

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Мільовича Степана Степановича**
**«Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості,
оптимізація параметрів, практичне використання»,**
подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
зі спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія

Природні мінерали групи цеолітів завдяки поєднанню їх структурних особливостей та широкої гами хімічних елементів, що можуть входити до їх структури, є унікальними матеріалами, що широко використовуються в найрізноманітніших сферах людської діяльності. Важливими характеристиками цеолітів, зокрема, клиноптилоліту, є механічна міцність, стійкість до корозійних середовищ, здатність поглинати незначні кількості речовин, висока сорбційна здатність та селективність, можливість модифікації та регенерації, термостійкість, дешевизна та доступність. Завдяки чітко визначеному розміру пор та внутрішніх порожнин клиноптилоліт є ефективним сорбентом для багатьох органічних та неорганічних речовин, зокрема важких металів. Тому тема дисертаційної роботи С.С. Мільовича, присвячена комплексному дослідженню хімічного складу, структури та іонообмінних властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту Сокирницького родовища з метою їх використання для очистки вод та ґрунтів від забруднення важкими металами є, безперечно, актуальною. Про актуальність роботи свідчить також той факт, що вона виконувалась в рамках цілої низки держбюджетних тем, а саме: «Розробка методів дезактивації ґрунтів, заражених іонами важких металів», «Розробка синтетичних ґрунтів», «Розробка фільтрів для очищення питної води», «Дослідження вмісту характерних компонентів забруднення повітря та ґрунту» та «Дослідження процесів окиснення n-алканів на кислотно-основних каталізаторах». Дисертант поставив собі за мету дослідити можливість практичного використання різних форм клиноптилоліту для очистки вод та ґрунтів від забруднення важкими металами, та покращення родючості ґрунтів. І слід відмітити, що використавши комплекс сучасних арбітражних експериментальних методів дослідження у поєднанні із квантовохімічними та термодинамічними розрахунками, він впорався із цим завданням.

Дисертаційна робота Мільовича С.С. викладена на 232 сторінках, з яких основний текст складає 154 сторінки, і складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та темами, визначається мета та завдання дослідження, показана наукова новизна та практична цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літературних даних стосовно структури та хімічного складу природних клиноптилолітів, їх іонообмінних та сорбційних властивостей, описуються відомі способи модифікації природних цеолітів та області їх промислового використання. Окремо порівнюються токсикологічні характеристики вибраних важких металів та їх негативний вплив на людський організм та навколишнє середовище.

У **другому розділі** детально описано різноманітні методики дослідження кристалічної структури, мікроструктурних параметрів, складу та морфології природного та модифікованих форм клиноптилоліту, їх термохімічних та сорбційних характеристик. Окремо описуються методи визначення концентрації іонів Алюмінію та деяких важких металів, методика калориметричних вимірювань та квантово-хімічних розрахунків. Специфіка досліджуваних об'єктів вимагала використання сучасних арбітражних методів дифракційних, спектральних, мікроскопічних та термохімічних дослідження як для структурної та фазової характеристики цеолітних матеріалів, так і для вивчення їх іонообмінних та сорбційних властивостей. Таке поєднання різноманітних арбітражних методів дослідження, які використовував дисертант на всіх етапах досліджень, може бути запорукою достовірності отриманих результатів.

Основні результати роботи викладені у **Розділах 3, 4 та 5**. Результати дослідження фазового та хімічного складу природного клиноптилоліту та різних його модифікованих форм, отримані арбітражними дифракційними та спектроскопічними методами, досить добре узгоджуються із відомими літературними даними для відповідних цеолітів із Сокирницького та інших родовищ. Автор проводить доволі детальний кристалохімічний аналіз, порівнюючи міжатомні віддалі в структурі клиноптилоліту із відповідними даними для оксидів основних структуроутворюючих елементів (Al, Si, Ca, K, Na), на основі чого робить висновок про ступінь іонності (ковалентності) тих чи інших зв'язків. До цієї частини роботи у мене є низка зауважень, викладених нижче. У Розділі 3 також аналізується вплив термічної обробки та хімічної модифікації на параметри елементарної комірки та мікроструктурні параметри клиноптилоліту, а також термічна поведінка натурального та різних модифікованих форм.

У **четвертому розділі** представлені результати дослідження сорбції іонів деяких важких металів (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) із водних розчинів на природному клиноптилоліті Сокирницького родовища, а також на його різних модифікованих формах. Для порівняння проведено також дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту з інших родовищ. Знайдений кореляційний зв'язок між величиною сорбції іонів важких металів із жорсткістю відповідних іонів. Відрадно, що отримані автором експериментальні результати підтверджуються термодинамічними розрахунками різноманітних іонообмінних процесів, що можуть відбуватися у клиноптилоліті. На основі отриманих результатів розроблені рекомендації щодо можливого використання різних форм клиноптилоліту для очистки вод.

Вплив добавок клиноптилоліту на властивості ґрунтів досліджується у **п'ятому розділі**. У ньому аналізується здатність клиноптилоліту зменшувати концентрацію важких металів у штучно забрудненому ґрунті та у рослинах, вирощених на ньому, а також впливати на зміну водневого показника ґрунтового розчину. Приводяться результати термодинамічних розрахунків модельних систем для оцінки можливого впливу гумінових кислот на процеси іонного обміну важких металів на внесеному у ґрунт клиноптилоліті.

Всі основні положення дисертації підсумовуються у **«Висновках»**, зроблених дисертантом.

Однак представлена робота не позбавлена низки недоліків, серед яких можна вказати на наступні.

1. Не зрозуміло, чому як базову модель для структурних досліджень було вибрано не структуру природного (*natural*) клиноптилоліту із Орегонського родовища складу $\text{Ca}_{2.1}\text{Mg}_{0.3}\text{Na}_{2.5}\text{K}_{0.28}\text{Al}_{8.0}\text{Si}_{28.2}\text{O}_{72}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$, приведену у Т. Armbruster, M.E. Gunter, *American Mineralogist* 76 (1991) 1872 (посилання № 39 дисертації), а одну із чотирьох дегідратованих форм після третього етапу дегідратації (*dehyd3*), описану у цій же публікації. Адже перша модель структури із параметрами комірки $a=17.64 \text{ \AA}$; $b=17.94 \text{ \AA}$ та $c=7.405 \text{ \AA}$ значно краще описує структуру Сокирницького клиноптилоліту, ніж використана у дисертації модель.

2. Судячи із Додатку Б, розрахунок параметрів елементарної комірки природного клиноптилоліту був проведений за положеннями 59 рефлексів дифрактограми. Мені не зрозуміло, як дисертант зумів знайти таку кількість рефлексів на дифрактограмі, (Рис. 3.8), на якій від сили можна ідентифікувати 20-25 піків. Очевидно, це також є однією із причин великої розбіжності між експериментальними та розрахованими положеннями більшості Бреґівських максимумів (для природного клиноптилоліту лише 17 із 59 відповідають критерію ICDD $\Delta 2\theta \leq \pm 0.05^\circ$). Іншою причиною очевидно є те, що переважна більшість рефлексів у структурі клиноптилоліту є суперпозицією декількох Бреґівських максимумів, розділити які за порошковою дифрактограмою неможливо. Тому у таких випадках значно краще використовувати повнопрофільні методи уточнення параметрів комірки, такі як метод Ле-Бейла або Рітвельда (останній при фіксованих координатах атомів із літературних джерел). До речі, із тексту дисертації не зрозуміло, звідки взяті координати атомів у структурі природного клиноптилоліту, приведені у Таб. 3.8.

3. Пряме порівняння міжатомних віддалей Al-O в клиноптилоліті та в оксиді алюмінію Al_2O_3 (ст. 70-71) є не зовсім коректним, оскільки в цих структурах іони Al знаходяться в різному координаційному оточенні – тетраедричному та октаедричному, відповідно. До речі, із тексту не зрозуміло, міжатомні віддалі для яких із багатьох структурних модифікацій Al_2O_3 та SiO_2 приведені у Таблиці 3.10 та на Рис. 3.15. Взагалі, на мою думку, висновки про посилення ковалентності чи іонності зв'язків (ст. 70), зроблені лише на основі порівняння міжатомних віддалей в цеоліті та в оксидах металів, є доволі дискусійними.

4. Сорбційні властивості природного клиноптилоліту Сокирницького родовища та його Н-форм по відношенню до важких металів, зокрема до Cd та Cu свого часу були дуже детально досліджені групою науковців із Львівського університету ім. І. Франка. Зокрема, було показано (*Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 183-196; *Adsorption Science and Technology*, 17 (1999) 125-134, та ін.), що сорбційна здатність клиноптилоліту дуже сильно залежить (в декілька разів і навіть порядків!) від температури попередньої термічної обробки Н-форм клиноптилоліту та від рН середовища. На жаль, автор не проводить жодного порівняння отриманих результатів із цими та іншими літературними даними, і взагалі не вказує, при якому рН середовища проводилися вимірювання сорбційних властивостей.

5. Із дисертації не ясно, на якій площі ділянок проводили досліди із штучно забрудненими та модифікованими клиноптилолітом ґрунтами та якою була середня товщина шару ґрунту.

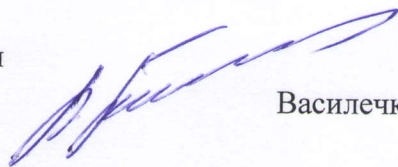
6. В роботі зустрічаються невдалі формулювання та неточності. Так, на ст. 66 говориться, що кристалічна гратка клиноптилоліту складається із ... *тригональних призм* $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$, хоча насправді це є тетраедри. На ст. 66-67 написано, що іони Na^+/K^+ ... *п'ятьма зв'язками* (виділення мої) ... *координують* чотири каркасні тетраедри. Але ж ці іони з'єднані із цеолітним каркасом іонним зв'язком, який є ненапрямленим. На ст. 70 можна зустріти вираз «*при переході* (виділення моє) від оксидів Алюмінію та Силіцію до клиноптилоліту міжатомні віддалі зменшуються». Оскільки такого переходу насправді не існує, краще написати «*порівняно із оксидами* ... міжатомні віддалі зменшуються».

7. У дисертації трапляються рисунки низької якості. Зокрема, це Рис. 3.2, на якому практично неможливо оцінити масштаб, а також Рис. 3.7, 3.8 та 3.24 із надзвичайно дрібним шрифтом. На Рис. 2.1 очевидно помилково позначені термостат (1) і фільтр (3). В дисертації зустрічаються орфографічні, пунктуаційні, стилістичні помилки та опечатки.

Проте слід зазначити, що приведені зауваження до дисертації не мають принципового характеру і не впливають на загальне позитивне враження від роботи. Результати дисертаційної роботи опубліковані у авторитетних наукових журналах, а також апробовані на численних наукових конференціях. Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертація **Мільовича Степана Степановича «Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання»** за актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю й достовірністю висновків, а також оформленням дисертація відповідає вимогам пунктів «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор Мільович С.С. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

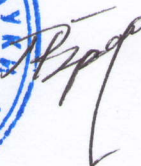
Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри напівпровідникової електроніки
НУ «Львівська Політехніка»
03.09.2020 р.



Василечко Л.О.

Підпис доктора хімічних наук,
Професора Василечка Л.О.
засвідчую

Вчений секретар НУ «Львівська Політехніка»



Брилинський Р.Б.