

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Машталер Анастасії Сергіївни
**"ЗАСАДИ ТЕХНОЛОГІЇ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО
КЛИНОПТИЛОЛІТУ, МОДИФІКОВАНОГО СРІБЛОМ",**
подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
(галузь знань 16 – Хімічна та біоінженерія, спеціальність 161 – Хімічні
технології та інженерія)

Актуальність теми дисертації

Незважаючи на значний прогрес у синтезі цеолітів, нових топологій яких за останні 70 років одержано сотні, природні цеоліти не втрачають свою важливість та стабільно зберігають ринкову нішу у сучасному світі.

Україна володіє значними покладами породоутворюючих клиноптилолітів і висококремнієвих порід морденіт-клиноптилолітового складу. Природні цеоліти Закарпаття відомі віддавна, однак, навіть після проведення геолого-розвідувальних робіт в кінці минулого століття (с. Сокирниця, с. Водиця, с. Липча), видобування та використання останніх все ще є обмеженим. Кристалохімічні особливості цеолітів обумовлюють їх унікальні адсорбційні, іонообмінні та каталітичні властивості, що сприяє їх ефективному використанню в сільському господарстві, промисловості і медицині. Як адсорбенти цеоліти широко застосовують в технологічних процесах розділення та глибокого висушування газів. Нафтохімічна промисловість потребує каталізаторів і адсорбентів, в тому числі виготовлених і на основі природних цеолітів. Значно ширшим могло би бути використання цеолітів і у водопідготовці та водоочищенні, тоді як модифікація мінералів іонами срібла надає їм яскраво виражених антибактеріальних властивостей.

Останнім часом все більшої популярності набуває механоактивація різноманітних твердих матеріалів, як така, що може кардинальними чином змінювати властивості матеріалу. Дисертантка зосередила свою увагу на використанні електромагнітних випромінювань надвисокочастотного діапазону та ультразвукових випромінювань для інтенсифікації процесів дегідратації цеоліту та модифікації сріблом.

Тому питання одержання ефективних способів одержання високопродуктивних сорбентів та розроблення засад ресурсоощадної технології сорбентів на основі природного клиноптилоліту є безумовно актуальним завданням.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Для вивчення властивостей одержаних сорбентів

дисертанткою застосовано ряд сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зокрема, енергодисперсійний мікрорентгеноспектральний аналіз (EDX) з використанням приладу INCA Energy 350, інтегрованого у систему сканувального електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP, дериватографію, скануючу електронну мікроскопію тощо.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Встановлено кінетичні параметри термічної дегідратації клиноптилоліту (залежність швидкості процесу від температури) та дегідратації під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання.

Визначено кінетичні параметри процесу сорбції іонів срібла клиноптилолітом та встановлено їх залежність від температури його попередньої термічної активації, а також потужності НВЧ-випромінювання.

Встановлено залежність сорбційної здатності та визначено кінетичні параметри сорбції іонів срібла за різної температури модифікування цеоліту.

Знайдено позитивний вплив ультразвукового випромінювання на сорбцію іонів срібла клиноптилолітом, зокрема, встановлено залежність швидкості сорбції та сорбційної ємності клиноптилоліту від фракційного складу, температури, потужності випромінювання та концентрації нітрату срібла.

Спостережено, що під час модифікування клиноптилоліту в ряді випадків спостерігається надеквівалентна сорбція, зумовлена поєднанням двох процесів - іонного обміну та сорбції нітрату срібла.

Виявлено, що під дією НВЧ-випромінювання швидкість сорбції іонів срібла є значно більшою, ніж за механічного перемішування чи ультразвукового випромінювання; однак збільшення потужності НВЧ-випромінювання спричиняє деяке зменшення швидкості цього процесу.

Практичне значення роботи.

На основі результатів досліджень розроблено варіанти технологічних схем модифікування природного клиноптилоліту різного фракційного складу іонами та високодисперсними частинками срібла.

Практична цінність отриманих результатів підтверджена протоколом результатів експлуатації установки очищення природної підземної води на підприємстві ТОВ «Агрокомпанія «Рата» (с. Синьковичі Жовківського району Львівської області), в якій як фільтрувальне завантаження було використано клиноптилоліт, модифікований сріблом.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 17 робіт: 7 статей у фахових виданнях, 2 з яких реферовані у SCOPUS, тези 10 доповідей на конференціях. Робота пройшла апробацію на спеціалізованих наукових форумах. Дисертанткою особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку та попередній аналіз результатів, вона приймала участь у підготовці матеріалів до друку.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (196 найменувань). Роботу викладено на 154 сторінках.

У Вступі наведено актуальність дисертаційного дослідження, зв'язок роботи з плановою тематикою кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету "Львівська політехніка", сформульовано мету роботи та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення результатів, виділено особистий внесок здобувача, вказано відомості про публікації та апробацію роботи.

Розділ 1 традиційно присвячено огляду літератури, в якому наведено загальну характеристику природних цеолітів, а також детально розглянуто клиноптилоліт та сфери його застосування, методи модифікування клиноптилоліту, введення срібла. Завершується розділ формулюванням мети та задач дослідження.

У другому розділі описано методики експериментальних досліджень та використані фізико-хімічні методи.

Третій розділ присвячено дослідженню процесу дегідратації клиноптилоліту термічним методом та під дією надвисокочастотних електромагнітних випромінювань. Докладно оцінено швидкість дегідратації під дією температури від 100 до 400 °C з кроком у 50 градусів, встановлено ступінь дегідратації, а також її залежність від часу та температури для двох зразків цеоліту. Оптимальною є дегідратація за 400 °C впродовж 30 хв, однак такий процес визнано надто енергозатратним.

Досліджено дегідратацію під дією НВЧ-випромінювання. Встановлено швидкості дегідратації за різних потужностей випромінювання. Знайдено, що при цьому втрачається лише фізично сорбована вода у кількості 35 %.

Розділ 4 присвячено вивченню процесу введення у цеоліт срібла при різних температурах після різної початкової активації (термічної чи хімічної). Встановлено, що процес сорбції іонів Ag^+ під дією ультразвуку суттєво

скорочується і складає всього 15-17 хв. Після цього змін потенціалу Ag-селективного електроду не зафіксовано, тоді як за механічного перемішування стале значення потенціалу досягається лише через 40-45 хв.

Збільшення концентрації AgNO_3 у 10 разів забезпечує зростання сорбційної ємності клиноптилоліту за іонами Ag^+ у 5 раз (від ~ 10 до ~ 50 мг/г). Очевидно, що зі збільшенням концентрації розчину AgNO_3 ступінь сорбції іонів Ag^+ зменшується від 93,83 % за концентрації 0,01 моль/дм³ до 46,11 % за концентрації 0,1 моль/дм³.

Попереднє хімічне модифікування (активація) клиноптилоліту 1 М розчинами NH_4Cl , HCl , H_2SO_4 та NaOH дає змогу збільшити як швидкість сорбції іонів срібла (в 4, 5 (для обох кислот) і 6 разів, так і сорбційну ємність цеоліту в 1,75; 2,11; 2,12 та 2,54 рази.

У п'ятому розділі наведено дві запропоновані технологічні схеми одержання Ag-вмісного цеоліту шляхом модифікування природного клиноптилоліту сріблом, що відрізняються стадією збагачення вихідної породи, а також третьої – з додаванням стадії відновлення іонів срібла. Проведено основні техніко-економічні розрахунки. Вартість нітрату срібла складає 99 % собівартості отриманого сорбента. Запропоновано принципову схему дегідратора для зневоднення клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання у безперервному режимі.

До дисертаційної роботи Машталер А.С. можна зробити наступні зауваження:

1. Деякі експериментальні методики описано не зовсім точно. Наприклад, на с. 56 сказано, що «Спочатку визначили вміст різних форм вологи у клиноптилоліті за методикою, наведеною у розд. 2.1.1.», тоді як у п. 2.1.1 такої методики не наведено. Тому не зовсім зрозуміло яким чином втрачену вологу було дифереційовано на фізично адсорбовану та хімічно зв'язану. На цій же сторінці робиться спроба пояснення різного вмісту фізично сорбованої та зв'язаної води у двох зразках «Дещо більший вміст хімічно зв'язаної води, можливо, зумовлений тим, що зразок 1 довше зберігався на складі, атому внаслідок часткового», однак фраза обривається на півслові і думку зрозуміти не вдається.

2. Дериватограму для цеоліту на рис. 3.1 наведено в температурному діапазоні до 400 °С. При її обговоренні зазначено, що при вищих температурах можливе руйнування структури, але цього відповідно не

можна побачити та ДТА кривій. Доцільно було би навести повну дериватограму до 1000 °С.

3. На с. 76 вказано, що «для клиноптилоліту характерна розвинена система внутрішніх каналів різних розмірів (макро, мезо та мікро)», однак не наведено ні ізотерми адсорбції азоту, ні розрахованих пористих характеристик. На с. 81-82 срібло вводили у зразки оброблені хлоридом амонію, кислотами та гідроксидом натрію. При цьому не вказано температуру процесу, не визначено ступінь декатіонування зразків, а згадано лише, що він може бути 90-95 %. І що ще важливіше, дані процеси суттєво змінюють розподіл пор за розмірами цеолітів, збільшуючи їх кількість та розмір, а ці параметри, на жаль, не визначали.

4. Оскільки в роботі проводили дослідження впливу на перебіг процесу іонного обміну кількох параметрів, то було би доцільним застосування методів планування експерименту, наприклад, повного факторного експерименту.

5. Встановлено, що під час модифікування переважає іонний обмін нативних катіонів Na^+ клиноптилоліту на Ag^+ . Чому срібло витісняє лише натрій?

6. Незважаючи на те, що робота має яскраве прикладне спрямування, чомусь при її виконанні не було оформлено жодного патента.

7. Зауваження по оформленню: посилання у роботі використано практично виключно у літературному огляді (189), лише 7 – у решті роботи; зустрічається ряд невдалих виразів - «Методика осадження частинок срібла на поверхню клиноптилоліту (методики, с. 51), імпрегнування частинок клиноптилоліту частинками срібла здійснювали відновленням іонів Ag^+ (с. 107), вартість 1 т клиноптилоліту – 1500 грн/кг (с. 126), «воду попередньо очищують від іонів хлору, які можуть утворювати малорозчинний аргентуму нітрат, що призводить до втрати срібла» (с. 127). У роботі не має загальної таблиці порівняння кількості введеного срібла за різних умов попередньої обробки цеоліту, що значно полегшило б сприйняття матеріалу. На рис. 3.2 (с. 57) наявні дві криві 1, а 7-а відсутня; рис. 3.4 (с. 59) краще було подати у вигляді гістограми.

Зроблені зауваження носять рекомендаційний характер, не заторкують, основних положень дисертаційної роботи, не применшують її наукової та практичної значущості, а тому не впливають на високу оцінку дисертації в цілому.

Розглянуті опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, дисертаційна робота Машталер А.С. "Засади технології сорбентів на основі природного клиноптилоліту, модифікованого сріблом" є завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених задач дослідженням, характеризується актуальністю, має теоретичне і практичне значення, а за об'ємом експериментальних досліджень, спектром обраних об'єктів, запропонованими підходами та рівнем наукового обговорення одержаних результатів повністю відповідає вимогам «Порядку експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 167 від 6 березня 2019 року, зі змінами, внесеними згідно з постановою Кабінету Міністрів України № 979 від 21 жовтня 2020 року, а її автор, **Машталер Анастасія Сергіївна**, заслуговує присудження наукового ступеня доктор філософії за галуззю знань 16 – Хімічна та біоінженерія, спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія.

Зав. відділу
каталітичного синтезу
Інституту біоорганічної хімії та
нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
доктор хімічних наук

Любов ПАТРИЛЯК

Підпис Патриляк Л.К.
З А С В І Д Ч У Ю
Учений секретар Вант
ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України
" _____ " _____ 20 ____ р.

