

ВІДГУК

офіційного опонента – доктора технічних наук, професора
Грабара Івана Григоровича
на дисертаційну роботу **СОКОЛ Галини Миколаївни**
«РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ
ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ САПОНІТУ»,

представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю **05.02.01 – матеріалознавство**.

1. Актуальність теми. Перспективним напрямком для промисловості України і світу є розробка ефективних адсорбентів шляхом модифікації поверхні матеріалів природного походження органічними сполуками з метою розширення спектра вилучення забруднюючих речовин з рідких середовищ і підвищення їх селективності. Гідрофобність природних сорбційних матеріалах зустрічається рідко, тому перспективним та безумовно актуальним є створення на поверхні мінералів тонких шарів гідрофобізаторів кремнійорганічної природи, що можуть бути одночасно використані у різних галузях промисловості, а саме: у нафтопереробній – для очищення і регенерації мастил, трансформаторних та інших спеціальних масел, для тонкої очистки та підвищення якості рідких палив, а також у харчовій – для освітлення фруктових соків, вин і пива, рафінування рослинних олій, очищення води від органічних забруднень та для різних видів хроматографічного розділення.

Неодмінною умовою ефективності раціонального використання сорбентів у тому чи іншому процесі є їх властивості, які визначаються хімічним і мінеральним складом, природою поверхні, перколяційно-фрактальною структурою, достатньою міцністю, значним ресурсом тощо.

Актуальність теми дисертації визначається потребою в системних дослідженнях фізико-хімічних властивостей органомінеральних сорбентів, як основи для створення оптимальних технологій їх продукування та використання.

2. Відповідність спеціальності і зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Аналіз дисертаційної роботи показує, що мета та задачі досліджень, використані методики досліджень, зроблені висновки, впровадження у виробництво повністю відповідають спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії в Хмельницькому національному університеті в рамках науково-дослідницької теми Міністерства освіти і науки України: “Розробка технології отримання універсальних сорбентів на основі природних мінералів сапонітів”, проект № 1В-2015/0115U000227, в рамках міжнародних проектів Міністерства закордонних справ Республіки Польщі “Eco-innovations for business. Specialized research laboratory of natural minerals in Khmelnytsky National University”, проект № 72/2015 програми “Польська допомога для розвитку 2015” та гранту

Міжнародного Вишеградського фонду, проект № 51501546/2015 “Synthesis and characterization of silver/clay nanocomposites on the basis of natural saponite” для проведення дослідницької роботи в університеті ім. Миколая Коперника, Польща, до виконання яких здобувач була залучена як виконавець окремих підрозділів.

3. Обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність і повнота. У дисертації вирішено широке коло питань, об'єднаних загальною метою – розробкою фізико-хімічних передумов технології отримання нових гідрофобних адсорбційних матеріалів на основі природного мінералу сапоніту методом модифікації та їх тестування.

Для досягнення поставленої мети здобувачем сформульовано та розв'язано ряд завдань, серед яких: аналіз літературних джерел попередніх досліджень; визначення хімічного та мінералогічного складу, дослідження адсорбційних характеристик сапонітових глин; вивчення особливостей пористої структури природних мінералів; дослідження особливостей процесу модифікації та встановлення оптимальних параметрів; оцінка впливу модифікації на структурні характеристики отриманого матеріалу; дослідження процесів адсорбції органічних сполук із водних середовищ модифікованими адсорбентами; оцінка фізико-хімічних показників вуглеводневих сумішей, очищених органоглинами, детальний вуглеводневий аналіз нафтопродуктів; оцінка економічної і екологічної ефективності розробленої технології гідрофобізації мінеральних сорбентів.

Постановка наукових досліджень логічно обґрунтована, інтерпретація експериментальних результатів добре аргументована. Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів та зроблених висновків підтверджена коректно застосованими статистичними критеріями.

Наукові положення, висновки і рекомендації достатньо повно викладені в 23 опублікованих наукових працях та апробовані на міжнародних конференціях.

4. Наукова новизна одержаних результатів. Наукова значимість роботи полягає у вирішенні наступних науково-практичних задач:

– вперше детально досліджено структурні характеристики органомодифікованих сорбційних матеріалів на основі сапонітових глин Ташківського родовища та встановлено їх фізико-хімічні властивості залежно від методів та умов модифікації;

– експериментально визначено та обґрунтовано механізми перебігу адсорбції на природних та органомодифікованих сапонітових глинах, розраховано кінетичні параметри процесу;

– вперше розроблено технологію отримання вискоефективних сорбційних матеріалів на основі сапоніту з можливістю регулювання його структурно-адсорбційних характеристик і надання гідрофобних властивостей;

– розвинуто концепцію модифікації природних мінералів з метою цільового конструювання матеріалів із заданими специфічними властивостями, що здатні замінити синтетичні аналоги.

5. Практичне значення роботи. На основі результатів дисертаційної роботи запропоновано метод отримання органомінеральних гідрофобних сорбційних матеріалів для нафтопереробної галузі та галузі водоочищення.

Встановлено зниження токсичних викидів автомобілями при використанні палива, очищеного модифікованим сапонітом, зокрема вміст СО зменшується при холостому режимі для очищеного бензину марки А-92 від 4,89 до 0,17 %, при цьому октанове число для очищеного палива за дослідницьким методом зростає від 91,47 до 102,42.

Проведені випробування і встановлено можливість використання модифікованих сапонітових глин для удосконалення аналітичних методів вилучення слідових кількостей бензинів із пожежного сміття з використанням хроматографії, для отримання доказів з місця підпалу у судово-слідчій практиці (акт випробувань від 23.01.2017 р.).

Виготовлено промислово-дослідні партії сорбційних матеріалів, які були успішно використані для очищення гальванічних стоків на підприємстві ТзОВ “Завод Гідроарматури” м. Хмельницький (акт виробничих випробувань від 05.10.2016 р.).

Отримані практичні результати дозволяють рекомендувати використання органомінеральних гідрофобних матеріалів у якості загрузочних фільтрів для очистки вуглеводневих сумішей та води, забрудненої органічними речовинами. Практичну цінність та новизну отриманих технологічних розробок підтверджено трьома патентами України на корисні моделі (Патенти України 79412 . 95785, 110845).

6. Аналіз і оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота є завершеною науковою роботою, яка складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації складає 150 сторінок, у тому числі основна частина викладена на 122 сторінках. Робота містить 24 таблиці, 68 рисунків, 133 найменування літературних джерел, обсяг додатків – 20 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, визначено об'єкт та предмет дослідження, сформульовано мету і основні завдання, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, а також визначено особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію та публікації основних результатів досліджень.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведено результати аналізу наукових публікацій про сучасний стан і основні аспекти модифікації глинистих мінералів. Наведено приклади застосування модифікованих форм глинистих мінералів у промисловості залежно від способу модифікації. Обґрунтовано доцільність надання гідрофобних властивостей природним

сорбентам. Автором проведено критичний аналіз способів отримання гідрофобних сорбційних матеріалів на основі глинистих мінералів.

Показано, що одне з найбільших розвіданих промислових родовищ сапонітів в Європі є Ташківське родовище, розташоване в північно-західній частині Хмельницької області, в Славутському районі.

Матеріали першого розділу склали підставу для формування мети і завдань досліджень.

У **другому розділі** наведено характеристика вихідних матеріалів, описано методики проведення експериментів, методи досліджень структури і властивостей вихідного та модифікованого матеріалу. Для дослідження у якості вихідного матеріалу використовувався сапоніт Ташківського родовища фракції ≤ 1 мм. У якості модифікаторів, із метою надання гідрофобних властивостей поверхні мінералу використовували водорозчинні емульсії поліорганосилоксанів: полісилоксан (ПС), полідиметилсилоксан (ПДМС). Розроблено Програму комплексного дослідження сапонітових глин та їх гідрофобізації.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження властивостей вихідного матеріалу, запропоновано технологію отримання органомінеральних сорбційних матеріалів. Досліджено закономірності зміни структурних характеристик сапоніту під впливом модифікації, елементного складу та розподілу елементів у структурі сорбційного матеріалу, зміни у розподілі функціональних груп на поверхні сапоніту. Проведено оцінку гідрофобності сапонітових глин за показниками крайових кутів змочування та за плавучістю.

За результатами отриманих досліджень встановлено фракційний та елементний склад мінеральної сировини.

Встановлено, що пориста структура глинистого мінералу представлена мікро-мезопористою системою. Виявлено наявність пор двох типів – мікро- і мезопор у досліджуваному глинистому матеріалі. Показано, що хімічна модифікація кислотою призводить до вимивання катіонів у міжшаровому просторі, що впливає на збільшення питомої поверхні, зростання об'єму мікропор та розшарування тонкодисперсної структури мінералу

Для дослідження застосовано сучасні методи дослідження: ртутної порометрії, скануючої електронної мікроскопії (SEM) та трансмісійної електронної мікроскопії (TEM), ізотермії низькотемпературної (77 К) адсорбції/десорбції парів азоту, ІЧ-Фур'є спектроскопії та інших.

Фізичні, механічні та технологічні властивості визначено згідно зі стандартними методиками.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження сорбційних властивостей органо-модифікованих матеріалів по відношенню до органічних барвників у водних розчинах; проведено оцінку гідрофобності поверхні сорбційного матеріалу, яка підтверджує утворення гідрофобного моношару поліорганосилоксанів на поверхні глинистого мінералу в результаті модифікації водними емульсіями ПС (полісилоксан) та ПДМС (полідиметилсилоксан). Показано, що природні сапоніти, модифіковані ПС,

володіють кращими гідрофобними властивостями, ніж зразки, модифіковані ПДМС. Автор пояснює даний факт значеннями крайових кутів змочування θ . Також встановлено вплив концентрації модифікатора та температури прожарювання на значення крайового кута змочування гідрофобізованих зразків сапонітової глини. Найкращий гідрофобний ефект під час модифікації водорозчинними органосилоксанами спостерігається при 30 % концентрації.

Автором досліджено та отримані кількісні оцінки ефективності фільтраційної очистки бензину органо-мінеральними сорбційними матеріалами, яку визначали шляхом порівняння очищених зразків нафтопродукту з неочищеним бензином А-92 компанії “Укрнафта”. Для дослідження взято зразки бензину, які були попередньо очищені природним мінеральним сорбентом та його модифікованими формами.

Відповідно до ГОСТ 19121–91 “Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе” встановлено, що кислотно активований сапоніт є ефективним сорбентом для видалення сірки із нафтопродуктів. Згідно з отриманими результатами дослідження вміст сірки зменшився в 1,3 рази - від 0,0020 % до 0,0015 %.

Показано, що за допомогою сорбційних властивостей модифікованих сапонітів можна зменшити токсичні вихлопи автомобілів. Очистку палива проводили природним сапонітом, модифікованим ПС, у співвідношенні: 20 г органоглини на 1 л палива. Перемішування проводили за допомогою ультразвуку протягом 5 хв та центрифугували. Дослідження вихлопів CO, CO₂ та вуглеводнів проводили на газоаналізаторі “Інфракар” у двох режимах - холостому і активному (швидкість розгону - 90 км/год). Результати досліджень на обох режимах продемонстрували відчутне зменшення викидів.

У **п’ятому розділі** сформульована і обґрунтована доцільність отримання гідрофобних сорбентів, які характеризуються високою плавучістю та сорбційною здатністю. Запропонована технологічна схема отримання гідрофобного сорбційного матеріалу на основі гранульованого сапоніту, який застосовується для очищення води від органічних речовин та для обробки нафтопродуктів та запропонована апаратно-технологічна схема отримання органомінерального сорбційного матеріалу

Апробація запропонованих рішень у виробничих умовах засвідчила їх відповідність лабораторним результатам.

Висновки означено сімома пунктами, вони є логічним узагальненням результатів проведених досліджень.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Висновки до розділу 1 слабо структуровані, в деяких місцях протирічать один одному. Наприклад, в першому абзаці фраза : «Глобальною проблемою суспільства є надмірне використання природних ресурсів» дещо входить в протиріччя з подальшими закликами до активного використання глини –

абзац 2 та 3, які, з нашої точки зору, також є природними ресурсами (стор.29).

2. Не зовсім зрозуміло, яка потужність виборки при дослідженні структурно-адсорбційних параметрів сапонітових зразків за даними ртутної порометрії (таблиця 3.3), оскільки і площа пор, і пористість змінюються суттєво, а похибки вимірювання не вказано.

3. Аналогічні питання виникають і при аналізі результатів, наведених в табл.3.4, 3.7, 4.2 та ін..

4. На стор.71 (останній абзац) розмірність поверхні пор помилково вказана в м/г.

5. Графіки рис.4.5 – 4.8, присвячені кінетиці адсорбції, з нашої точки зору, представлені невдало, оскільки перший етап, де йде швидке наростання кінетики процесу, варто було б показати на вставках, значно збільшивши масштаб по осі часу.

6. Варто було б більш глибоко обґрунтувати зростання октанового числа бензину А-92, очищеного за допомогою органомодифікованих сапонітових глин з 92 до 102.

7. Як здійснено вибір оптимальної температури спікання глинистого матеріалу 600⁰С, а також оптимальної температури термообробки 100⁰С (стор.111), де обґрунтування, за якими критеріями?

8. Визначення економічних показників виконано недбало. В структурі собівартості приготування модифікованого сапоніту не оцінено вклад заробітної плати, податків, нарахувань тощо. Невдалою вважаємо твердження : « За рахунок кращих властивостей ПС споживач зекономить 4959,18 умовних одиниць» (стор.114), хоча наведені в таблиці 5.4 характеристики режимів гідрофобізації існуючої і запропонованої технології вказують на суттєві переваги запропонованих рішень.

У роботі зустрічається розбіжність термінології, є неточності бібліографічного характеру, місцями зустрічаються окремі друкарські помилки, описки.

Зроблені зауваження мають непринциповий характер і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

7. Відповідність змісту автореферату положенням дисертації. Автореферат оформлено за відповідними вимогами. В ньому скорочено викладено основні наукові положення, розкрито всі суттєві результати роботи, які відповідають змісту дисертації і додатків. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації і не містить інформації, що відсутня у дисертації.

8. Загальний висновок щодо дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертаційна робота Сокол Г.М. на тему ««РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ САПОНІТУ» є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, яка відповідає вимогам п. 11 Порядку присудження наукових ступенів,

затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567. Вона відповідає вимогам стосовно наукової новизни і практичного значення, обґрунтованості і достовірності сформульованих наукових положень та висновків, повноти і завершеності, а її автор СОКОЛ Галина Миколаївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності **05.02.01 – матеріалознавство**.

Офіційний опонент,

Завідувач кафедри «Процесів, машин та обладнання в агроінженерії»
Житомирського національного агроекологічного університету
Доктор технічних наук, професор

І.Г.Грабар

