коректно, у відповідності до сучасних методів досліджень та оброблення отриманих даних з використанням методів математичного моделювання та математичної статистики з використанням пакетів комп'ютерних програм MS Excel, MathCad.

Будова і склад розроблених біомінеральних добрив, дослідження всіх стадій їх технологій, висновки про механізм та кінетику процесів підтверджені комплексом сучасних фізико-хімічних методів аналізу та дослідження – спектрофотометрія, фотоколориметрія, оптична мікроскопія, диференційно-термічний аналіз, газовий аналіз продуктів хімічних реакцій.

Отримані дослідні зразки біомінеральних добрив та кальцинованої соди з високими фізико-хімічними властивостями, які пройшли успішні випробування, є переконливим доказом обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків і рекомендації дисертації.

### **3. Наукова новизна досліджень та одержаних результатів.**

Всі дослідження здійснені Іванченко А.В. з вибору методів та апаратури для теоретичного обґрунтування і експериментального підтвердження наукових основ комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; виявлення фізико-хімічних закономірностей стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції з одержанням низки поліваріантних біомінеральних добрив; встановлення механізму біохімічного вилучення фосфатів із міських рідких відходів аноксидною дефосфатацією та магнітно активованим активним мулом; визначення механізму біохімічної деструкції гетерогенних систем «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки» та створення математичних моделей процесів; виявлення кінетичних закономірностей отримання кальцинованої соди взаємодією натрій гідроксиду з карбон(IV) оксиду, як супровідного продукту; встановлення механізму біохімічного окиснення Нітрогену амонійного рідких відходів карбаміду та фенолів у N-вмісних відходах амоній сульфату –

проведені вперше, відповідають критерію новизни, обґрунтованості і експериментально підтверджені.

Новизна отриманих результатів не викликає сумнівів тому, що використовувалися сучасні методи експериментальної техніки і фізико-хімічного аналізу, кінетичного і математичного моделювання з використанням пакетів прикладних програм ЕОМ.

Особливо цікаві теоретичні та експериментальні дослідження біохімічної деструкції гетерогенних систем «субстрат-рідина», «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки». Визначені технологічні параметри; встановлено вплив температури в інтервалі 293–326 К; часу деструкції 4–16 діб; отримано швидкість процесу, порядок реакції мікробіологічного окиснення, коефіцієнти масовіддачі; створено математичну модель процесу, яка дозволяє розрахувати біохімічний реактор для одержання біомінеральних добрив.

Заслужує на увагу дослідження закономірностей гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу, ущільненого  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{FeCl}_3$  активного мулу, фосфоровмісних сполук в суміші з мікробіологічною активною добавкою. Визначено залежності розміру часток сировини від інтенсивності диспергування та частоти обертання ротора; показано вплив розміру часток сировини на швидкість деструкції відходів і утворення  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ .

Безумовною заслугою є дослідження пов'язані з одержанням фосфоровмісних компонентів біомінеральних добрив із міських рідких відходів шляхом аноксидної дефосфатизації активного мулу із використанням суміші  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ , шламу виробництва кальцієвої селітри та адсорбенту на основі соняшникового лушпиння ( $S = 75,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) з одержанням сполук  $\text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ .

Водночас в роботі визначено якість біогазу в залежності від початкової сировини в процесі біохімічної деструкції. Встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду, його взаємодія з натрій гідроксидом та отримання кальцієваної соди від тривалості біохімічної переробки відходів. Отримані технологічні параметри з поглинанням  $\text{CO}_2$  на 98–99 %.

Встановлені кінетичні закономірності біохімічного окиснення Нітрогену амонійного; зневоднення осадів стічних вод виробництва карбаміду;

адсорбційного та реагентно-флотаційного вилучення смолистих речовин та біохімічного окислення фенолів з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату до норм ГДК.

Дисертанткою створено нові методи розрахунку реактора одержання біомінеральних добрив і смоловідстійника для проведення адсорбції смолистих речовин бентонітом.

#### **4. Теоретичне значення результатів дослідження.**

В дисертації створені теоретичні основи комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлені фізико-хімічні закономірності концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції. Розвинені закономірності аноксидної дефосфатизації активного мулу із міських рідких відходів.

Визначено механізм біохімічних реакцій в гетерогенних системах «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки», створено математичну модель для розрахунку реакційного об'єму. Встановлено кінетичні закономірності адсорбційного вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів і виявлено закономірності взаємодії натрій гідроксиду з карбон(IV) оксидом, як супровідного продукту біохімічної деструкції відходів.

#### **5. Практичне значення результатів досліджень.**

Результати теоретичних і експериментальних досліджень дозволили дисертанту.

1. Розробити технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержати низку поліваріантних біомінеральних добрив з мікроелементами:

1) марка А: N – 7,2; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 8,27; K<sub>2</sub>O – 19,02; CaO – 18,76;

2) марка Б: N – 6,7; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 9,36; K<sub>2</sub>O – 14,27; CaO – 13,34;

3) марка В: N – 3,8; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4,27; K<sub>2</sub>O – 4,11; CaO – 14,53;

4) марка Г: N – 3,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4,09; K<sub>2</sub>O – 11,31; CaO – 12,82.

2. В умовах Єрастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН України провести успішні випробування створених складів біомінеральних добрив для вирощування зернових і зернобобових культур. Встановлено підвищення врожайності ячменю ярого сорту Сталкер на 0,15 – 0,41 т/га, гороху сорту Царевич – на 0,05 – 0,29 т/га. Напрацьовані дослідні партії рідких

біомінеральних добрив.

3. Створити технології очищення рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату, які пройшли випробування в умовах хімічних підприємств ПАТ «ДніпроАзот» та ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське). Довести зниження витрат енергії на процес очищення відходів на 18–25 %.

4. Розробити бітумомінеральні композиції на основі осадів адсорбційної переробки відходів амоній сульфату.

5. Розробити нову систему аерації діючих очисних споруд виробництва карбаміду, яка включає склопластикові аератори у дрібнобульбашковому режимі та нові енергозберігаючі конструкції промислових аеротенків двокоридорного та трикоридорного типу.

Економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N, P, K, Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В, Г, кальцинованої соди, енергозощадження відвернутого екологічного збитку від попадання у навколишнє середовище осадів стічних вод та зменшення викидів «парникових газів» –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  становить 1,5–7,3 млн.грн./рік в залежності від початкової сировини. Технічна новизна експериментальних досліджень підтверджена 14 патентами України.

#### **6. Повнота викладу результатів роботи в наукових працях.**

Основні результати дисертаційної роботи Іванченко А.В. повністю розкрито в авторефераті та опубліковано у 90 друкованих працях, в тому числі: 1 монографія у співавторстві, 27 статей у наукових фахових виданнях (1 – у закордонних виданнях, 14 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз; 14 патентів України). Обговорено на 46 міжнародних науково-технічних конференціях, надруковано 46 тез; 1 стаття у інших наукових виданнях.

#### **7. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.**

1. У літературному огляді зроблено неповний аналіз фізико-хімічних характеристик та технологій біомінеральних добрив, конструкцій біохімічних реакторів у світовій практиці, тому технологічні висновки не повні.

2. В методиці експериментальних досліджень не наведено похибку вимірювань, її розрахунок тому що концентрації початкових реагентів

визначались в дуже вузьких інтервалах 25–50 мг/дм<sup>3</sup>.

3. Не зрозуміло чому, для інтенсифікації перетворень не використовувалось перемішування реагентів, особливо це важливо для біохімічної деструкції.

4. Не наведено хімізм перетворення фосфоровмісної сировини  $\text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , рослинних відходів, активного мулу у біохімічному реакторі, в які хімічні продукти вони перетворюються, яка ступінь перетворення?

5. Виконане в роботі математичне моделювання процесів біохімічного окиснення не містить хімізм реакційного середовища, тому моделі спрощені.

6. Не зрозуміло чому дослідження гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів були закінчені на рівні розміру часток 5–15 мкм, а не переведені в наночастки, тим більш, що центробіжні диспергатори це можуть робити.

7. Дуже цікава ідея отримання кальцинованої соди із «парникового газу»  $\text{CO}_2$ , проміжного газу отримання біомінеральних добрив не знайшла технологічної перевірки. Це дуже важливо для України – відсутнє виробництво. Тому бажаю подальших успіхів.

8. У процесах нітрифікації при розгляді N-вмісних відходів карбаміду та амоній сульфату потрібно розглядати стадію утворення нітроген(I)оксиду.

9. В дисертації мало приділено уваги екологічним питанням технології біомінеральних добрив та промислової санітарії. Відсутні порівняльні характеристики мікробіологічної безпеки отриманих добрив.

10. В дисертації, в основному тексті, наведені типові розрахунки гідродинамічних критеріїв, порядку реакції тощо, які б потрібно було навести в додатках.

Вказані недоліки не зменшують теоретичної та практичної цінності дисертаційної роботи і є побажанням роботи на майбутнє. В цілому дисертація є завершеною роботою. Дозволяє вирішити загально державну науково-технічну проблему України комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів в біомінеральні добрива та кальциновану соду.

Оформлення дисертації і автореферату відповідає вимогам згідно наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р.

### 8. Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.

Вважаю, що з дисертаційною роботою Іванченко А.В. слід ознайомити університети та науково-дослідні установи України, що мають відношення до технології неорганічних речовин, технологій утилізації рідких та твердих відходів, технологій отримання біомінеральних добрив і кальцинованої соди, організації, які займаються охороною навколишнього середовища.

Також рекомендувати для використання в навчальному процесі при викладанні розділів дисциплін пов'язаних з рідкими комплексними добривами.

### 9. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.

Дисертаційна робота Іванченко Анни Володимирівни «Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив» узгоджується з паспортом спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин, є завершеним науковим дослідженням, відзначається актуальністю, новизною та достовірністю отриманих результатів, теоретичною вагомістю і практичним значенням, виконана на високому рівні і відповідає вимогам до докторських дисертацій, зокрема п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор Іванченко А.В. заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент  
Професор кафедри хімічної  
технології неорганічних речовин  
каталізу та екології НТУ «ХП»  
д.т.н., професор

Анатолій САВЕНКОВ



Підпис професора д.т.н. А.С. Савенкова засвідчую

Вчений секретар НТУ «ХП»

Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ



*Згідно карієвої до спеціальності*

*Д 08.072.02 02.06.2019*

*Вчений секретар*

*Мок*

*Макаренко Н.П.*