

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Куриленка Віктора Сергійовича
на тему «Отримання адсорбційно-(фото)каталітичних та мембранних
матеріалів на основі алюмосилікатів»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота присвячена розробці функціональних адсорбційних, (фото)каталітичних і мембранних матеріалів на основі природних алюмосилікатів українського походження, що є важливим і своєчасним завданням сучасної хімічної технології. З огляду на актуальні екологічні загрози, пов'язані із забрудненням водних ресурсів та зростанням обсягів полімерних відходів, створення ефективних і доступних за ресурсами сорбентів та каталізаторів набуває особливого значення. Вибір природної сировини як основи для таких матеріалів забезпечує не лише екологічність, а й економічну доцільність розробок. Окрему інноваційну складову становить дослідження можливостей 3D-друку для формування керамічних структур, що відкриває перспективи виготовлення мембран з оптимізованою геометрією на основі алюмосилікатних систем. Сукупність цих підходів визначає комплексну актуальність і наукову новизну обраного напрямку досліджень.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

Винайдено, що кислотне активування українських цеоліту та бентоніту одночасно забезпечує розвинення питомої площі поверхні, її протонування та створення внаслідок цього кислотно-основних активних центрів, що суттєво підвищує їх адсорбційну та каталітичну активності.

Доведено, що синтез фотокаталітичних систем на основі природних українських алюмосилікатів та TiO_2 є перспективним способом отримання вітчизняних низьковартісних фотокаталізаторів, які є конкурентними у порівнянні з чистою фазою титан(IV) оксиду за рахунок утворення специфічної вторинної пористої структури.

Виявлено, що поєднання кислотного активування та модифікування природного цеоліту українського походження оксидами кобальту та нікелю

дозволяє одержати високоактивні каталізатори переробки полістиролу методом крекінгу, що пов'язано з посиленням впливу протонування поверхні цеоліту на каталітичну активність оксидів перехідних металів.

Вперше показано можливість використання українського природного каоліну для створення суспензій, що здатні до фотополімеризації і до 3D друку методом DLP. Встановлено, що для приготування суспензії на основі фотополімерної смоли High Speed Resin v2 необхідна попередня термообробка природного каоліну за 500 °C.

Практична значущість результатів дослідження полягає у можливості застосування одержаних функціональних матеріалів у процесах очищення води від фторидів, фотокаталітичного руйнування органічних забруднювачів та переробки полімерних відходів. Каталізатор Zeo-0+CoO/Zeo-1 було випробувано в умовах двостадійної схеми крекінгу полістиролу на базі ТОВ «НВГ «СІНЕКОТЕХ».

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі технологій неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПП ім. Ігоря Сікорського в рамках роботи «Новітні селективні індикаторні системи для оцінки стану морського довкілля України» (Державний реєстраційний номер 0124U001100, дата реєстрації 28.01.2024) та проєкту «Наукові основи синтезу новітніх керамічних мембран із застосуванням технологій 3D друку» (реєстраційний номер проєкту 2023.03/0178 в рамках конкурсу 2023.03 «Передова наука України») під керівництвом професора, д.т.н. Донцової Тетяни Анатоліївни та доцента, к.т.н. Янушевської Олени Іванівни.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання з отримання функціональних матеріалів на основі природних алюмосилікатів для адсорбційного, каталітичного, фотокаталітичного та мембранного застосування виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Куриленка В.С. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія». Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям розробки функціональних матеріалів на основі алюмосилікатів.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Куриленка Віктора Сергійовича є результатом самостійних досліджень

здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою.

Представлений матеріал вирізняється логічною послідовністю, чіткістю та доступністю викладу. Стиль мовлення дисертації науково обґрунтований, із застосуванням сучасної термінології, що відповідає усталеним стандартам у галузі хімічних технологій та інженерії. Дисертант демонструє глибоке розуміння тематики дослідження і подає результати зрозуміло та ясно. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 208 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету, завдання, об'єкт і предмет роботи. Наведено огляд наукових досягнень у сфері використання природних алюмосилікатів для екологічних застосувань. Визначено наукову новизну й практичне значення отриманих результатів, а також надано відомості про апробацію, публікації за темою дисертації й впровадження результатів у виробничий й навчальний процеси.

У першому розділі подано критичний огляд літератури, присвяченої використанню природних і модифікованих алюмосилікатів для вилучення фтору з водних розчинів, а також створенню фотокаталізаторів та каталізаторів на їхній основі. Розглянуто основні підходи до активування та модифікації цеоліту і бентоніту, оцінено перспективи їх застосування як матриць для іммобілізації допантів (TiO_2 , CoO , NiO). Окрему увагу приділено проблематиці піролізу полістиролу з використанням каталітично активних носіїв, а також сучасним досягненням у сфері формування пористих керамічних структур для мембранних застосувань методом 3D-друку.

У другому розділі представлено експериментальні підходи до кислотного активування природних алюмосилікатів та їх модифікації оксидами металів. Детально описано методики приготування зразків, умови сушіння та прожарювання. Висвітлено застосовані методи фізико-хімічної характеристики: рентгенофазовий аналіз (XRD), інфрачервону спектроскопію (FTIR), сканувальну електронну мікроскопію (SEM), метод низькотемпературної адсорбції-десорбції за азотом для визначення пористих характеристик, віскозиметрію. Окремо подано методику приготування фотополімерних суспензій на основі природного каоліну, включно з оцінкою їх реологічних властивостей для застосування для 3D-друку за DLP технологією.

У третьому розділі представлено результати досліджень фізико-хімічних властивостей та ефективності природних і модифікованих алюмосилікатів.

У підрозділі 3.1 встановлено, що кислотна обробка природних цеоліту та бентоніту сприяє зменшенню вмісту баластних фаз і супроводжується зростанням питомої площі поверхні внаслідок розвитку мікро- та мезопористої структури. Одержані зміни підтверджено методами РФА, ДТА/ТГА та низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту. Визначено, що кислотне активування також змінює кислотно-основні характеристики, зокрема зумовлює протонування поверхні та підвищення кількості кислотних центрів, що узгоджується з результатами розрахунків функції кислотності H_0 . За результатами адсорбційних досліджень встановлено, що процес вилучення іонів фтору краще описується моделлю Вагелара–Ленгмюра, і найбільший ступінь вилучення іонів фтору досягається в кислому середовищі.

У підрозділі 3.2 проаналізовано фотокаталітичну активність зразків, модифікованих титан(IV) оксидом. Показано, що введення 10% TiO_2 у склад алюмосилікатної матриці забезпечує ефективне видалення органічних забруднювачів. Зокрема, встановлено, що зразок TiO_2 /Zeo-1 демонструє найвищу активність: ступінь фотокаталітичного видалення конго червоного після 30 хв опромінення становить 74 %, тоді як повне знебарвлення метиленового синього досягається переважно за рахунок адсорбції.

У підрозділі 3.3 досліджено каталітичну активність зразків, модифікованих оксидами Co та Ni, у процесі піролізу полістиролу. Встановлено, що застосування каталізаторів CoO /Zeo-1 та NiO /Zeo-1 у режимі одностадійного піролізу забезпечує вихід рідкої фракції понад 62 % та селективність за стиролом понад 60 %. Найвищу селективність до стиролу (81,9 %) досягнуто при використанні двостадійної схеми за участі Zeo-0 та CoO /Zeo-1, що підтверджує доцільність їхнього застосування в таргетованому отриманні стиролу з полімерних відходів.

У підрозділі 3.4 доведено придатність природних алюмосилікатів до формування керамічних матриць методом сухого пресування та 3D-друку методом DLP. Одержані зразки мали загальну пористість у межах 27,9–43,6 %. Застосування фотополімерних суспензій на основі термообробленого при 500 °C каоліну дозволило сформувати «зелені тіла» із заданою геометрією та прийнятною механічною стабільністю. Надруковані зразки після спікання можуть бути використані як носії для функціональних фаз у мембранних або фотокаталітичних процесах.

У четвертому розділі розроблено і описано технологічну схему отримання функціональних матеріалів на основі природного цеоліту. Прораховано матеріальний баланс, що дозволяє оцінити витрати сировини на всіх етапах.

У п'ятому розділі здійснено техніко-економічні розрахунки гіпотетичного підприємства з виробництва фотокаталізатора на основі TiO_2 /Zeo-1. Здійснено

розрахунок середньорічної продуктивності, обсягів споживання сировини та витрат і оцінено економічну ефективність процесу.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 10 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 6 статей у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України. Також результати дисертації були апробовані на 4 наукових фахових конференціях. Публікації дисертанта відзначаються високим науковим рівнем. Оприлюднені результати повною мірою відображають зміст дисертації, відповідають її меті та завданням, а також підтверджують особистий внесок здобувача в одержання нових наукових і практично значущих результатів. Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. При дослідженні сорбційної здатності до фторид-іонів (розділ 3.2.2) акцент зроблено на ефекті кислотності середовища. Чи проводили ви також дослідження для води з підвищеною загальною жорсткістю або в присутності конкурентних аніонів (сульфатів, нітратів), які часто присутні у природних та стічних водах?

2. Зазначається, що при виготовленні композитів TiO_2 /алюмосилікат (розділ 3.2.1) було використано ультразвукову диспергацію. Чи досліджувався вплив тривалості ультразвукової обробки на дисперсність та властивості одержаних композитів?

3. У роботі наведено результати випробувань каталізаторів для одностадійної та двостадійної схем крекінгу, однак не представлено даних з мас-балансів процесів (вихід газової фази, залишку на каталізаторі тощо). Чи проводились такі дослідження для оцінки повноти перетворення полістиролу?

4. У дослідженні каталітичного крекінгу полістиролу (розділ 3.3.3) не розглянуто питання можливої деградації каталізаторів та відсутні результати по їх регенерації або довготривалої стабільності.

5. У висновках зазначено, що отримані матеріали мають потенціал для застосування у мембранних процесах. Чи були спроби випробування виготовлених керамічних матриць у фільтраційних тестах (наприклад, визначення потоку води чи розміру затримуваних часток)?

6. У розділі 3.4.2, де подано результати пресування та спікання матриць, не вказано параметри швидкості нагріву/охолодження печі.

7. У розділі про 3D-друк (3.4.3) дано інформацію про вплив термообробки каоліну на в'язкість суспензій, однак відсутні дані про однорідність розміру частинок після термообробки (наприклад, за лазерною дифракцією або DLS), що є важливим для DLP-друку. Чи проводились такі вимірювання?

8. У розділі 5 наведено економічні розрахунки, однак відсутня оцінка екологічних ризиків чи вуглецевого сліду для запропонованих технологій. Чи розглядали ви вплив процесів на викиди CO₂ чи інші показники LCA? Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

9. У розділі 3 (с. 97) Яким чином можна експериментально підтвердити, що спостережуване посилення основних центрів Бренстеда пов'язане саме з декатионізацією та вилученням Al³⁺ із структури цеоліту, а не з іншими можливими механізмами, як-от утворенням дефектів чи аморфізацією структури під час кислотної активації?

10. С. 103 Не є зрозумілим, чи враховувався можливий вплив агрегації частинок сорбенту або перекриття активних центрів при збільшенні дози до 1 г/дм³, що могло б зумовити зниження питомої адсорбційної ємності, попри зростання загального ступеня видалення фторид-іонів?

11. Чим можна пояснити значне зниження питомої адсорбційної ємності при максимальному дозуванні сорбенту (10 г/дм³), з урахуванням можливого перекриття активних центрів, ефекту внутрішньої дифузії або зміни гідродинамічних умов у системі? І чи були враховані ці фактори при моделюванні інтерполяційної залежності для розрахунку оптимальних дозувань у межах різних початкових концентрацій фторид-іонів

12. Зважаючи на те, що модель Вагелера–Ленгмюра передбачає утворення мономолекулярного шару адсорбату на поверхні з енергетично однорідними активними центрами, якими аргументами Ви можете обґрунтувати її застосування до природних пористих матеріалів (цеоліту та бентоніту), які апіорі мають гетерогенну поверхню?

13. Враховуючи, що методи рН-метрії та індикаторної оцінки за Гамметом мають певні обмеження щодо точності кількісного визначення кислотно-основних центрів, особливо в гетерогенних системах, якими незалежними або спектроскопічними методами Ви можете підтвердити, що спостережувані зміни кислотності після допування TiO₂ справді є результатом зміни хімічної природи центрів, а не лише зміною доступності чи фізичної адсорбції індикаторів?

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Куриленка Віктора Сергійовича на тему «Отримання адсорбційно-(фото)каталітичних та мембранних матеріалів на основі алюмосилікатів» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для *хімічної та біоінженерної галузі*. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Куриленко Віктор Сергійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

Професор кафедри технології
неорганічних речовин та екології
Українського державного
університету науки і технологій,
д.т.н., професор

Маргарита СКИБА

М.П.

Згідно з висновком
Маргарита СКИБА
Леся ШЕЛАНОВА

