

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
Бондарєвої Антоніни Ігорівни
на тему «Пористі керамічні матеріали на основі глин України»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації.

Дисертація присвячена створенню нових функціональних матеріалів на основі дешевої та доступної сировини, зокрема глинистих мінералів, які можна використовувати для захисту навколишнього середовища, а саме водних систем від забруднення сполуками арсену (V) та хрому (VI).

Варто зазначити, що в роботі використовуються глинисті мінерали, які є породоутворюючими в глинах українських родовищ (Вінницька обл., Хмельницька обл., Черкаська обл.). Контрольована зміна їх структури та наступне модифікування поверхні дозволяє отримувати на їх основі нові матеріали, як з унікальними, так і покращеними (у порівнянні з відомими аналогами) властивостями, що і обумовлює актуальність даної роботи.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Аналіз дисертаційної роботи та опублікованих наукових праць вказує на високу достовірність отриманих результатів, що забезпечувалось шляхом використання сучасних інструментальних методів аналізу (рентгенофазового, ІЧ-спектроскопії, рентген-флюорисцентного, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту, термогравіметричного, скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією, атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою) та їх обробкою з використанням статистичних методів.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

– здійснено порівняльний аналіз параметрів поруватої структури глин України та їх зміну при отриманні порошкоподібних керамічних матриць та гранульованих матеріалів із визначеними структурно-сорбційними характеристиками;

– встановлено фізико-хімічні закономірності видалення сполук арсену (V) та хрому (VI) одержаними сорбційними матеріалами з водного середовища;

– показано, що утилізація відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією приводить до міцного зв'язування вилучених із водного середовища сполук хрому, що мінімізує їх потрапляння у навколишнє середовище.

Наукові дослідження були виконані здобувачкою на кафедрі хімічної технології кераміки та скла КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (0117U000262, 2017-2019 рр.) та «Новітні нанодисперсні оксидні та композиційні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (0120U102127, 2020-2022 рр.) під керівництвом в.о. завідувача кафедри хімічної технології кераміки та скла, к.т.н., доцента Тобілко Вікторії Юріївни.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання створення нових функціональних матеріалів на основі дешевої та доступної сировини для захисту природних водних систем від забруднення сполуками арсену (V) та хрому (VI) виконано повністю, здобувачка повною мірою оволоділа методологією наукової діяльності.

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

За своїм змістом дисертаційна робота здобувачки Бондаревої А.І. 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 здобувачки у пріоритетний науковий напрям «Нові речовини та матеріали» із Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» №2859-IX від 12 січня 2023 р.

Дисертаційна робота пройшла перевірку на плагіат в системі Unicheck. Схожість роботи 7,98 %. Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Бондаревої Антоніни Ігорівни є результатом самостійних досліджень здобувачки 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 з використанням наукового стилю та загальноприйнятих науково-технічних термінів. Наукові положення та результати викладено послідовно, що забезпечує логічність і доступність їх сприйняття.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатку. Загальний обсяг дисертації 160 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження, сформульовано мету та завдання дослідження, описано об'єкт і предмет, висвітлено методи дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано зв'язок роботи з науково-дослідними темами, зазначено особистий внесок здобувачки та наведено дані щодо апробації та публікації матеріалів за темою дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз стану наукових досліджень, пов'язаних із методами одержання пористих матеріалів, їх властивостей та сфери застосування. Особливу увагу приділено особливостям структуроутворення в пористих керамічних матеріалах та хімії поверхні силікатних композитів на їх основі.

У **другому розділі** представлено методики підготовки природних глинистих мінералів, одержання ферумвмісних поруватих керамічних матеріалів на основі кислотно-активованого каолініту, пористого носія на основі монтморилоніту, природного сапоніту та гранульованих сорбентів. Наведено характеристику вихідних водних систем, що використовувались для перевірки ефективності отриманих матеріалів для захисту навколишнього середовища від аніонних форм токсикантів. Описано методи дослідження структурних, морфологічних, механічних властивостей та сорбційних характеристик пористих керамічних матеріалів.

Третій розділ присвячено вивченню структурно-сорбційних характеристик та фізико-хімічних властивостей пористих матеріалів на основі каолініту. В ході проведених експериментів одержано ряд зразків кислотно-активованого каолініту, який має вищу поруватість та величину питомої поверхні, ніж природний каолініт. Досліджено вплив умов проведення кислотної активації на структурні властивості отриманої неорганічної матриці. Так, при проведенні кислотної активації із додатковим використанням ультразвукової диспергації впродовж 1 години, величина питомої поверхні керамічної матриці каолініту збільшується до 200 м²/г. В той час як зразок, який активували за аналогічних умов, але без додаткової ультразвукової диспергації, має значення питомої поверхні біля 140 м²/г після 4 годин синтезу. Показано, що модифікування поверхні кислотно активованих зразків нульвалентним залізом, феригідритом та оксигідрооксидами заліза/кобальту значно підвищує сорбційну здатність по відношенню до сполук арсену та хрому у порівнянні з аналогічними матеріалами на основі природних силікатів.

Вивчення впливу пороутворювача (полівініловий спирт, целюлоза, активоване вугілля) на структуроутворення у керамічних гранулах, модифікованих, нульвалентним залізом, показало, що найбільшу ефективність

по відношенню до аніонів хрому та арсену проявляють зразки, при формуванні яких додавали целюлозу.

У четвертому розділі наведені результати дослідження структурно-сорбційних характеристик пористих матеріалів на основі глинистих мінералів структурного типу 2:1, а саме монтморилоніту та сапоніту. Зокрема встановлено, що пориста структура керамічного носія на основі монтморилоніту, залежить від умов темплатного синтезу, зокрема, кількості внесеної катіонної поверхнево-активної речовини та співвідношення тетраетоксисилану до глинистого мінералу. Показано, що за визначених умов експерименту можна отримати пористий матеріал, який має величину питомої поверхні $224 \text{ м}^2/\text{г}$.

У п'ятому розділі запропоновано принципову схему одержання пористого композиту на основі сапоніту та оксигідроксидів заліза/кобальту, який проявляє найвищу адсорбційну здатність до сполук As (V) та Cr (VI), у порівнянні з іншими отриманими в даній роботі матеріалами. Обрано спосіб його утилізації після використання для очищення забрудненого сполуками Cr (VI) модельного розчину за керамічною технологією. Встановлено, що додавання відпрацьованого сорбенту до складу керамічної маси, впливає на механічні та структурні властивості випаленого матеріалу. Показано, що при збільшенні його вмісту з 5 до 15 % поруватість керамічних матеріалів підвищується на 2 % у порівнянні зі зразком без відпрацьованого сорбенту. Проведено дослідження щодо міцності зв'язування хрому (VI) з керамічною матрицею після випалу за температури $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що через 2 місяці безперервного перебування зразків в розчинах, що моделюють середовища потенційної їх експлуатації, практично не відбувається вимивання сполук хрому.

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 21 науковій публікації здобувача, серед яких: 3 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 3 статті у виданнях, віднесених до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Також результати дисертації були апробовані на 13 наукових фахових конференціях та опубліковані у 2 статтях, що мають апробаційний характер.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувачки.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В роботі недостатньо обґрунтовано вибір типу забруднювачів (сполуки арсену (V), хрому (VI)) та їх концентраційний діапазон для перевірки ефективності застосування отриманих функціональних матеріалів;
2. Автором недостатньо детально описано механізм дії ультразвукової обробки на збільшення питомої площі поверхні отриманих матеріалів на основі каолініту;
3. Для повноти розуміння перебігу процесу доцільно було б зробити математичну обробку ізотерм сорбції (стор. 81, рис. 3.15) за моделями Ленгмюра та Фрейндліха, як це було зроблено для інших сорбційних матеріалів;
4. В роботі ефективність застосування отриманих функціональних зразків матеріалів перевірено на модельних зразках води, які містили окремо сполуки арсену (V) та хрому (VI). Варто було б дослідити як зміниться ефективність очищення при сумісному видаленні двох компонентів. Крім того, бажано було б провести очищення реальних вод, які містять сполуки арсену (V) та/або хрому (VI), щоб оцінити вплив інших компонентів у водній системі на повноту видалення зазначених забруднювачів;
5. З отриманих даних (рис. 4.18(б) стор. 113) не зрозуміло, чи достатній отриманий ступінь очищення (20%) модельного зразку води з вихідною концентрацією сполук арсену (V) 8 мг/дм^3 для досягнення ГДК в очищеній воді за даним компонентом;
6. В роботі варто було б навести економічне обґрунтування або порівняння вартості очищення 1 м^3 води отриманими зразками сорбційних матеріалів і традиційних сорбентів. Дані розрахунки дозволили б більш ґрунтовно стверджувати, що розроблена технологія є низьковартісною;
7. В роботі пропонується утилізацію відпрацьованих сорбційних матеріалів здійснювати шляхом додавання їх у визначеній кількості у склад формувальної маси для виготовлення будівельної кераміки. Для перевірки можливості десорбції сполук хрому (VI) з керамічної матриці проведено дослідження впливу середовища на цей процес, однак залишається незрозумілим, чому для дослідження використано модельний розчин (стор. 54) з високим солевмістом солей 3000 мг/дм^3 і яке середовище він імітує?
8. Для підтвердження практичного значення отриманих результатів дисертаційного дослідження бажано було б навести акти їх впровадження в навчальний процес або в промисловість.

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

Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувачки ступеня доктора філософії Бондаревої Антоніни Ігорівни на тему «Пористі керамічні матеріали на основі глини України» 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 галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія. 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.

Здобувачка Бондарева Антоніна Ігорівна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Рецензент:

доцент кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології
КПІ ім. Ігоря Сікорського
кандидат технічних наук, доцент

