

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Руденко Олександри Станіславівни «Зарядселективні композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для електродіалізного вилучення іонів HCrO_4^- і F^- з водних розчинів», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність обраної теми дисертації. Метод електродіалізу має стійкі позиції в галузі водоочищення та підготовки води, що обумовлено його незаперечними перевагами у порівнянні зі зворотним осмосом, зокрема, значно більшим виходом прісної води (до 95%), менш жорсткими вимогами до якості води, що подається на обробку, можливістю отримання висококонцентрованих розчинів, що спрощує їх подальшу переробку з метою утилізації, а також можливістю відділення неіонізованих домішок води від таких, що перебувають у іонній формі. Разом із цим більш широке практичне використання цього методу на сучасному етапі стримується порівняно низькою хімічною стійкістю традиційних полімерних іонообмінних мембран в агресивних середовищах, зокрема, в середовищі окисників, їх чутливістю до дії високих температур, а також недостатніми можливостями вказаних мембран в плані селективного вилучення іонів певного типу. Для подолання вказаних недоліків здійснюються наукові дослідження з отримання композитних іонообмінних мембран на основі неорганічних іонітів, що характеризуються високою стійкістю до різних впливів та здатністю до селективної сорбції, та органічних полімерів, що відіграють роль зв'язуючої компоненти. Однак, у даному випадку проблема хімічної та термічної стійкості іонообмінних мембран вирішується не в повній мірі. В зв'язку із цим, дисертаційна робота Руденко О.С., направлена на створення композитних іонообмінних мембран шляхом модифікування інертної керамічної матриці гідратованим діоксидом цирконію та оксинітратом вісмуту, є актуальною як в науковому, так і практичному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності з пріоритетними напрямками наукових робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках відомчих науково-дослідних робіт: “Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних матеріалів з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)” (№ держреєстрації 0110U000615, 2010-1013 рр.), “Структурна самоорганізація сполук металів IV групи в пористій матриці та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин” (№ держреєстрації 0114U000399, 2014-2017 рр.), “Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження” (№ держреєстрації 018U003903, 2018-2021 рр.), а також конкурсних тематик: “Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення” (№ держреєстрації 0111U003270, 2012-2014

рр.) – Державна цільова науково-технічна програма “Нанотехнології та наноматеріали”, “Електро мембранні процеси за участю неорганічних та орґано-неорганічних йонообмінних матеріалів для вилучення токсичних йонів важких металів з розчинів природного та техногенного походження” (№ держреєстрації 0110U00534, 2010-2015 рр.) – програма НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища).

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи.

- Встановлено вплив співвідношення вмісту ГДЦ:ОНВ у вихідній суспензії, а також тривалості ультразвукової активації останньої на фізико-хімічні характеристики отриманого композиційного сорбенту, та визначено умови, які забезпечують одержання матеріалів з оптимальним співвідношенням селективності та швидкості сорбції (на прикладі сорбції хромат-іонів) при високій механічній міцності гранул;

- Методом рентгенофазового аналізу виявлено формування фаз $\text{V}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{V}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{V}_6\text{O}_5\text{F}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при сорбції хромат- і фторид-іонів кристалічним ОНВ, що забезпечує більш високу сорційну ємність композитів ГДЦ-ОНВ по відношенню до вказаних іонів у порівнянні з ГДЦ;

- Вперше отримано композиційні матеріали шляхом армування селективної складової (ОНВ) гідратованим діоксидом цирконію (зв'язуюча складова) у макропорах інертної керамічної матриці. Виявлено зростання співвідношення ГДЦ:ОНВ в композитах при збільшенні кількості циклів модифікування;

- Показано, що модифікування керамічної матриці компонентами ГДЦ-ОНВ призводить до збільшення мікропористості та іонообмінної ємності композитного матеріалу. Встановлено, що вміст модифікатора, за якого реалізується найбільша густина заряду, становить 1,1 %, при цьому масове співвідношення ОНВ:ГДЦ складає 1:1,68. Мембранний потенціал, визначений у розчинах HCl та HF , наближається до теоретичних значень у широкому діапазоні рН та концентрацій. Числа переносу протиіонів (аніонів) досягають 0,95.

- Виявлено нелінійність логарифімічної залежності коефіцієнту резистивності від пористості, що вказує на суттєвий внесок в електропровідність мембран обумовленої наявністю модифікатора поверхневої провідності;

- Встановлено, що в процесі електродіалізу з використанням розроблених композитних мембран розчину, який містить суміш фториду та хлориду натрію, молярне співвідношення $\text{F}:\text{Cl}$ в діалізаті зменшується в 20-40 разів, що свідчить про вибірккову селективність вказаних мембран по відношенню до фторид-іонів.

Практичне значення одержаних результатів.

- Розроблено метод синтезу композиційних сорбентів шляхом армування наночастинок селективної складової (ОНВ) часточками зв'язуючого компонента (ГДЦ), що, на противагу відомим способам, забезпечує можливість сполучення компонентів, умови утворення яких обумовлюють розклад або незворотне погіршення функціональних властивостей іншого;

- Розроблено метод об'ємного модифікування інертних керамічних матриць композитами, який полягає в армуванні сполучною складовою частинок селективної складової у макропорах матриці;

- Розроблені композиційні мембрани проявляють аніонообмінні властивості та здатні (при комбінуванні з традиційними катіонообмінними мембранами) до селективного вилучення хромат- та фторид-іонів із водних розчинів в процесі електродіалізу, що значно розширює можливості та перспективи практичного використання вказаного методу в галузі очищення та підготовки води.

- Запропоновані методи синтезу композиційних сорбентів та мембран можуть знайти використання при створенні композиційних матеріалів на основі інших складових з метою забезпечення бажаної селективності по відношенню до певних іонів. При цьому, у випадку мембран в якості матриці можуть слугувати також і полімерні матеріали.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації.

Основні наукові положення та висновки дисертаційної роботи базуються на великому обсязі експериментальних результатів, отриманих з використанням сучасних фізико-хімічних, а також класичних методів дослідження, і ґрунтовному аналізі цих результатів з урахуванням сучасних уявлень щодо взаємозв'язку фізико-хімічних властивостей іонообмінних матеріалів (селективність, електропровідність) з їх пористою структурою. Отримані експериментальні результати узгоджуються з результатами, одержаними на основі теоретичних розрахунків. Матеріали роботи обговорено та апробовано на 13 наукових конференціях як міжнародного, так і вітчизняного рівнів. В зв'язку із цим, достовірність отриманих у роботі результатів, обґрунтованість її наукових положень та висновків не викликає сумнівів.

Структура та зміст роботи. Рукопис дисертації та автореферат відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (153 найменування) та двох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 168 сторінок. Основний текст дисертації складає 126 сторінок і містить 62 рисунки та 9 таблиць.

Короткий аналіз змісту дисертаційної роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень та розкрито її зв'язок з науковими програмами; сформульовано мету та завдання досліджень, розкрито об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача; наведено дані про апробацію, публікації, структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі автором наведено огляд наукової літератури щодо екологічної проблеми, обумовленої забрудненням природних та стічних вод токсичними сполуками хрому та фтору. Проаналізовано наукову інформацію про найбільш поширені методи вилучення вказаних сполук з водних розчинів, та окреслено переваги використання з даною метою методу електродіалізу з застосуванням неорганічних іонообмінних мембран, які є більш стійкими в агресивних середовищах та могли б (при умові введення до їх складу селективної

складової) проявляти вибірково селективність по відношенню до хромат та фторид іонів. Наголошено, що відомі неорганічні іонообмінні мембрани, отримані шляхом модифікування інертної керамічної матриці наночастинками гідратованого діоксиду цирконію, виявляють аніонообмінні властивості лише у кислому середовищі, а серед неорганічних аніонообмінників практично єдиним, який виявляє виключно аніонообмінну спроможність у широкому інтервалі рН, є оксинітрат вісмуту. Останній також проявляє селективні властивості по відношенню до фторид аніонів. На основі аналізу наукових публікацій, здійсненого у першому розділі, обґрунтовано та сформульовано мету та задачі досліджень.

У другому розділі описано матеріали та методики досліджень, зокрема, методику синтезу композиційних сорбентів, що містять у якості сполучної (зв'язуючої) складової гідратований діоксид цирконію, а в якості селективної складової – оксинітрат вісмуту, а також методику модифікування інертної неорганічної матриці вказаними неорганічними компонентами. Детально описано методи дослідження складу та морфологічних особливостей одержаних композиційних сорбентів та мембран, а також їх сорбційної здатності та електрохімічних властивостей. Наведено схеми установок для дослідження мембранного потенціалу, вольт-амперних характеристик мембран, розділюючих характеристик мембран в процесі електродіалітичної обробки.

У третьому розділі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей композиційних сорбентів, синтезованих на основі ГДЦ та ОНВ з різним співвідношенням вказаних компонентів та при різній тривалості ультразвукової активації вихідної суспензії на стадії синтезу. Композиційний сорбент було отримано у вигляді сферичних гранул, розмір яких становив 0,1-1,0 мм. Встановлено, що зі зростанням тривалості ультразвукової активації суспензії ОНВ в золі ГДЦ від 1 до 15 хв. розмір часточок, які формують структуру композиту, зростає від 10 до 150 нм, при цьому питома поверхня композитного матеріалу зменшується при одночасному зростанні ефективного радіусу його пор. Виявлено більш високу сорбційну ємність композиційного сорбента по відношенню до хромат- та фторид-іонів у порівнянні з ГДЦ. На підставі рентгенофазового аналізу встановлено, що сорбція фторид- та хромат-іонів на кристалічному ОНВ супроводжується утворенням фаз $\text{Vi}_6\text{O}_5\text{F}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Vi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Vi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та $\text{Vi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, що й зумовлює значну ємність даного сорбенту по відношенню до вказаних іонів. Ємність ОНВ по хромат-іону при рН 9 перевищує аналогічну величину для ГДЦ у 4 рази. Визначено оптимальний склад композитного сорбента (40-50% ОНВ), при якому досягається достатня селективність сорбції (коефіцієнт селективності іонів $\text{HCrO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ складає 100-160) при збереженні високої швидкості процесу. Композит із зазначеним вмістом селективної складової характеризується також механічною міцністю та більш розвиненою поверхнею ($240 \text{ м}^2/\text{г}$) у порівнянні з гідратованим діоксидом цирконію ($196 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) та оксинітратом вісмуту ($16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Зроблено висновок про доцільність використання композиту із вмістом ОНВ 40-50% для модифікування інертної керамічної матриці з метою отримання неорганічних

іонообмінних мембран.

У четвертому розділі наведено результати дослідження структурних особливостей та електрохімічних властивостей неорганічних іонообмінних мембран, отриманих шляхом 2-7 кратного модифікування інертної неорганічної матриці суспензією ОНВ в золі ГДЦ. Встановлено, що при збільшенні кількості циклів модифікування у мембранах збільшується вміст ГДЦ (мольне співвідношення селективної та зв'язуючої складових змінюється з 1:0,67 до 1:3,82). Це пояснюється тим, що розмір часточок ОНВ значно перевищує аналогічну характеристику ГДЦ, що перешкоджає їх проникненню до мембрани при повторних модифікаціях. Найбільша масова доля ОНВ у модифікуючій фазі керамічної матриці (60%) досягається після двох циклів модифікування при масовому вмісті модифікатора у мембрані – 0,6%. Разом із цим, композиційна мембрана із найвищою густиною заряду та максимальною ємністю (за хлорид-іоном) отримана після чотирьох циклів модифікації при масовій долі ОНВ у модифікуючій фазі керамічної матриці 37% та масовому вмісті модифікатора у мембрані – 1,1%. Показано, що модифікування інертної керамічної матриці ГДЦ-ОНВ призводить до вторинної мікропористості, що має важливе значення для формування зарядової селективності. Встановлено, що мембранний потенціал композиційних мембран, визначений у розчинах HCl та HF, є наближеним до теоретичних значень у широкому діапазоні рН та концентрацій. Числа переносу протиіонів (аніонів) у мембрані досягають значення 0,95.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження ефективності розроблених неорганічних композиційних аніонообмінних мембран в процесах електродіалізу обробки фторид-вмісних та хромат-вмісних модельних розчинів. Виявлено, що при електродіалізі розчину, який містить суміш фториду та хлориду натрію (молярне співвідношення 1:5), вихід за струмом фторид-іонів досягає 78%, а молярне співвідношення F:Cl в діалізаті зменшується в 20-40 разів. Це свідчить про вибіркочувальну селективність вказаних мембран по відношенню до фторид-іонів. При електромембранній обробці кислого (рН=2) хромат-вмісного розчину, що моделює електроліт хромування, розроблені в дисертаційній роботі композиційні мембрани демонструють вихід за струмом хромат іонів 71-97%, а ступінь вилучення вказаного компонента в процесі електродіалізу досягає 98%.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 22 наукових працях, з них: 1 стаття – у виданні, що індексується наукометричною базою даних SCOPUS, 5 статей – у вітчизняних фахових виданнях, а також 16 тез доповідей.

Дисертаційна робота Руденко О.С. має всі ознаки завершеної наукової роботи. Текст дисертації добре ілюстрований необхідною кількістю рисунків і таблиць. Структура і зміст автореферату відповідають змісту дисертації.

За текстом дисертації є наступні зауваження та побажання:

1. Ст. 39. Не зовсім коректним є наступне твердження: “Метод електродіалізу застосовується в промисловості в меншій мірі, ніж методи зворотного осмосу та ультрафільтрації, так як практично відсутні мембрани, які б характеризувалися необхідними характеристиками: селективність, механічна міцність та стійкість до

агресивних середовищ при регенерації мембран”. Метод електродіалізу застосовується в промисловості в меншій мірі, оскільки при концентрації солей у воді $> 1,5 \text{ г/дм}^3$ енергозатрати на опріснення цим методом, вищі, ніж при використанні зворотного осмосу. Що ж до механічної міцності іонообмінних мембран та їх стійкості до дії агресивних середовищ, то вказані показники є вищими для полімерних іонообмінних мембран, ніж для полімерних зворотноосмотичних мембран. Однак, дійсно, створення іонообмінних мембран, більш стійких до дії агресивних середовищ, зокрема окисників, та здатних до селективного видалення іонів, значно сприятиме розширенню області практичного використання методу електродіалізу.

2. Ст. 55. В методиці не сказано, якою була тривалість стадії імпрегнування інертної керамічної матриці золем ГДЦ. Чому осадження гідрогелю ГДЦ у порах інертної керамічної матриці здійснювали 1 М розчином NH_4OH , а осадження в об’ємі розчину – насиченим розчином NaOH .

3. Ст. 75. Вказується, що “...введення ОНВ до ГДЦ призводить до зменшення поверхні у порівнянні з немодифікованим ГДЦ”. Однак, наведені у табл. 3 результати свідчать, навпаки, про зростання питомої поверхні у цьому випадку від 195 до 240 $\text{м}^2/\text{г}$.

4. Ст. 78. Стверджується, що зі збільшенням тривалості ультразвукової активації золю зростає ефективний радіус пор композитних сорбентів. Однак, наведені у таблиці 3 результати не узгоджуються з даним твердженням.

5. В підписах до рис. 18 та таблиці 4 слід навести мольне співвідношення ГДЦ:ОНВ в композиті. В підписах до рисунку 21 слід навести концентрацію модельних розчинів, до рисунку 22 – рН модельних розчинів та співвідношення ГДЦ:ОНВ у композиті. На рис 22 відсутня нумерація кривих.

6. В одних частинах дисертаційної роботи склад композиційних матеріалів подавався у вигляді мольного співвідношення ГДЦ:ОНВ (наприклад, табл. 5), в інших – у вигляді масового співвідношення ОНВ:ГДЦ (наприклад, табл. 7), чи в вигляді вмісту ОНВ (мас.%) (рис. 27). Це ускладнює аналіз та співставлення отриманих результатів. Зокрема, не зрозуміло, чи є однаковим масове співвідношення ГДЦ:ОНВ для кращих зразків композитних сорбентів та кращих зразків композитних мембран.

7. В дисертаційній роботі показано, що при багаторазовому модифікуванні інертних керамічних матриць суспензією ГДЦ-ОНВ одного і того ж складу (вміст ОНВ – 30-40% мас., визначений оптимальним при отриманні композитних сорбентів) у отриманих композитних мембранах збільшується вміст зв’язуючої складової (мольне співвідношення ОНВ:ГДЦ змінюється від 1:0,67 до 1:3,82). В зв’язку із цим, чи не може бути доцільним використання для модифікації саме мембран суспензії ГДЦ-ОНВ з більш високим вмістом ОНВ.

8. На рис. 49 нумерацію кривих 1 та 3 слід змінити місцями, а на рис. 62 мова, очевидно, йде про кількість електрики, а не про густину струму (вісь абсцис).

9. У роботі зустрічаються повтори (стор. 32), невдалі вирази (часу ультразвукової активації, замість тривалості ультразвукової активації, часу обміну, замість тривалості обміну), русизми (ультразвука, замість ультразвуку, ступень, замість ступінь), пунктуаційні помилки.

Проте, наведені зауваження не є принциповими та не зменшують вагомість наукового доробку автора. Вважаю, що дисертаційна робота Руденко Олександри Станіславівни “Зарядселективні композиційні мембрани на основі гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для електродіалізного вилучення іонів HCrO_4^- і F^- з водних розчинів”, яку представлено на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, є завершеною науковою працею, що виконана на високому науковому рівні та вирішує конкретну наукову задачу: встановлює вплив двокомпонентного модифікатора, який включає зв’язуючу (ГДЦ) та селективну (ОНВ) складові, на морфологічні особливості та розділові властивості неорганічних композиційних сорбентів та мембран.

За актуальністю теми, обсягом та змістом виконаних досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих в дисертації, їх достовірністю і новизною, а також повнотою їх викладення в опублікованих працях представлена дисертаційна робота відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а дисертант Руденко Олександра Станіславівна заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Старший науковий співробітник
Інституту колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Л.О. Мельник

Підпис Л.О. Мельник засвідчую:

В.о. вченого секретаря Інституту колоїдної хімії
та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник



Л.Ю. Юрлова

*Відгуки надійшли у науковця Д26.218.01
10.09.2021р.*

Вчений секретар:

(Л.Ю. Юрлова)