

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мазурик А.О.
"Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатоконпонентних водних розчинів методами адсорбції і флотації" на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11– колоїдна хімія

Дисертацію присвячено вирішенню важливої наукової проблеми, а саме встановленню закономірностей адсорбційного та флотаційного вилучення катіонних, аніонних та неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) із одно- та двокомпонентних розчинів. Вивчено адсорбційну здатність ПАР на межі поділу фаз рідина-тверда речовина та рідина-повітря, що є необхідним для встановлення оптимальних умов адсорбції та флотації.

Актуальність теми. Для розвитку теорій адсорбції та пошуку нових сфер їх практичного застосування важливим є дослідження сумісної адсорбції декількох ПАР із водних середовищ на твердих поверхнях. Це зумовлено тим, що на практиці застосовуються суміші різних ПАР для зниження поверхневого натягу, покращення змочування, емульгування, піноутворення, диспергування і стабілізації дисперсних систем. Останнім часом вивчення сумішей ПАР зосереджені на виробленні теоретичних підходів до опису взаємодії компонентів у розчинах та на межі поділу фаз, та експериментальній верифікації таких підходів. Слід зазначити, що нез'ясованими залишаються закономірності впливу складу сумішей ПАР на адсорбцію з водних розчинів, будова змішаних адсорбційних шарів та орієнтація ПАР на твердих поверхнях та на межі поділу рідина-повітря. З наукової точки зору, такі дослідження надають змогу встановити механізми формування змішаних шарів ПАР на різних міжфазних поверхнях, виявити орієнтацію асоціатів ПАР, оцінити міжчастинкову взаємодію. Зважаючи на це, актуальність роботи не викликає сумніву.

Мета роботи полягала у встановленні колоїдно-хімічних закономірностей адсорбційного та флотаційного вилучення катіонних, аніонних та неіоногенних ПАР із одно- та двокомпонентних розчинів для здійснення контролю адсорбційного та флотаційного розділення.

У роботі вирішувалися такі **завдання**:

- встановлення колоїдно-хімічних властивостей одно- та двокомпонентних розчинів ПАР;
- дослідження адсорбції ПАР на гідрофобній поверхні дрібнодиспергованого парафіну;
- визначення складу змішаних адсорбційних шарів та вплив типу ПАР на їх сумісну адсорбцію парафіном;
- встановлення впливу на адсорбцію низькомолекулярних спиртів;
- визначення оптимальних умов флотаційного розділення (рН середовища, дозування реагенту тощо);

– порівняльне дослідження адсорбційного та флотаційного вилучення ПАР з використанням парафіну.

Об’єкт дослідження становили адсорбційне та флотаційне вилучення ПАР з водних розчинів. **Предмет дослідження** – колоїдно-хімічні закономірності адсорбційного та флотаційного вилучення ПАР.

Наукова новизна роботи полягала у тому що.

– виявлено закономірності адсорбції неіоногенних, аніонних та катіонних ПАР з одно- та двокомпонентних розчинів на поверхні парафіну,

– до ізотерм адсорбції застосовано відомі моделі, визначено; визначити параметри та концентраційні межі застосування тієї або іншої моделі; на цій підставі прогнозовано перебіг адсорбційного вилучення ПАР із водних розчинів парафіном;

– визначено склад змішаних адсорбційних шарів та термодинамічних параметрів адсорбції сумішей ПАР на границі розділу розчин – парафін та розчин – повітря, виявлено синергетичний та антагоністичний ефект при сорбції ПАР з двокомпонентних розчинів;

– виявлено вплив низькомолекулярних спиртів на адсорбцію;

– встановлено кореляцію між ступенем флотаційного вилучення ПАР, ступенем переходу розчину в піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів різного складу, визначено оптимальні умови флотації;

– показано, що адсорбційний та флотаційний метод дозволяють найбільш повно видаляти ПАР з одно- та двокомпонентних розчинів (ступінь вилучення досягає 78–99%);

Практичне значення роботи полягає у тому, що розроблені підходи можуть бути використані для видалення широкого спектру різноманітних ПАР з багатокомпонентних розчинів; Результати роботи використовуються у навчальному процесі на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова. Пріоритет одержаних результатів підтверджено чотирма патентами України.

Особистий внесок автора полягав в аналізі літературних даних, виконанні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації експериментальних даних, а також у написанні патентів, тез та статей.

Дисертацію **апробовано** на ряді вітчизняних та зарубіжних конференцій. Роботу **виконано в рамках** тематик кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Для виконання роботи використовували ряд сучасних фізико-хімічних **методів**: мікроелектрофорез, тензіометрію тощо. За матеріалами дисертації **опубліковано** 12 наукових статей, з яких 4 – у виданнях, що індексуються у наукометричних базах даних Scopus і Web of Science, 3 патенти України на винахід та 1 патент на корисну модель, Дисертаційна робота **викладена** на 232 сторінках і **складається** зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел та двох додатків.

У **першому розділі** наведено критичний аналіз літературних джерел. Висвітлено такі питання: вплив ПАР на якість води у джерелах водопостачання, застосування методів очистки води від ПАР, адсорбція ПАР

з одно- та багатокomпонентних розчинів на межі поділу розчин-твердий адсорбент та розчин-повітря, флотаційне вилучення ПАР з водних розчинів. зазначається, що невирішеними залишаються питання критерію вибору адсорбентів для вилучення тих або інших ПАР, відповідності ізотерм адсорбції тим або іншим моделям тощо.

У **другому розділі** викладено опис матеріалів та методів дослідження, наведено формули, за якими обраховували експериментальні результати.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження адсорбції неіоногенних, катіонних та аніонних ПАР з одно- та двокомпонентних розчинів на межі поділу адсорбент-рідина. Встановлено, що швидкість адсорбції відповідає кінетичному рівнянню 1 порядку. Виявлено, що ізотерми адсорбції моделюються рівняннями Тьомкіна, Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла–де Бура, Гільдебранда та БЕТ. Встановлено, що для певних ділянок ізотерм справедливим є те або інше рівняння. Розраховані константи рівнянь дозволяють передбачити механізм адсорбції. Показано, що в найширшому інтервалі рівноважних концентрацій усі ізотерми задовільно описуються рівнянням Ленгмюра. Іншими словами, адсорбція відбувається на енергетично однорідній поверхні парафіну. Про значну спорідненість ПАР до парафіну свідчать високі значення ленгмюрівських констант та вільної енергії адсорбції. Згідно моделі Рубіна–Розена розраховано будову адсорбційних шарів, які утворюються у двокомпонентному розчині ПАР. Від'ємне значення параметру β вказує на сильну асоціацію ПАР в змішаному адсорбційному шарі на поверхні парафіну. Проте при еквімолярному співвідношенні компонентів, ПАР адсорбуються як у вигляді окремих молекул та іонів, так і у вигляді змішаних асоціатів. При цьому виявлено як синергетичні, так і антагоністичні ефекти. Отримані результати можуть бути корисні для розуміння механізму адсорбції ПАР на гідрофобних поверхнях та структури адсорбційного шару, а також при моделюванні адсорбції ПАР з однокомпонентних розчинів та сумішей.

У **четвертому розділі** показано, що підвищення вмісту неіоногенних ПАР у двокомпонентному розчині призводить до синергетичного ефекту, а саме до зменшення поверхневого натягу. В рамках теорії Рубіна–Розена розглянуто формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз рідина-повітря, розраховано вміст кожного компоненту у цьому шарі та встановлено наявність сильної взаємодії між компонентами суміші. Запропоновано будову адсорбційного шару, утвореного сумішами ПАР. Ця інформація є необхідною для дослідження адсорбційних властивостей будь-яких двокомпонентних сумішей ПАР та їх вилучення із багатокomпонентних водних розчинів флотаційним методом.

При оцінці поверхневих властивостей водних розчинів іоногенного ПАР у присутності неіоногенного поліетиленгліколю показано, що синергетичний ефект досягається за певних мольних співвідношень компонентів, при цьому вміст поліетиленгліколю – у 10-20 разів менший у порівнянні з іоногенним ПАР. Розраховані величини вільної енергії адсорбції Гіббса, а також параметр міжмолекулярної взаємодії підтверджують

запропонований механізм утворення асоціатів на межі поділу рідина – повітря.

Досліджено вплив концентрації, природи низькомолекулярних спиртів і будови молекул ПАР на поверхневий натяг одно- та двокомпонентних розчинів. Встановлено оптимальну концентрацію спиртів, яка є необхідною для максимально можливого зниження поверхневого натягу. Така концентрація є досить значною і становить 2,5-3,75 моль/дм³. Вплив ізопропілового спирту на поверхневий натяг є сильнішим у порівнянні з етиловим, а зростання довжини вуглеводневого ланцюга в молекулі ПАР призводить до зменшення натягу. Встановлені закономірності мають значення для регулювання фізико-хімічних властивостей сумішей ПАР, зокрема дозволяють досягнути посилення їх дії ПАР для вирішення ряду практичних задач.

Автором вперше застосовано модель Файнермана–Міллера для опису трикомпонентних систем (аніонна ПАР, неіоногенна ПАР та спирт). Доведено можливість використання цієї моделі для прогнозування зміни поверхневого натягу одно- та двокомпонентних розчинів ПАР, які додатково містять низькомолекулярний спирт.

У **п'ятому розділі** розглянуто флотаційне вилучення неіоногенних, катіонних та аніонних ПАР із двокомпонентних розчинів. Досліджено закономірності вилучення ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотосорбції та флотофлокуляції. На практиці можна застосовувати той або інший метод в залежності від складу розчину. Вперше встановлено взаємозв'язок між колоїдно-хімічними властивостями досліджуваних ПАР, складом розчину та ступенем їх вилучення з багатокомпонентних сумішей.

На основі вивчення поверхневих властивостей сумішей іоногенних та неіоногенних ПАР встановлено можливість інтенсифікації їх флотаційного вилучення: ступінь вилучення ПАР збільшується, а висота рідини у піну – зменшується. Показано, що найбільше флотаційне вилучення ПАР відбувається у сильнокислому та сильнолужному середовищах. Виявлено, що введення поліетиленгліколів до розчинів неіоногенних ПАР збільшує ступінь вилучення останніх та розширює область оптимальних значень рН розчинів. Встановлено, що методом осаджувальної флотації з використанням добавок гексаціанофератів (II, III) калію, можна не лише інтенсифікувати флотаційне вилучення ПАР, але й досягти відповідності їх залишкової концентрації гранично допустимим значенням.

Виявлено, що добавки парафіну, агар-агару, желатину, поліетиленгліколів тощо підвищують ступінь вилучення ПАР як із одно- так і з двокомпонентних розчинів, а також збільшують швидкість флотації. Зроблено порівняльний аналіз адсорбції та флотації. Виявлено, що обидва методи є ефективними та дозволяють досягти високого ступеня вилучення ПАР ((85-99%). Отримані дані є корисними для флотаційного вилучення сумішей ПАР різної природи із технологічних водних розчинів та стічних вод.

Висновки є цілком адекватними змісту дисертації. Слід особливо відзначити, що у роботі використано великий масив експериментальних даних, достовірність яких не викликає сумніву.

Водночас, до дисертації необхідно зробити деякі зауваження:

Дисертація містить багато символів та аббревіатур, проте відсутність їх переліку утруднює сприйняття матеріалу.

Вступ, наукова новизна одержаних результатів. Незважаючи на великий обсяг інформації, наведений у цьому підрозділі, деякі положення варто було б конкретизувати. Наприклад, які переваги встановлено для флотаційного методу видалення ПАР з водних розчинів?

Розділ 1. Слід звернути увагу на відсутність посилань на джерела, які датуються 2018-2020 роками (за виключенням робіт автора). Виникає питання: а наскільки доцільно використовувати рівняння Дубініна - Радускевича до адсорбції ПАР (с. 38-39)? Адже така модель передбачає, що молекула адсорбату повністю займає пору.

Розділ 2. Варто було б обґрунтувати вибір парафіну в якості адсорбенту, а також навести схему флотаційної установки. На жаль, сприйняття матеріалу утруднює відсутність структурних формул ПАР, які використовували для досліджень.

Розділ 3. На мій погляд, розділ є перевантаженим оригінальними експериментальними даними, представленими у вигляді ізотерм адсорбції, які треба було б апроксимувати тією або іншою функцією.

Варто зазначити, що відповідність ізотерм тій або іншій моделі передбачає лінійність відповідних залежностей (логарифмічних, напівлогарифмічних тощо). На жаль, ізотерми у лінійному вигляді не наведено. В розділі містяться тільки кінцеві результати – константи рівнянь. Тому пересічному читачеві важко судити, якій саме ділянці ізотерм відповідає та або інша модель, і скільки експериментальних точок містить ділянка.

Розділ 4. Не зовсім зрозуміло, чому не співпадають експериментальні та розраховані залежності концентрацій, необхідних для досягнення певного поверхневого натягу, від мольної доли ПАР (рис. 4.5 б).

На жаль, утворення асоціатів обґрунтовано лише на підставі розрахунків адсорбційних даних. Дані ІЧ та КР спектроскопії прикрасили б роботу.

Розділ 5. Наскільки, на думку автора, є доцільним додавання до розчинів ПАР гексаціаноферрату(III) калію, який схильний до гідролізу, що супроводжується вивільненням ціанід-іонів?

На жаль, у розділі не наведені кінетичні криві флотаційного вилучення ПАР.

Вказані зауваження не є принциповими та не знижують наукову та практичну значимість роботи, яка, в загальному, справляє позитивне враження.

Дисертаційна робота Мазурик А.О. є закінченим науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним

значенням отриманих результатів та повнотою викладення матеріалів в опублікованих працях повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій. Автореферат є ідентичним за змістом дисертації. Дисертація відповідає профілю спеціальності 02.00.11– колоїдна хімія, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за цією спеціальністю.

Провідний науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
докт. хім. наук, старш. наук. співр.

Ю.С. Дзязько

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую

Вчений секретар Інституту
канд. хім. наук, старш. наук. співр.

Л.С. Лисюк

