

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

Актуальність теми дисертаційної роботи. Інтенсивний розвиток сільського господарства, зокрема рільництва, не можливий без застосування біомінеральних добрив, що містять такі головні біогенні елементи, як азот, фосфор та калій. Традиційні технологічні процеси виробництва таких добрив ґрунтуються на переробленні природної сировини – фосфоритів та калійних руд, а також використання синтетичної сировини – аміаку та нітратної кислоти. Ці технологічні процеси здебільшого є високо енергоємними, потребують використання значних обсягів природного газу. Все це призводить до істотного здорожчання мінеральних добрив, що впливає на собівартість кінцевої сільськогосподарської продукції. Водночас внаслідок перебігу різноманітних технологічних та природних процесів (осади стічних вод, відходи тваринницьких комплексів, відходи рослинного походження, харчових продуктів тощо) утворюються та накопичуються чималі обсяги відходів, що містять такі біогенні елементи, як азот, фосфор, калій, кальцій. Отже, ці відходи можуть слугувати нетрадиційною сировиною для одержання N,P,K,Ca-вмісних біомінеральних добрив.

У світовій практиці відоме використання низки процесів виробництва біомінеральних добрив на основі вказаних вище відходів. Однак ці технології вельми енергоємні, мають низьку економічну ефективність, а отримані продукти мають обмежене застосування через нерівномірність хімічного складу. Водночас роботи, спрямовані на отримання зазначених добрив входять до національних програм багатьох країн Європейського Союзу, що свідчить про перспективність таких робіт.

Використання відходів виробництва карбаміду, амонію сульфату, очисних

споруд тощо одночасно із отриманням біомінеральних добрив дає змогу істотно зменшити техногенне навантаження на довкілля за рахунок зменшення обсягів викидів. Тому обидва аспекти, що чітко простежуються в дисертаційній роботі Іванченко А.В., зумовлюють актуальність досліджень.

Тематика дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології неорганічних речовин, а наукові дослідження, що склали предмет дисертаційної роботи, виконувались в рамках держбюджетних робіт («Проект ефективної технології очистки міських стічних вод з високим вмістом фосфатів до європейських норм з одержанням органо-мінеральних фосфорних добрив» ДР №0113u005981 та «Розробка наукових основ ефективної енергозберігаючої технології очистки стічних вод коксохімічної та азотної промисловості» ДР №0116u007284), а також тематичних робіт («Ресурсозберігаюча технологія реагентної доочистки міських стічних вод» ДР №0110u002308, «Енерготехнологічні аспекти у виробництвах добрив» ДР №0114u006553 та «Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» ДР №0116u005937), які виконувались відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри, а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень та Дніпропетровської обласної держадміністрації (проекти «Дослідження та розробка ефективних заходів очистки стічних вод хімічних підприємств м. Дніпродзержинська» (2013 р.); «Розробка наукових основ енергозберігаючої технології отримання біогазу та органо-мінеральних добрив з осадів міських стічних вод» (2014 р.) та «Інтенсифікація технології переробки відходів у рідкі біомінеральні добрива» (2018 р.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології біомінеральних добрив, які в сукупності вирішують важливу наукову і прикладну проблему, зокрема розроблення наукових і технологічних засад одержання біомінеральних добрив внаслідок перероблення рідких і твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів.

Робота Іванченко А.В. базується на всебічному, ґрунтовному аналізі обсягів та характеристик N,P,K,Ca-вмісних відходів різних галузей промисловості (коксохімічної, азотної, комунальних підприємств тощо). Застосування сучасних хімічних і фізико-хімічних (інструментальних) методів аналізу, виконані системні експериментальні дослідження, узагальнення експериментальних досліджень дало змогу дисертанту одержати важливі наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, сформулювати обґрунтовані висновки та рекомендації.

Авторами на підставі складу різноманітних відходів запропоновано використовувати відходи у такому їх компонуванні, що дало змогу отримати біомінеральні добрива з необхідним набором та вмістом біогенних елементів, які відповідають показникам, а то й перевищують їх, наведеним у чинних нормативних документах.

Новизна роботи підтверджується 14-ма патентами України.

Отримані в дисертаційній роботі результати та висновки підтверджуються достатньою кількістю статистичного матеріалу, його коректною обробкою. Крім того, обґрунтованість та достовірність результатів забезпечуються застосуванням чинних методик та стандартів з використанням сучасних методів досліджень, а також низкою випробувань розроблених технології у промислових умовах, зокрема на ПАТ «ДНПРОАЗОТ», ПАТ «Дніпровський КХЗ», фермерському господарстві «АгроРос».

Наукова новизна. Автором вперше теоретично обґрунтовано засади комплексного перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлено фізико-хімічні закономірності стадій концентрування рідких відходів, їх мікробіологічної активації, диспергування та біохімічної деструкції з отриманням поліваріантних біомінеральних добрив; розвинуто уявлення та закономірності одержання фосфорвмісного компоненту добрив з активного мулу шляхом здійснення аноксидної дефосфатації, з подальшим обробленням шламом кальцієвої селітри, природними сорбентами різного походження; встановлено механізм біогенного вилучення фосфатів з рідких відходів активованим мулом; виявлено закономірності гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів

різного походження; встановлено механізм біохімічного перероблення гетерогенних систем субстрат-рідина», «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки» деструкції; встановлено константи швидкості, порядок реакції мікробіологічного окиснення, коефіцієнти масовіддачі; створено математичну модель процесу та обґрунтовано метод розрахунку реактору біомінерального добрива; виявлено кінетичні закономірності отримання кальцинованої соди взаємодією натрію гідроксиду з карбону(IV); запропоновано механізм біохімічного окиснення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів карбаміду; визначено область перебігу реакції та її кінетичні параметри, уявну енергію активації, технологічні параметри, ступінь нітрифікації; створено математичну модель кінетики окиснення та метод розрахунку реактора; встановлено кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату; запропоновано механізм біохімічної переробки рідких N-вмісних відходів амонію сульфату; визначено механізм впливу кисню повітря на біохімічну переробку рідких відходів карбаміду та амоній сульфату тощо.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні технології отримання поліваріантні N,P,K,Ca-вмісних біомінеральних добрив з відходів металургійного, коксохімічного, хімічних виробництв, комунальних підприємств тощо, що дало змогу істотно розширити сировинну базу їх виробництва. Розроблено нові методики дослідження перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів на мінеральні добрива. Показано, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів та мікробіологічної активації дає змогу зменшити час перероблення сировини у біохімічному реакторі в 3,3–5,1 рази та підвищити вміст поживних елементів у рідкому біомінеральному добриві; показано вплив коагулянтів та хімічних додатків на видалення фенолів з відходів. Проведено успішні дослідні випробування одержаних біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г для вирощування зернових і зерновобобових культур. Виявлено позитивний вплив біомінеральних добрив на вирощування картоплі.

Технології переробки N-вмісних рідких відходів пройшли випробування на ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» та ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське). Розроблено

бітумомінеральні композиції на основі осадів після адсорбційної переробки відходів амоній сульфату.

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», а також під час виконання науково-дослідних робіт науково-педагогічними працівниками кафедри.

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях. За темою дисертації Іванченко А.В. опублікувала 90 наукових праць, зокрема 1 монографія у співавторстві; 27 статей (з них 14 у виданнях України, 4 – у журналах, які включено до 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.

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновку, списку використаних джерел (347 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації 374 стор. друкованого тексту, основного тексту – 278 стор., містить 102 рисунки, 73 таблиці та 15 додатків.

Окремі розділи структуровані, наприкінці кожного розділу наведено висновки та перелік друкованих праць, в яких опубліковано відповідні результати.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання дисертації, наведено зв'язок з державними науковими програмами та госпдоговірними темами, висвітлено наукову та практичну цінність роботи, наведено загальну характеристику роботи, деталізовано особистий внесок здобувача.

Ґрунтовний аналіз науково-технічної та патентної літератури наведено у

першому розділі дисертації, зокрема проаналізовано обсяги властивості відходів, що містять головні біогенні елементи, різних виробництв та технологічних процесів. Наведено огляд відомих технологічних процесів одержання біомінеральних добрив, відмічено їх переваги та недоліки. Показано, що перспективним є біохімічний метод перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів.

Наприкінці розділу сформульовано постановку задач дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** наведено опис методик експериментальних досліджень та відповідних установок; наведено результати встановлення вмісту біогенних елементів у різних відходах. Значну увагу приділено методикам проведення полігонних випробовувань N,P,K,Ca-вмісних біомінеральних добрив.

Третій розділ подано результати дослідження перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів, що утворюються у Дніпровському регіоні, з отриманням біомінеральних добрив з різним вмістом біогенних елементів.

Показано, що при використанні шламу виробництва кальцієвої селітри вміст фосфору в міських рідких відходах істотно зменшується, при цьому утворюється кальцію фосфат та гідроксоапатит. Надалі отриманий осад використано для одержання біомінерального добрива внаслідок його взаємодії з активним мулом. Встановлено, що шлам виробництва кальцієвої селітри сприяє ущільненню активного мулу.

Досліджено вплив різних коагулянтів на осадження сполук фосфору, який використовують для отримання біомінеральних добрив. Для одержання цього добрива використано природні сорбенти мінерального та органічного (рослинного) походження. Встановлено раціональні дози сорбентів, показано перспективність застосування сорбентів на основі соняшникового лушпиння.

Висунуто гіпотезу та експериментально підтверджено вивільнення фосфору та інших біогенних елементів з активного мулу внаслідок перебігу процесів в аноксидних умовах. На підставі отриманих результатів, запропоновано послідовність здійснення технологічних операцій під час перероблення надлишкового активного мулу.

Цікаві результати отримано під час вивчення магнітної активації

дефосфатизованого активного мулу. Показано, що від дією магнітного поля ефективність вилучення фосфору істотно збільшується, відповідно його залишковий вміст в очищених рідких відходах не перевищує ГДК.

Показано, що попереднє диспергування органічних відходів відцентровим диспергатором дає змогу істотно прискорити біохімічні процеси та збільшити вихід біогазу. Встановлено вплив умов диспергування (температури, гідродинаміка) на дисперсність отриманих частинок та вихід біогазу. Відповідно вміст карбону в добриві зменшується.

Застосування мікробіологічно активні добавки забезпечує збільшення виходу біогазу та скорочення часу перероблення відходів у 1,5 разу. Застосування відходів тваринницьких комплексів дало змогу отримати добрива марок В і Г. Використання мікробіологічно активованих добавок сприяє зменшенню тривалості процесу майже вдвічі.

Вивчено вплив попередньої обробки сировини диспергатором відцентрового типу в поєднанні з мікробіологічною активацією на динаміку виділення біогазу та якість рідких осадів після біохімічної переробки відходів, які запропоновано використовувати у якості добрив. При цьому час перебування сировини в реакторі скорочено до не більше, ніж 12 діб.

Розраховано головні кінетичні показники біохімічних процесів (енергії активації, констант швидкості тощо) з утворенням біогазу.

Створено математичну модель процесу перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів у реакторі, де отримують біомінеральне добриво, яка представлена системою відповідних диференціальних рівнянь.

На підставі її аналізу визначено умови здійснення біохімічного процесу (наприклад, швидкість подачі сировини).

Проведено дослідження очищення біогазу від CO_2 .

Встановлено залежність виходу CO_2 від умов біохімічного перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів та інших додатків. Показано, що найбільший вихід метану досягається у разі використання рослинних відходів, активного мулу та осаду після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри.

Вивчено вплив концентрації натрію гідроксиду та використаної сировини на вихід кальцинованої соди, яку використали як реагент для очищення відходів відділення водопідготовки виробництва аміаку.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень перероблення азотовмісних відходів, що містять азот у вигляді амонійного, виробництва карбаміду та амонію сульфату шляхом нітрифікації. Цей процес здійснюють у реакторі-нітрифікаторі, що наближується до моделі реактора ідеального змішування. Для опису його роботи запропоновано математичну модель його роботи, для встановлення кінетичних параметрів його роботи запропоновано відповідні рівняння, що враховують константи швидкості окремих процесів.

На підставі аналізу отриманої математичної моделі визначено оптимальні умови здійснення процесу.

Встановлено, що для вилучення з рідких відходів виробництва карбаміду завислих речовин доцільно використовувати як коагулянт гідроксохлорид алюмінію. Вакуумування надлишкового активного мулу сприяє збільшенню швидкості його седиментації, а також збільшення швидкості його біохімічного перероблення.

Наведено результати досліджень очищення рідких азот-вмісних відходів виробництва амонію сульфату від фенолу методами реагентної флотації та адсорбції. Встановлено, що найбільш ефективним є використання гідроксоалюмінію та заліза(II) сульфату як коагулянтів та флокулянту A3300.

Показано, що високою сорбційною здатністю щодо смолистих речовин, які присутні у рідких відходах, володіє натрієвий бентоніт. Для підвищення економічності процесу бентоніт доцільно застосовувати разом з цеолітом та соняшниковим лушпинням. Отримані осади рекомендовано використовувати як добавки для бітумінеральних композицій, що застосовують у дорожньому будівництві. Показано, що до цих осадів доцільно додавати фосфогіпс. Отриманим композиціям притаманні високі зносостійкість, міцність на стиснення, низьке вологонасичення.

Проведено цикл досліджень з мікробіологічного очищення стічних вод від фенолу. Пришвидженню цього процесу сприяє додавання карбаміду. Встановлено

оптимальну питому витрату повітря для окиснення фенолу. Отримані результати рекомендували для оптимізації роботи очисних споруд.

У **п'ятому розділі** подано результати, отримані під час впровадження розроблених технологічних процесів у виробничих умовах. Наведено принципові технологічні схеми низки технологічних процесів (перероблення N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив; перероблення азот-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду; перероблення азот-вмісних рідких відходів виробництва амонію сульфату тощо).

Наведено зведені експериментальні дані, отримані під час промислових досліджень. Важливо, що під час досліджень очищення промислових стічних вод вдалось досягнути вміст забруднювачів до ГДК.

Результати виробничо-польових досліджень і випробувань біомінеральних добрив наведено у **шостому розділі**. Наведено врожайність низки сільськогосподарських культур при застосуванні біомінеральних добрив, розроблених марок А, Б, В, Г. Кожне з розроблених добрив, передусім марок А і Б, має свою сферу застосування, тобто рекомендоване для певних культур. Особливо цікавим є застосування розроблених рецептур добрив для вирощування ранніх зернових і зернобобових культур.

Хочу відзначити, що отримані в результаті виконання дисертаційних досліджень матеріали та технологічні рішення були випробувані в промислових умовах діючих підприємств.

Висновки загалом відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати.

Дисертація і автореферат оформлені згідно ДСТУ 3008-95 „Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення”.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Необхідно було деталізувати конструкцію магнітного активатора.
2. На с. 127 вказано, що шлам виробництва кальцієвої селітри позитивно впливає на ущільнення активного мулу, але, відповідно до результатів досліджень вологість ущільненого мулу зменшується від 97,2 до 94,5 %, тобто всього на 2,7 %, практично у межах похибки.

3. С. 131., рис. 3.5 – Наведено залежності вмісту фосфатів від часу для різних адсорбентів, але для коректного порівняння результатів необхідно було вказати дисперсність цих сорбентів. Дисперсність сорбентів також не наведено на рис. 3.8. Окрім того, як один із сорбентів використовували деревну стружку без уточнення її породи, бо сорбційна здатність різних порід дерев суттєво відрізняється.

4. Не варто наводити визначення терміну «інтенсифікація» як загальновідомого для хіміків-технологів.

5. С. 152. Для того, щоб порівняти ефективність біохімічного перероблення відходів, окрім вмісту поживних елементів, необхідно було навести вміст карбону в них.

6. Запропоновано очищувати метан як компонент біогазу від CO_2 розчином натрію гідроксиду з отриманням додаткового продукту – кальцинованої соди. Але біогаз, як правило, містить сірководень, тому кальцинована сода може бути забруднена натрію сульфідом.

7. С. 183, розд. 3.6. Наведено дані розрахунків щодо зменшення постійної твердості за допомогою кальцинованої соди, однак – це типові розрахунки в технології водопідготовки, тому наводити їх не варто.

8. Рис. 4.8 – вказано висоту освітленого шару від часу, більш показовою була б залежність ступеня освітлення від часу.

9. С. 226 – зазначено, що «В основу досліджень закладено гіпотезу, що добавка карбаміду сприятиме стимулюванню життєздатності мікроорганізмів». Однак позитивний вплив карбаміду на біохімічні процеси відомий і застосовується на практиці.

10. Розд. 4.6. Варто було обґрунтувати доцільність застосування відходів саме як додатків до дорожнього покриття.

11. Такий пункт наукової новизни як «запропоновані нові види рідких комплексних біомінеральних добрив...» - радше належить до практичного значення, а пункт: «виявлено кінетичні закономірності отримано кальцинованої соди взаємодії натрію гідроксиду з CO_2 ...» – не новизна, бо цей процес вивчений.

12. Зустрічаються невдалі вирази: «Хімія фосфатів у водних розчинах доволі складна», «Ущільнений активний мул феруму (III) хлоридом», «Цеолітова глина», «центробіжний», окислюваність тощо.

Водночас вказані вище зауваження не принципові і не зменшують наукову новизну та практичну цінність результатів, наведених у дисертаційній роботі.

Загальний висновок.

Актуальність обраної теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у роботі, їх достовірність і новизна, повнота їх викладу в опублікованих працях, значення отриманих результатів для науки і практики, зміст дисертації та її завершеність дає змогу зробити висновок, що дисертаційна робота Іванченко Анни Володимирівни задовольняє вимогам пп. 9, 10, та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор – Іванченко Анна Володимирівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімії
і технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»

Знак

З.О. Знак

Підпис проф. Знака З.О. засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Брилинський

Р.Б. Брилинський

*Вісник
надійшов до
секретаря 20.07.2021*

04.06.2022р.

*Вчений
секретар*

Молб. Макаренко Н.П.