

Відзив

офіційного опонента на дисертацію Петренко Тетяни Володимирівни
«Розроблення хімічних процесів комплексної переробки
карбонатного осаду цукрового виробництва», висунуту на здобуття
наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю
21.06.01 – екологічна безпека, хімічні науки

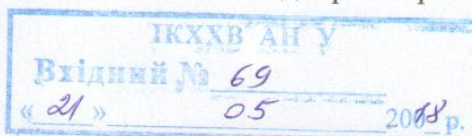
Актуальність теми дисертації. Проблема поводження з твердими відходами різних виробництв і розробка фізико-хімічних основ їх переробки є актуальною як в науковому, так і практичному аспектах. В даний час на цукрових заводах України утворюється промисловий відхід — карбонатний осад (дефекат, КО) у кількості ~8–12 % від маси переробленого буряка. Близько 30 % від усієї маси дефекату залишається у непереробленому вигляді, для чого використовуються значні площі полів зберігання (до 3,5 га по окремим заводам), чим створюється екологічна загроза. Осад містить у своєму складі кальцій карбонат, оксидні сполуки калію, магнію, фосфору, органічні речовини та ін. домішки. Цей осад може бути перероблений в корисні продукти для різних галузей виробництва. Таким чином вирішується одна із важливих проблем екологічної безпеки. Крім того, сучасний аграрний сектор України потребує великих обсягів комплексних мінеральних добрив, і, у першу чергу, NPK-добрив. Через те, що вітчизняні промислові потужності не випускають необхідну кількість таких добрив, їх імпортують із інших країн. Крім того, відсутність даних, щодо взаємодії карбонатного осаду з окремими кислотними оксидами дає можливість застосувати отримані сполуки при виробництві скла, цементу та інш. Це також вирішує питання комплексної переробки карбонатного осаду.

Проведену дисертантом роботу можна розглядати як невід’ємну складову частину науково-дослідної роботи кафедри загальної і неорганічної хімії Національного університету харчових технологій (м. Київ) у рамках теми реєстр. № 0112U002988 від 16.05.12. “Вивчення фізико-хімічних властивостей кальційкарбонатного осаду цукрового виробництва”, яка виконувалась упродовж 2012-2014 р.р.

Враховуючі вищесказане, вважаю роботу Петренко Т.В. цілком актуальною, тому що дозволяє вирішити одну із проблем переробки твердих відходів, а саме – залишків карбонатного осаду цукрових заводів

Наукова новизна. Необхідно відмітити що автором вперше розроблено хімічні процеси для переробки карбонатного осаду цукрових заводів з метою уникнення їх негативного впливу на довкілля. Також встановлено склад речовин в продуктах, що отримуються при взаємодії CaCO_3 карбонатного осаду з фосфатною кислотою в інтервалі співвідношень $[\text{CaCO}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ від 1,00:0,17 до 1,00:3,00.

Цікавими і новими є дослідження окремих розрізів систем $\text{MgCl}_2(\text{бішофіт})-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2(\text{бішофіт})-\text{KCl}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$, що дозволило визначити умови утворення амоніймагній та каліймагній фосфатів як компонентів комплексних добрив пролонгованої дії на основі карбонатного осаду.



Приємно відмітити, що вперше досліджено взаємодію карбонатного осаду з кислотними оксидами SiO_2 , MoO_3 та WO_3 при нагріванні, і встановлено температурні інтервали початку та закінчення процесу, розраховані ступені такої взаємодії для різних температур.

Підтвердженням як наукової, так і прикладної новизни є отримання двох патентів України на винахід і 4 патентів на корисну модель.

Практичне значення. Важливою практичною компонентою роботи є те, що на основі проведених досліджень встановлено утворення суміші $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ і CaCO_3 при взаємодії карбонатного осаду з фосфатною кислотою. Така суміш має ефективну біологічну дію на ріст зернових культур, що дозволяє рекомендувати її для використання в якості добрива сезонної дії. Цікаві дослідження в системах $\text{MgCl}_2(\text{бішофіт})-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2(\text{бішофіт})-\text{KCl}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ дозволили отримати продукти $0,25\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 0,75\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{KMgPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, які застосовуються компонентами комплексних добрив пролонгованої дії на основі карбонатного осаду. В результаті вивчення карбонатного осаду з кислотними оксидами SiO_2 , MoO_3 і WO_3 отримано сполуки для металургії, виробництва скла, цементу. Суттєвим практичним результатом є також одержання нового вискоефективного мінерально-органічного NPK-добриво "Амодекафос".

Достовірність отриманих у роботі результатів забезпечується використанням як сучасних, так і класичних методів фізико-хімічних досліджень, коректною обробкою отриманих даних. Дисертантом в роботі застосовано наступні фізико-хімічні і хімічні методи дослідження: атомно-абсорбційний (спектрофотометр С-115-М-1 з комплексом технічних засобів ГРАФІТ-2); мас-спектрометричний (ICP-MS аналізатор ELEMENT-2 (Німеччина)); рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН УМ-1 та ДРОН-3М, випромінювання Cu-K_α); термогравіметричний (дериватограф Q-1500-D системи Ф. Паулік, І. Паулік та Л. Ердей); титриметричний, ваговий, рН-метрія.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних результатів, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів і положень.

Публікації та апробація результатів роботи. За темою дисертації опубліковано 18 робіт: : 7 статей у фахових виданнях, 11 тез наукових доповідей на конференціях. Результати досліджень захищені 2-ма патентами України на винахід та 4-ма патентами України на корисну модель. Результати дисертації доповідались та обговорювалися протягом 2013-2017 рр. на Міжнародних і Всеукраїнській наукових конференціях, а також на Восьмому центральноєвропейському конгресі харчування

Структура дисертації. Рукопис дисертації та автореферат цілком відповідають вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”. Структура і зміст автореферату відповідає змісту дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 139 сторінках друкованого тексту, яка вміщує 20 рисунків, 17 таблиць. Список використаних джерел нараховує 167 найменувань на 17 сторінках. Перелік умовних позначень дозволяє у зручній короткій формі називати методи і об'єкти дослідження.

Оцінка змісту дисертації:

Вступ викладено на с. 18-23, у ньому автор відзначає актуальність теми, показує зв'язок цієї роботи з іншими науковими темами, формулює мету і задачі дисертації, вказує об'єкт та предмет дослідження, доводить наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, об'єктивно зазначає свій особистий внесок у виконання та результати даної роботи. Тут же є повні дані про апробацію роботи, кількість і якість публікацій, структуру та обсяг дисертації.

Розділ 1 "Утворення, властивості та утилізація карбонатного осаду цукрового виробництва" представляє огляд опублікованих праць інших авторів і стосується утворення, властивостей та способів утилізації карбонатного осаду. Тут описаний процес утворення карбонатного осаду, його хімічний склад для різних цукрових заводів, його термічні та рентгенографічні характеристики, сучасні галузі застосування, на підставі всебічного аналізу літературних джерел автор обирає нові напрями дослідження і пропонує перспективні способи переробки карбонатного осаду. Відомі способи використання карбонатного осаду не дозволяють у повному обсязі утилізувати цей відхід, залишки якого створюють реальну екологічну небезпеку для земельних і водних ресурсів. Саме для заповнення цих пробілів у дослідженнях і практичному використанні дефекату і була виконана дана робота.

У **другому розділі** „Об'єкти та методи досліджень” дисертаційної роботи описано об'єкти та методи дослідження, які є загальноприйнятими і традиційними – хімічний аналіз, ТГА, РФА, рН-метрія. Аналіз карбонатних осадів вказаних цукрових заводів на вміст лужних і лужноземельних металів виконували з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115-М-1 з комплексом технічних засобів ГРАФІТ-2 з точністю $\pm 3,0\%$ [118].

Вміст інших елементів визначали мас-спектральним методом за допомогою ICP-MS аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина) з похибкою не більше 2,5 %. У якості внутрішнього стандарту використовували Індій (^{115}In), у якості зовнішнього – стандартні зразки карбонатних осадів. Поєднання цих методів забезпечує надійність одержаних результатів.

У **розділі 3** "Вивчення взаємодії карбонатного осаду з фосфатною кислотою," наведені дані про взаємодію карбонатного осаду з фосфатною кислотою та встановлено, що продуктами взаємодії є суміш середнього, гідрота дигідрофосфатів. Причому кількісний вміст дигідрофосфату в одержаній суміші зростає у міру збільшення співвідношення $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{CaCO}_3]$. Встановлено природу сполук, що утворюються при взаємодії карбонатного осаду з водним розчином фосфатної кислоти і біологічна активність яких пов'язана з вмістом у них розчинних у воді фосфатів кальцію. Результати вивчення взаємодії мають практичне значення для створення хімічної технології переробки промислових карбонатних осадів на фосфатні добрива

Розділ 4 "Дослідження взаємодії бішофіту з фосфатною кислотою і калій хлоридом," стосується дослідження взаємодії бішофіту і калій хлориду з фосфатною кислотою у присутності калій гідроксиду, тут виявлено утворення осади подвійного фосфату $\text{KMgPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, який ізоструктурний ромбічному

NH_4MgPO_4 . При взаємодії розчину природного бішофіту з фосфатною кислотою в середовищі амоніаку в інтервалі заданих співвідношень $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Mg}^{2+}]=1-2$ і при рН фільтратів 5,5-9,5 в осаді утворюється фаза змінного складу $0,25\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 0,75\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, яка, аналогічно $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, може бути використана в якості направлено введеної речовини до карбонатного осаду в процесі виробництва добрив. Це забезпечить можливість утилізації карбонатного осаду та ліквідує екологічну загрозу в процесі його зберігання. Дослідження проведено за допомогою методів хімічного аналізу термографії та рентгенографії.

У розділі 5 “Дослідження фізико-хімічних властивостей дефекату і його взаємодії з кислотними оксидами SiO_2 , MoO_3 і WO_3 ” кількісно описаний процес взаємодії карбонатного осаду з кислотними оксидами WO_3 , MoO_3 , SiO_2 визначені температури початку та закінчення цього процесу, що має практичне значення для отримання оксидних матеріалів та зменшення екологічної загрози від залишків карбонатного осаду.

Розділ 6 „Дослідження впливу хімічного складу продуктів, одержаних з дефекату, на біологічну активність в дії на ріст сочевиці, жита і пшениці” присвячений дослідженню біологічної активності сумішей різного складу, одержаних із карбонатного осаду та фосфатної кислоти, і доведено їх ефективність. Використання дефекату, як компонента суміші для хімічного процесу одержання комплексного NPK-добрива не тільки усуває екологічну загрозу від цього відходу, шляхом його утилізації, але і забезпечує застосування органічної складової – суміші пектиноподібних речовин, кальцієвих солей органічних кислот, що входять до складу вказаного відходу. Використання розчинів фосфатної кислоти, амоніаку та сухого калій сульфату також забезпечує можливість створювати необхідний вміст Нітрогену, Калію та Фосфору у складі одержуваного NPK-добрива.

У 7 розділі „Аналіз одержаних результатів і розробка схеми хімічних процесів переробки карбонатного осаду на мінеральні добрива і оксидні матеріали” автор критично аналізує одержані результати у порівнянні з відомими публікаціями і на підставі своїх досліджень пропонує цікаву схему комплексної переробки карбонатного осаду цукрового виробництва на екологічно чисті мінеральні добрива та оксидні матеріали.

Висновки містять 7 пунктів, тут об’єктивно зазначено, що в даній дисертаційній роботі вперше запропоновано вирішення актуальної проблеми – ліквідації екологічної загрози від карбонатного осаду цукрового виробництва шляхом розроблення хімічних процесів комплексної переробки цього відходу на азотно-фосфорно-калійні добрива та оксидні матеріали.

Результати, виконаних здобувачем досліджень, забезпечили можливість одержати нове мінерально-органічне NPK-добриво «Амодекафос» для зернових культур, що важливо для аграрного сектору.

Список літератури містить посилання на опубліковані праці вітчизняних та зарубіжних авторів, які інформують про результати досліджень карбонатного осаду і сфери його використання.

Детальне ознайомлення зі змістом дисертації Петренко Т.В. дає підстави стверджувати, що мета роботи – розробити хімічні процеси утилізації

карбонатного осаду цукрового виробництва для зниження екологічного навантаження на довкілля досягнута в повному обсязі, а поставлені задачі вирішені.

Тут варто зазначити, що вибраний для дослідження об'єкт – карбонатний осад цукрового виробництва відноситься до складних, бо містить як неорганічну речовину – кальцій карбонат, так і рентгеноаморфну суміш багатьох органічних речовин, що значно ускладнює проведення досліджень. Проте, автор дисертації, шляхом поєднання різних взаємно доповнюючих методів фізико-хімічного аналізу, зуміла одержати принципово нові та практично значимі результати. Нею вперше вивчені продукти взаємодії карбонатного осаду з фосфатною кислотою, встановлено утворення подвійного фосфату калію та магнію у розрізі системи «бішофіт – фосфатна кислота–калій хлорид – калій гідроксид – вода», досліджено біологічну активність продуктів взаємодії карбонатного осаду з фосфатною кислотою і бішофітом, одержано дві партії мінерального добрива «Амодекафос» підвищеної ефективності.

Одержані Петренко Т.В. результати мають практичне значення, тому що дозволяють одержати ефективні NPK-добрива та силікатні матеріали, а також молібдат і вольфрамат кальцію.

Особистий внесок здобувача у виконання даної дисертаційної роботи є незаперечним і зводиться до вибору об'єктів, напрямку та методів дослідження, формулювання мети та постановки задачі для її вирішення, вивчення та аналізу літературних джерел, організації та виконання експерименту, пояснення одержаних нею результатів. Щоб одержати надійні результати здобувач співпрацювала з фахівцями в області хімічного аналізу складних об'єктів, термогравіметрії та рентгенографії, про що свідчать сумісні публікації.

У цілому дисертація представляє собою закінчену наукову працю. Вона виконана на високому фаховому рівні, що демонструє високу професійну підготовку здобувача. Отже можна стверджувати, що дисертант повною мірою виконала програму досліджень, досяг поставленої мети і представив до захисту обґрунтовану роботу. Автореферат у повній мірі відображає основну наукову суть дисертації.

Поряд з цим до роботи є деякі *зауваження, питання та рекомендації*:

1. В огляді літературних джерел (с. 25-51) немає посилань на роботи автора дисертації;
2. В експериментальній частині також бажано давати посилки на опубліковані автором праці;
3. Термін «іон» за сучасною українською номенклатурою пишеться як «йон»;
4. Графіки на рис. 5.2 (с. 94) доцільно розділити на три окремі, щоб точки різних кривих не накладалися;
5. В тексті, де йдеться про елементи, їх назви пишуться з прописної літери (наприклад, слово «Кальцій» (с.30, 3-й абзац);
6. Із тексту дисертації не видно: проводилися дослідження по вивченню взаємодії чистих карбонатів кальцію з кислотними оксидами? Мають

місце відмінності в порівнянні зі взаємодією з карбонатним осадом цукрового виробництва? Чи вивчалася кінетика даного процесу?

7. До рис. 6.3 (с.104) зазначити, що тут такі позначення, як на рис. 6.2;
8. В тексті дисертації є зайві знаки розділення (наприклад, у підрозділі 1.5 у реченні «Природні мінерали як активні домішки...» кома перед «як» зайва);
9. В авторефераті на с. 17 в переліку патентів не позначено, які патенти на винахід, а які на корисну модель;
10. В дисертації не зазначено на яких підприємствах можуть бути впроваджені запропоновані здобувачем хімічні процеси.

Зазначені зауваження не заперечують нашу високу оцінку виконаної дисертаційної роботи, яка має як наукове, так і практичне значення, є принципово новою досконалою та завершеною працею і вносить цілком конкретний вагомий внесок у посилення екологічної безпеки.

Розглянута дисертація за своїм об'ємом, науковим змістом, одержаними результатами, їх новизною, повнотою осмислення, критичною оцінкою, практичним значенням, висвітленням одержаних автором здобутків у періодичних фахових виданнях відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор, Петренко Т.В., заслуговує присудження її вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, хімічні науки.

Офіційний опонент, доктор хімічних наук
(спеціальність 02.00.23- охорона навколишнього
середовища та раціональне використання
природних ресурсів), професор кафедри аналітичної і
біонеорганічної хімії та якості води
і кафедри екології агросфери та
екологічного контролю Національного
університету біоресурсів і
природокористування України, професор

В.І. Максін
В.І. Максін

