

ВІДГУК

офіційного опонента Суворіна Олександра Вікторовича на дисертаційну роботу **Іванченко Анни Володимирівни** «**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ І ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ**», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

1. **АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** Інтенсивне впровадження світових стандартів якості навколишнього середовища, розвиток хімічної промисловості потребують розширення сировинної бази для одержання традиційних та нових видів хімічної продукції, зокрема біомінеральних добрив, а також ефективної переробки рідких та твердих відходів, що утворюються у технологічних процесах виробництва класичних мінеральних речовин. Відомо, що виробництво хімічної продукції та продуктів харчування супроводжується утворенням великої кількості N,P,K,Ca-вмісних відходів, зокрема, осадів стічних вод, відходів рослинного походження, побутових та харчових, які можуть бути використані як сировина для одержання нових видів продукції, зокрема біомінеральних добрив. У технологічному процесі одержання біомінеральних добрив, мінеральні елементи живлення здебільшого утворюють з гуміновими сполуками комплекси, що дозволяє утримувати Нітроген і Калій в обмінному стані та зменшує їхню рухливість. Виробництво біомінеральних добрив за відомими технологіями з відходів хімічної, харчової промисловості та тваринного комплексу є, як правило, енергоємним, а одержані добрива мають вузьку область застосування через неоднорідність якісного складу.

Розробка технологій біохімічної переробки відходів для одержання біомінеральних добрив з широкою областю застосування з одночасним вирішенням екологічних проблем виробництва хімічної продукції, продуктів харчування та тваринного комплексу є перспективним напрямом досліджень. Виходячи з цього, результати досліджень спрямовані на вирішення проблеми

створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив, що представлені в дисертаційній роботі Іванченко А.В., є актуальними. Актуальність дисертації підтверджується також виконанням 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 0113u005981), «Розробка наукових основ ефективної енергозберігаючої технології очистки стічних вод коксохімічної та азотної промисловості» (№ ДР 0116u007284, а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень та Дніпропетровської обласної державної адміністрації

2. **СТУПІНЬ ОБГРУНТОВАНOSTІ НАУКОВИХ ПОЛОЖЕНЬ, ВИСНОВКІВ І РЕКОМЕНДАЦІЙ.** Автором дисертації запропонована послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень, яка дозволила виявити та обґрунтувати можливість одержання біомінеральних добрив з N,P,K,Ca-вмісних відходів, ефективної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату.

Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням сучасних методів та експериментальної техніки для проведення фізико-хімічного аналізу.

Дисертація Іванченко А.В. за темою «Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив» складається із вступу, 6 розділів, списку використаної літератури (347 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації налічує 374 сторінки друкованого тексту, у тому числі основного тексту – 278, містить 102 рисунки, 73 таблиці і 15 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів,

висвітлений особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію наукових результатів, публікації та структуру дисертації.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної інформації щодо відомих технологій одержання біомінеральних добрив з вторинної сировини. Проведений їх аналіз, виявлені їх переваги та недоліки. Зроблено відповідні висновки та визначено напрямки наукових досліджень.

У другому розділі висвітлено методики експериментальних досліджень, описано лабораторні установки та матеріали, які використано у дисертаційній роботі. Визначено вміст поживних речовин та мікроелементів у N,P,K,Ca-вмісній сировині, встановлено якісні характеристики відходів.

У третьому розділі представлено результати дослідження процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних органо-мінеральних відходів природного та техногенного походження Дніпровського промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив. Виявлена низка фізико-хімічних та технічних характеристик відходів, зокрема продуктів утилізації побутових рідких відходів та шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, які дозволяють їх використовувати як сировину для виробництва органо-мінеральних добрив. Наведено результати досліджень щодо визначення основних технологічних параметрів процесів підготовки сировини для її подальшого використання. Зокрема для одержання фосфоровмісного компоненту добрив у вигляді осадів FePO_4 та AlPO_4 , встановлено закономірності коагуляції сполук Фосфору із міських рідких відходів сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, оптимізовані склад та доза суміші, інтервали температур, типи адсорбентів та тривалість процесів. На підставі проведених досліджень метод аноксидної дефосфатизації активного мулу з наступною магнітною активацією рекомендовано використовувати на практиці. Встановлений вплив складу перероблюваних відходів, умов їх диспергування та гомогенізації, кількості циклів гідродинамічної обробки та додавання мікробіологічно активної добавки на тривалість їх перебування у біореакторі та вихід біогазу. На підставі отриманих експериментальних даних запропонована кінетична модель для розрахунку швидкості утворення

біогазу, яка враховує концентрацію субстрату, концентрацію поживних речовин, що засвоюються субстратом, максимально можливі відносні швидкості відповідно приросту і відмирання субстрату, коефіцієнт засвоєння сировини, швидкість надходження сировини, а також швидкість перетворення поживних речовин у біогаз і біодобриво.

Наведений хімічний склад біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г, одержаних з відходів та їх порівняння з діючим стандартом ДСТУ 7369:2013. На підставі експериментальних досліджень обґрунтований технологічний режим очищення отриманого біогазу від двооксиду Карбону.

Четвертий розділ присвячений дослідженню процесів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату. Показником якості очищених рідких відходів є концентрація Нітрогену амонійного. Проведеними лабораторними дослідженнями та промисловими випробуваннями встановлений оптимальний час нітрифікації в залежності від питомих витрат повітря, що дозволило в умовах очисних споруд виробництва карбаміду рекомендувати скоротити інтенсивність подачі повітря приблизно на 25%, а на очисних спорудах виробництва амоній сульфату запропоновано знизити витрати повітря в аеротенки на 18–47% в залежності від початкового вмісту фенолів. Для процесу окиснення Нітрогену амонійного розраховані константи швидкості хімічної реакції та обчислена уявна енергія активації, що дозволило запропонувати модель ідеального змішування для описання процесу нітрифікації.

Експериментально обґрунтований технологічний режим утилізації рідких N-вмісних відходів виробництва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, основними забруднюючими агентами яких є смолисті речовини та феноли. Виявлені закономірності застосування коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ в поєднанні з флокулянтами різних типів, натрієвим і кальцієвим бентонітами, активованим вугіллям та торфом для збільшення ступеню вилучення смолистих речовин до нормативних значень. Представлені фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після

адсорбційної переробки відходів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та фосфогіпсу і деякі з них запропоновано до промислового застосування.

У п'ятому розділі представлені результати практичного впровадження виконаних в дисертації теоретичних і експериментальних досліджень, запропоновані конструкції енергозберігаючих реакторів для біохімічної переробки відходів. Розроблено технологічну схему переробки N,P,K,Са-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив. Особливістю технології є можливість одночасного одержання разом із біомінеральними добривами кальцинованої соди, яка має великий попит на ринку товарів. Технологію рекомендовано до впровадження на міських спорудах переробки відходів та фермерських господарствах, що сприятиме скороченню тривалості роботи установок з одержання біомінеральних добрив біохімічним методом.

Наведений опис запропонованої технологічної схеми переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду, яка включає стадії вакуумування, нітри-денітрифікації, коагуляції, що дозволяє довести вміст сполук Нітрогену менше за $0,7 \text{ мг/дм}^3$ та зважених речовин не більше $8,3 \text{ мг/дм}^3$. Технологія пройшла позитивне випробування на хімічному підприємстві ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Кам'янське).

Згідно представленим даним, розроблена технологія дозволяє досягти ступеню вилучення смолистих речовин та фенолів з рідких N-вмісних відходів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до рівнів світових стандартів за рахунок використання ефективних адсорбентів та карбаміду як добавки, що прискорює біоокислення $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в аеротенку. За необхідністю для підвищення ефективності вилучення смолистих речовин рекомендовано використовувати комбінацію реагентів алюміній гідроксохлориду та ферум(II) сульфату в поєднанні з аніонним флокулянт. За результатами промислових випробувань на ПАТ «СВРАЗ Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське) запропоновано 4 варіанти технологічних рішень по ефективному вилученню смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в залежності від їх початкової концентрації. Застосування методу адсорбції чи комбінованої

реагентної флотації дозволило довести вміст смолистих речовин до рівнів ГДК (менше 25 мг/дм³).

Шостий розділ представленої роботи присвячений виробничо-польовим випробуванням одержаних біомінеральних добрив в умовах Ерастівської дослідної станції ДУ Інститут зернових культур НААН України. Внесення біомінеральних добрив здійснювалось під передпосівну культивуацію перед сівбою ячменю ярого та гороху, з наступною заробкою їх у посівний шар ґрунту. Показано, що використання в технології вирощування ячменю та гороху біомінеральних добрив усіх запропонованих марок позитивно вплинуло на формування елементів структури врожайності. Зафіксоване зростання врожайності становить для ячменю – від 1,06 до 1,16 разів, для гороху – від 1,02 до 1,12 разів. На підставі проведених випробувань біомінеральні добрива всіх розроблених марок рекомендовано для вирощування ранніх зернових та зерновобобових культур.

Проведеними техніко-економічними розрахунками показано, що економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив в залежності від марок становитиме 1,5–7,3 млн. грн/рік. Економічна ефективність енергозберігаючих технологій переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складе 0,54 млн. грн/рік, амоній сульфату – 0,45 млн.грн/рік.

3. НАУКОВА НОВИЗНА результатів, які викладені в дисертації Іванченко А.В., полягає в установленні закономірностей гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу; визначенні механізму біохімічної переробки гетерогенних систем «субстрат-рідина», «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки»; встановленні кінетичних закономірностей реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату; виявленні впливу технологічних параметрів на ефективність вилучення кам'яновугільних смол і масел та встановленні механізму біохімічної переробки рідких N-вмісних

відходів; теоретичному обґрунтуванні та експериментальному підтвердженні наукових основ комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів.

4. ПОВНОТА ВИКЛАДУ ОСНОВНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ В ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЯХ.

Наукова і практична значимість роботи підтверджена численними публікаціями, патентами і актами про випробування технологій. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 90 наукових праць, у тому числі: 1 монографія у співавторстві; 27 статей у наукових фахових виданнях (з яких 14 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 5 статей опубліковано одноосібно); 1 – у науковому періодичному виданні іноземної держави; 14 патентів України; 46 тез та текстів доповіді на міжнародних і вітчизняних конференціях; 1 стаття в інших наукових виданнях.

Вважаю, що кількість публікацій цілком відповідає вимогам МОН України до докторських дисертацій. Результати роботи доповідались на численних наукових конференціях, конгресах, симпозіумах.

Основні положення дисертації повністю відповідають змісту автореферату.

5. ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.

На підставі одержаної інформації Іванченко А.В. створені науково-технологічні засади комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив, що забезпечує зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів – CH_4 та CO_2 , розроблена технологія та оптимізовані технологічні параметри переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням поліваріантних біомінеральних добрив з мікроелементами, які пройшли успішні випробування в умовах підприємств агропромислового комплексу.

7. ЗНАЧУЩІСТЬ ВИСНОВКІВ ДЛЯ НАУКИ І ПРАКТИКИ.

Аналізуючи результати досліджень, вважаю, що автор зробила внесок в теорію та практику процесів переробки відходів промислового регіону, одержання біомінеральних добрив та кальцинованої соди з вторинної

сировини, вилучення парникових газів, очищення промислових стічних вод виробництва азотних добрив від техногенних поллютантів.

8. ЗАУВАЖЕННЯ. Щодо зауважень до дисертації, за якими хотілося б отримати відповіді здобувача, відмічаю наступне:

1. Вважаю, що світлина лабораторної установки на рис. 2.3 – зайва, оскільки не несе будь-якої технічної інформації.

2. Замість схеми лабораторної установки переробки рідких N-вмісних відходів методом реагентної флотації доцільно було б представити креслення або схему реактора або флотатора.

3. Схеми лабораторних установок на рис. 2.6 та 2.7 занадто прості, тому схеми можна було б описати словами, а рисунки видалити.

4. З даних рисунку 3.9 слідує, що, за однакових інших умов, збільшення дози адсорбенту в досліджуваному інтервалі приводить до зменшення концентрації виділених фосфатів, а пояснення по тексту цьому суперечать.

5. Даних з рисунків 3.12 та 3.13 й пояснень до них не достатньо для розуміння процесів перетворень нітратів та фосфатів, які протікають практично одночасно в досліджуваних умовах.

6. На рис. 3.15 – 3.17 представлені дані фактичних вимірювань залишкового вмісту фосфатів у рідких відходах при додаванні різних речовин (сумішей), однак пояснення цих явищ за текстом відсутні, що ускладнює тлумачення отриманих результатів. Теж саме стосується інформації, представленої на рис. 4.1 – 4.3 та пояснень до них.

7. В підрозділі 3.3 доцільно було б привести дані, щодо впливу вмісту сульфатів в перероблюваних відходах на швидкість утворення та вихід біогазу. Це дозволило б зробити більш обґрунтовані висновки щодо рисунків, наприклад, 3.21, 3.26 та 3.30.

8. Зауваження щодо вживаної термінології: за текстом представленої роботи дисертант посилається на розроблені математичні моделі процесів, які насправді є лише кінетичними моделями. Математична модель обов'язково вміщує, щонайменш, рівняння матеріального балансу по кожній

речовині, кінетичні рівняння та рівняння теплового балансу, які вирішуються одночасно.

9. На рис. 4.27 представлена залежність вмісту «забруднюючого агенту» відходів.... від часу адсорбції. За поясненнями даних рисунку «забруднюючий агент» – це фенол, амоніак та роданіди. На початку адсорбції на графіку відбивається початкова концентрація цих компонентів у відходах, однак ці величини не співпадають з характеристикою відходів, які переробляються (таблиця 1.16). Чим це можна пояснити?

10. Відповідно до даних, наведених в таблицях 4.15 та 4.16, мінімально необхідний час перебування рідких відходів виробництва амоній сульфату для зниження вмісту фенолів до рівня, близького до значень ГДК, повинен становити не менше 48 годин. Для існуючих на виробництві об'ємних швидкостях подачі води на очищення, які габаритні розміри повинен мати аеротенк при безперервному режимі роботи? До того ж в розділі 5.4 вказано, що час перебування води в коридорі аеротенку складає 45 – 70 хвилин, а цього часу перебування зовсім не вистачить для досягнення рекомендованої залишкової концентрації фенолу.

11. Рисунок 4.31 зайвий, оскільки не несе ніякої наукової, або технічної інформації.

12. При описанні принципу роботи аеротенку, який зображений на рис. 5.6, вказано, що «промислові рідкі відходи....., в якому вони зрошуються стиснутим повітрям. Якщо ця фраза не помилкова, то вона потребує додаткових пояснень.

13. В розділі 5 необхідно було чітко прописати рекомендовані Вами технологічні режими процесів.

ВИСНОВОК.

Вказані недоліки не знижують цінність дисертаційної роботи Іванченко А.В. і можуть розглядатися як уточнюючі та як напрямок робіт на майбутнє. Представлена робота багатогранна, достатньо складна в експериментальному відношенні і потребує високої кваліфікації дослідника. Цю роботу можна вважати закінченою.

Основні результати роботи достатньо висвітлені у науково-технічних працях. Вміст автореферату відображає основні положення дисертації.

В цілому, дисертаційна робота Іванченко Анни Володимирівни «Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив» відповідає паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. За актуальністю, теоретичним та практичним значенням, рівню вирішення поставлених задач дисертація повністю відповідає п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» (затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567) та вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор – Іванченко Анна Володимирівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімічної інженерії
та екології Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля


Суворін О.В.

Особистий підпис доктора технічних наук, професора Суворіна О.В.
засвідчую

Вчений секретар Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля,
кандидат технічних наук, доцент


Бойко Г.О.



Вручене наріччю
до секретаря Д.О. 07.8.02
01.06.2020р.

Вчений секретар М.В. Макаренко Н.П.