

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу **Мазурик Аліни Олександрівни**, «**Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатокомпонентних водних розчинів методами адсорбції і флотації**», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Зміст дисертаційної роботи Мазурик Аліни Олександрівни, автореферат дисертації та дані надрукованих праць і патентів за темою роботи дозволяє зробити обґрунтовані висновки про те, що виконане багатопланове наукове дослідження є актуальним і вельми своєчасним. Це пов’язано з тим, що цікавість дослідників, в тому числі працюючих у сфері «зеленої хімії», останнім часом зростає до вивчення колоїдно-хімічних закономірностей адсорбційних процесів складних сумішей ПАР в системах розчин ПАР – тверда поверхня і розчин ПАР – повітря в порівнянні із більш досконало вивченими залежностями для індивідуальних ПАР. Закономірності впливу складу суміші ПАР на характеристики їх адсорбції з водних розчинів шляхом встановлення механізмів таких процесів на твердих поверхнях поки що всебічно не вивчені і детально не обґрунтовані. Тому колоїдно-хімічні засади цих процесів, які до того ж мають велике практичне значення, уважно і всебічно досліджено і проаналізовано в дисертаційній роботі Мазурик А.О. Мета дисертаційної роботи – встановити колоїдно-хімічні закономірності адсорбційного та флотаційного вилучення деяких найбільш розповсюджених аніонних, катіонних і неіоногенних ПАР із їх індивідуальних і бінарних розчинів, вивчити їх адсорбційну здатність на межі поділу фаз розчин – тверде тіло і розчин – повітря, що необхідно для визначення оптимальних умов проведення та свідомого регулювання процесів адсорбції та флотації.

За матеріалами дисертації опубліковано 38 робіт, з них 12 статей в українських виданнях та виданнях близького і дальнього зарубіжжя, в тому числі в загальновизнаних фахових колоїдно-хімічних виданнях; в 23 тезах доповідей на

міжнародних і українських конференціях; та в 3-х патентах України (один з них на корисну модель). Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (305 посилань) і додатків. Роботу викладено на 222 сторінках, додатки наведені на сторінках 223-228, а список посилань на сторінках 188-222.

У **Вступі** надано загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми дисертації, надані методи і методики дослідження, мета і завдання досліджень, визначено новизну і практичну цінність роботи, а також оцінено особистий внесок здобувачки наукового ступеня.

У **Першому розділі** ґрунтовно проаналізовано з позицій «зеленої хімії» вплив ПАР на водні ресурси та методи вилучення з них шкідливих ПАР. Наведено характеристику поверхнево-активних речовин та їх вплив на якість водних ресурсів. Розглянуто основні методи очистки води від ПАР, а також адсорбції індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі контакту розчин – тверде тіло. Також розглянуто процеси на межі поділу розчин – повітря та флотаційного вилучення ПАР з водних розчинів.

У **Другому розділі** авторкою дисертації Мазурик А.О. обґрунтовано вибір матеріалів та всебічних методів і методик досліджень. Серед останніх – сорбційні та флотаційні дослідження; дослідження колоїдно-хімічних властивостей парафіну, в яких використовувались ультразвукове диспергування, фотоелектроколорометрія, тензиметрія, мікроелектрофорез, оптична мікроскопія, іонометрія та термодинамічні і кінетичні методи. В якості неіоногенних індивідуальних ПАР (НПАР) були вибрані Твін-21, Твін-20, Твін-40, Твін-60 та Твін-80, а в якості технічних НПАР були вибрані ОП-7 (моноалкілфеноловий етер на основі поліетиленгліколю) та ОС-20 (суміш поліоксиетиленових етерів вищих жирних спиртів). В якості аніонного ПАР (АПАР) був вибраний ДДСН з формулою $C_{12}H_{25}OSO_3Na$. В якості катіонних ПАР (КПАР) були вибрані ХДДП ($C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$) та ХДДА з формулою $C_{12}H_{25}NH_3Cl$.

У **Третьому розділі** розглянуто адсорбцію Твінів, додецилсульфонату натрію (ДДСН), хлориду додециламонію (ХДДА) та хлориду додецилпіридинію

(ХДДП) з індивідуальних та бінарних водних розчинів на поверхні парафіну. При цьому вивчались кінетика адсорбції, ізотерми адсорбції та їх описання за допомогою основних рівнянь ізотерм адсорбції. В умовах проведення дослідів адсорбція ПАР на поверхні парафіну визначається процесом масопереносу на межі поділу фаз і взаємодією молекул і полімолекулярних структур адсорбату із зовнішньою поверхнею адсорбенту. Лімітуючою стадією процесу є зовнішня дифузія адсорбуємих молекул або іонів ПАР з розчину. У підсумках до Розділу 3 відмічено, що обраний колоїдно-хімічний підхід, спрямований на вилучення багатокомпонентних розчинів, виправдав себе і дозволив отримати нові більш досконалі уявлення про механізми процесів адсорбції бінарних сумішей на поверхні парафіну. Було встановлено, що основні рівняння ізотерм адсорбції (рівняння Темкина, Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла-деБура, Гільденбрранда та БЕТ) можна використовувати для опису адсорбції досліджених ПАР та їх сумішей. Таким чином авторка дисертаційної роботи Мазурик А.О. приходить до висновку, що в найширшому інтервалі рівноважних концентрацій індивідуальних та змішаних розчинів ПАР усі ізотерми адсорбції описуються рівнянням Ленгмюра, а сам процес носить фізичний характер. В той же час розраховані дані вказують на сильну асоціацію ПАР в змішаному адсорбційному шарі на поверхні парафіну і, відповідно, на можливість хімічних міжфазових контактів на нанорівні згідно останніх уявлень фізико-хімічної механіки і геомеханіки, також підтверджених експериментально.

У Четвертому розділі розглянуто адсорбцію Твінів і додецилсульфонату натрію з багатокомпонентних водних розчинів на межі поділу фаз розчин-повітря у порівнянні з адсорбцією індивідуальних ПАР. Такі дослідження важливі для вивчення процесів, в яких необхідне зниження поверхневої енергії. Зокрема при прогнозуванні ефективності флотаційного вилучення ПАР. Додатково розглянуто вплив низькомолекулярних спиртів на адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів додецилсульфонату натрію на межі поділу фаз розчин-повітря, а також міцелоутворення останнього в присутності поліетиленгліколю. На основі даних проведенного комплексного дослідження колоїдно-хімічних

властивостей бінарних водних розчинів ПАР різної хімічної природи [АПАР-ДДСН та НПАР-(Твін-40, Твін-60)] встановлено, що підвищення вмісту неіоногенних ПАР типу Твінів сприяє зменшенню поверхневого натягу змішаного розчину ПАР, що пояснюється синергетичним ефектом. Але використовуючи модель Рубіна-Розена, не тільки підтверджено формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря та встановлено наявність сильної взаємодії між компонентами суміші. На підставі висунутого фізичного механізму взаємодії ДДСН з Твінами у бінарному водному розчині запропоновано схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твін-ДДСН, що недостатньо для пояснення сильного синергетичного ефекту та сильної взаємодії між компонентами ПАР в суміші на основі класичних уявлень. Сучасний розвиток нанонауки вказує на наявність виникнення хімічних взаємодій на нанохімічному рівні згідно законів фізико-хімічної механіки, розвинутої Ребіндером і вдосконаленої його послідовниками (брати Перцови Н.В. та А.В.), вченням про фазові контакти, які вміщують не менше ніж 10^3 міжмолекулярних зв'язків, що підтверджено останнім часом експериментально.

У П'ятому розділі розглянуто процеси вилучення ПАР із багатокомпонентних та індивідуальних водних розчинів методом флотації. Досліджено вилучення Твін-21, ОП-7 та ОС-20 із індивідуальних водних розчинів ПАР методом пінного фракціонування. Розглянуто вплив pH середовища та добавок реагентів на вилучення ПАР методом флотації.

Досліджено також вилучення Твінів, додецилсульфонату натрію та хлориду додецилпіридинію з бінарних водних розчинів методом флотації. При цьому вивчались поверхневе концентрування суміші аніонних або катіонних ПАР з неіоногенними ПАР (Твінами) та прогнозувалась ефективність процесу вилучення вище вказаних ПАР з бінарних водних розчинів при зміні pH та кінетики процесу.

Вивчались процеси в умовах використання сорбційної мікрофлотації та флотофлокуляції: в присутності високомолекулярних реагентів – полівінілового спирту і поліакриламіду; в присутності низькомолекулярних спиртів. Також

порівнювалось сорбційне і флотосорбційне вилучення ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотосорбції та флотофлокуляції, завдяки чому вдалось обґрунтувати свідомий вибір методів очистки техногенних розчинів ПАР, які мають багатокомпонентний склад.

Підсумовуючи результати, викладені в експериментальних розділах 2 – 5 і порівнюючи їх з результатами інших авторів, викладених в аналітичному першому розділі, можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Мазурик А.О. має незаперечне наукове і практичне значення. Наукову новизну і достовірність отриманих результатів підтверджено застосуванням всебічних сучасних і класичних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів і методик досліджень. Цей висновок обґрунтовано достатньою фаховою аналітичною оцінкою отриманих експериментальних даних. Об’єм публікацій в фахових наукових виданнях є достатнім. Зміст автореферату і основних положень дисертації ідентичні. Оформлення дисертації, стиль викладення матеріалу, літературна мова, практична відсутність орфографічних і технічних помилок свідчать про те, що авторка дисертації уважно і фахово виконала надану роботу.

Визнаючи в цілому вагомі нові і позитивні наукові результати, викладені в дисертаційній роботі Мазурик А.О., слід зробити деякі несуттєві зауваження, які не впливають на позитивну оцінку роботи:

1. Добре підготовлений і всебічно проаналізований літературний огляд більше стосується технологічних особливостей процесів. Слід було б закінчити його більш чітким формулюванням мети і задач дослідження, які краще надано у Вступі.
2. Дуже великий експериментальний матеріал не завжди послідовно оброблений з метою отримання конкретних взаємозв’язаних висновків.
3. В роботі в Розділі 2 відмічено, що тривалість сорбційного процесу складає 1-2,5 годин. Найбільш вірогідно, що в цих умовах адсорбційний процес також супроводжується міжфазними наноконтактними поверхневими нанохімічними взаємодіями або утворенням складних фазових контактів на рівні більше 10^3

зв'язків, відомих у фізико-хімічній механіці (Щукін Е.Д., Перцов А.В., Амеліна Е.А. Коллоидная химия. Москва: Высшая школа, 2006. – 444 с.).

Однак вказані зауваження не є принциповими і не зменшують загальне позитивне враження від дисертаційної роботи. Ознайомлення із змістом дисертації Мазурик А.О., авторефератом та опублікованими статтями, тезами і патентами дозволяє зробити висновок про те, що робота є завершеним дослідженням, виконаним на високому фаховому рівні, на що вказують і матеріали відповідних публікацій. Основний зміст дисертації повністю відображенено у 12 статтях, з яких 3 надруковано у наукових фахових журналах, цитованих у Scopus і WoS, а також в 3-х патентах України. Матеріали дисертації апробовано на 23 міжнародних і українських конференціях.

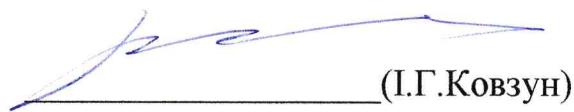
Мету представленої до захисту дисертації повністю досягнуто, а заплановані завдання виконано у повному обсязі. Здобувачем отримано нові науково обґрунтовані результати, які вирішують важливу наукову проблему – систематизацію з позицій колоїдної хімії існуючих уявлень про напрямки створення ефективних методів вилучення ПАР з водних розчинів з урахуванням досягнень колоїдної хімії та колоїдно-хімічного матеріалознавства, а також вирішення проблеми наукового обґрунтування і розробки ефективних способів колоїдно-хімічного регулювання технологічними процесами очистки рідин від складних ПАР методами сорбції та флотації.

Дисертаційна робота Мазурик А.О. відповідає паспорту спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія.

Беручи до уваги актуальність теми дисертації, отримані нові наукові результати, їх достовірність, наукове і практичне значення, вважаю, що дисертаційна робота на тему «Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатокомпонентних водних розчинів методами адсорбції і флотації» відповідає вимогам п. 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а авторка дисертаційної

роботи, **Мазурик Аліна Олександрівна**, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 - колоїдна хімія.

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук,
професор,
провідний науковий співробітник
Інституту біоколоїдної хімії
імені Ф.Д.Овчаренка НАН України
Ковзун Ігор Григорович



(І.Г.Ковзун)

Підпис д.х.н., професора
Ковзуна Ігоря Григоровича
підтверджую:
Учений секретар ІБКХ
імені Ф.Д.Овчаренка НАНУ



(О.Ю.Войтенко)

