

Голові разової спеціалізованої вченої ради ДФ 20 051.123 Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, доктору фізико-математичних наук, професору Яремію Івану Петровичу

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, професора, професора кафедри технології неорганічних речовин та екології Українського державного університету науки і технологій **Фролової Лілії Анатоліївни** на дисертацію **Данилюка Назарія Володимировича «Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду»** подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми. На теперішній час виконуються численні дослідження з розробки та удосконалення технологій очищення стічних вод через їх негативний вплив на водні екосистеми внаслідок не ефективного очищення від забруднюючих речовин, що утворюються в промислових процесах. Органічні сполуки дуже поширені забруднювачі через їх широкий круг застосування, високу стійкість до традиційних методів очищення, низькі концентрації та токсичну дію. Використання поглиблених процесів окислення, які вміщують процеси озонування, дію УФ випромінювання, електроліз, фотокаталіз, є досить ефективним. Серед різноманітних методів очищення від органічних сполук різних класів в останні роки широко досліджується гетерогенні каталізатори для використання в процесах поглибленого окиснення (ППО). Впродовж останніх років синтез фотокаталізаторів та визначення їх ефективності викликає значну увагу науковців. Наразі багато зусиль

докладається, щоб розробити нові фотокаталізатори з високою стійкістю та активністю по відношенню реакції деградації органічних поллютантів.

Незважаючи на певні досягнення в області практичного застосування фотокаталізаторів, все ще залишається багато питань, які потребують додаткового дослідження та теоретичного обґрунтування.

Наукова новизна дисертаційної роботи визначається тим, що відповідно до її мети було досліджено каталітичну активність оксидів феруму та титану (IV) під час очищення води від органічних токсикантів в присутності гідроген пероксиду, а саме: досліджено фотокаталітичну активність зразків $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$; досліджено каталітичну активність гранул гематитового каталізатора в процесі розкладання гідроген пероксиду у протічному реакторі; процеси фотокаталітичної деструкції барвників на фотокаталізаторах TiO_2/AgI та на рутильному фотокаталізаторі; розроблено ефективні експрес-методики аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників; визначено порядок реакцій деструкції органічних сполук, основні кінетичні показники.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що оксидні каталізатори можуть використовуватись для ефективною деструкції органічних сполук у промислових системах очищення стічних вод. Отримані експериментальні дані можуть стати основою для розробки технологій водоочищення та водопідготовки.

Метод моніторингу кінетики деструкції забарвлених речовин з використанням люксметру може бути використаний для масового тестування фотокаталізаторів в режимі реального часу.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За змістом дисертація Данилюка Назарія Володимировича «Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду», представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії, повністю відповідає спеціальності 102 Хімія.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація складається із вступу, п'ятьох розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 195 сторінках, містить 88 рисунків, 27 таблиць і 204 бібліографічних посилання.

Матеріали дисертаційної роботи викладені у 10 статтях фахових наукових журналах (з них 8 статей у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, з кватилем Q1-Q3), 1 патенті України на корисну модель та оприлюднені на 11 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і основні завдання дослідження, представлено наукову новизну і практичну цінність результатів.

Перший розділ роботи містить детальний аналіз як практичних аспектів застосування процесів поглибленого окиснення для каталітичного очищення води, так і основні механізми активації H_2O_2 в присутності гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів. Систематично розглянуто переваги та недоліки існуючих фотокаталізаторів. Детально описано проточні реактори та мікрофотореактори періодичної дії для вимірювання швидкості фотокаталітичних реакцій у реальному часі.

У другому розділі описано методи синтезу гетерогенних фотокаталізаторів. Наведено опис фізико-хімічних методів аналізу оксидних матеріалів (дифракційний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ- та месбауерівська спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту і оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES)). Представлено методи досліджень каталітичних властивостей гетерогенних фотокаталізаторів та фотокаталітичних властивостей за допомогою спектрофотометрії. Описано розроблені експрес-методи реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій в режимі реального часу за допомогою смартфона та цифрового люксметра.

У третьому розділі дисертації наведено результати дослідження властивостей наночастинок складу $Fe_{3-x}Mn_xO_4$, (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15;$

0,2; 0,25) отриманих методом співосадження. Структурний аналіз отриманих каталізаторів проведено з використанням методів X-променевого дифракційного аналізу та месбауерівської спектроскопії. Визначені фізико-хімічні властивості матеріалів. Детально описано каталітичні властивості зразків під час окиснення окситетрацикліну та інактивації бактерій *Escherichia coli*. На основі отриманих результатів, встановлено взаємозв'язок між розмірами кристалітів та каталітичною активністю синтезованих каталізаторів. Наведено результати токсикологічного аналізу очищеної води. Збільшення вмісту іонів Mn^{2+} у магнетиті, призводить до підвищення ефективності синтезованих каталізаторів та до зниження токсичності очищеної води.

У четвертому розділі дисертації описано закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі. Розроблено методику приготування гранул гематиту для наповнення проточного реактора з нерухомим шаром. Досліджено структурно-морфологічні властивості гематитового каталізатора. Ефективність гематитового каталізатора показано на прикладі процесу розкладу H_2O_2 .

У п'ятому розділі дисертації описано вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості титан(IV) оксидів у процесах очищення води від органічних барвників. Представлено розроблені експрес-методи аналізу швидкості фотокаталітичної деструкції барвників за допомогою смартфона та люксометру. Описано фотокаталітичну активність TiO_2 , отриманого низькотемпературним методом та методом обернених міцел, під час розкладу барвників Конго червоного, Метилоранжу та Direct Red 23 в присутності H_2O_2 . Описано фотокаталітичну активність наногетероструктур TiO_2/AgI під дією видимого та УФ-випромінювання. Встановлено, що за ефективністю фотодеградації барвників Конго червоного та Метилоранжу досліджувані зразки розташовано в наступному порядку: $TiO_2/20AgI < TiO_2/30AgI < TiO_2/40AgI$. Показано, що процеси деструкції барвників описуються кінетичною моделлю першого порядку і для найактивнішого зразка $TiO_2/40AgI$ константи швидкості деградації барвників під впливом УФ-опромінювання дорівнюють $0,410 \text{ хв}^{-1}$ (для Конго червоного) та $0,369 \text{ хв}^{-1}$ (для Метилоранжу).

Показано вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичну активність рутильного TiO_2 . Оптимальними параметрами фотокаталітичної деструкції Конго червоного є 1,5 г/л фотокаталізатора рутилу і 5 мМ H_2O_2 , які забезпечують повний розклад барвника, з константою швидкості реакції $2,196 \text{ хв}^{-1}$.

Таким чином, дисертаційна робота є комплексною, з використанням сучасного обладнання та методів математичного моделювання. Синтезовані зразки фотокаталізаторів детально досліджені. Отримані результати можуть бути засадничими для створення новітніх технологічних схем очищення води. До важливих результатів можна також віднести систему моніторингу з використанням люксометру для масового тестування фотокаталізаторів в режимі реального часу.

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте існує низка зауважень:

1. По тексті дисертації наведена формула $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, (де $x = 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$), що не відбиває співвідношення катіонів $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ у сполуці.
2. На сторінці 65 наведено: «Найактивніші зразки $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ більш детально досліджували, змінюючи концентрацію ОТЦ.» Запропоновані хімічні сполуки не є електронейтральними.
3. У дисертації на стор. 81 стверджується: «Криві розкладу ОТЦ описані кінетичною моделлю першого порядку (Рис. 3.5 г-д).» Але не наведено підтверджуючих розрахунків залежності зміни концентрації від часу в різних координатах для порівняння.
4. На сторінці 85 (рис. 3.9) наведено графік залежності константи швидкості реакції деструкції від концентрації вихідної речовини (окситетрацикліну). Чим можна пояснити таку залежність?
5. В роботі використовується метод математичного планування експерименту, але в тексті дисертації немає відповідного детального плану проведення експерименту (табл. 2.3) і отриманих результатів.

Проте наведені недоліки та зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Висновок. Дисертаційна робота Данилюка Назарія Володимировича «Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду» є завершеною науковою роботою, яка містить великий обсяг досліджень, проведених автором. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота повністю відповідає усім вимогам МОН України: «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 (зі змінами) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), які пред'являються до дисертацій, а її автор Данилюк Н.В., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технології неорганічних
речовин та екології Українського державного
університету науки і технологій

Лілія ФРОЛОВА