ВІДГУК

офіційного опонента
на дисертаційну роботу Кошеля Сергія Андрійовича
«Визначення чисел перенесення іонів в полімерних мембранах та іонних рідинах методом комп'ютерної резистометрії», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 - хімічні технології та інженерія.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи. Іонообмінні матеріали широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема, при вирішенні екологічних проблем із забрудненням поверхневих вод, при проектуванні систем глибокого знесолення вод, у системах водопідготовки сучасних теплових електростанцій. Процеси перенесення іонів відіграють важливу роль у сучасних хімічних джерелах струму (паливних елементах, літієвих джерелах струму та ін.), електролізних установках виробництва лугів та хлору, технологіях одержання чистого водню, тощо. Числа перенесення тут можуть бути спрощеним критерієм, що характеризує іонообмінні та електрохімічні властивості досліджуваних матеріалів. Дослідження процесів перенесення в різних іонообмінних та мембранних матеріалах, а також створення нових методів їх аналізу є актуальним завдання сучасної науки, і йому приділяють значну увагу.

Метою дисертаційної роботи Кошеля С.А. була розробка методів визначення чисел перенесення іонів в об’єктах, які мають іонообмінні властивості: в іонних рідинах, в промислових мембранах для електролізу і електродіалізу, в іонообмінних смолах для водоочищення та екстрагування, які використовуються у виробництвах, головним чином, хімічної, харчової та фармацевтичної промисловості. Тому ця дисертаційна робота є актуальною і важливою.

2. Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень, виконаних на кафедрі Технологій природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» згідно з планами Міністерства освіти і науки України за темами: «Синтез та застосування функціональних добавок в харчових продуктах та полімерних матеріалах» (кафедральна науково-дослідна робота № 16/200499 за № держреєстрації 0120U101635 з 01.2020 р. по 12.2022 р.); «Синтез та застосування продуктів переробки відновлювальної сировини в полімерних матеріалах та харчовій продукції» (кафедральна науково-дослідна робота № 16/230599 за № держреєстрації 0123U103121 з 01.2023 по 12.2025 р).

3. Оцінка обґрунтованості наукових положень висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірності і новизни. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність

підтверджується результатами теоретичних, експериментальних та дослідно-промислових досліджень. Усі висновки базуються на масиві даних, одержаних з використанням сучасних стандартизованих і науково обґрунтованих методів досліджень.

4. До основних наукових результатів дисертації Кошеля С.А. слід віднести наступне:

Розроблено серію сенсорів КСН, процедуру калібрування та електронне обладнання для реєстрації їх показань. Сконструйований проточний сенсор для дослідження електричного опору невеликих (від 0,2 до 2 мл) порцій досліджуваної рідини.

Запропоновано теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений метод диференційної itn-метрії для визначення чисел перенесення в різних іонообмінних системах: іонообмінних мембранах та смолах, розчинах лугів, кислот, солей та іонних рідин.

Вперше за допомогою методу комп'ютерної резистометрії досліджено вплив електричних полів на процеси регенерації іонообмінних смол в лабораторних установках.

Встановлена залежність рівноважного стану системи розчин-іоніт і рівноважної обмінної ємності від концентрації модельних розчинів NaOH і NaCl в конвективній установці. Вперше показано, що швидкість обміну іонів в гелевому шарі іонітів не залежить від ступеня їх насичення модельними розчинами.

Розвинені наукові уявлення про особливості іонного транспорту в іонних рідинах. За допомогою методів комп'ютерної резистометрії та pH-метрії проведено комплексні дослідження розчинів іонних рідин – продуктів взаємодії органічних (CH_3COOH) та неорганічних (H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_3) кислот з етаноламінами.

5. Практична значимість дисертаційної роботи не викликає сумніву, оскільки в результаті її виконання автором досягнуто ряд практичних результатів.

Про ефективність запропонованої інструментальної техніки та розроблених методик розрахунку чисел перенесення в іонообмінних системах свідчить Акт впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ результатів дисертаційної роботи Сергія Кошеля на тему «Визначення чисел перенесення іонів в полімерних мембранах та іонних рідинах методом комп'ютерної резистометрії» від 20.11.2023 р.

Результати роботи впроваджено в курси та практичні заняття освітніх компонентів «Сучасні методи водопідготовки» та «Комп'ютерні розрахунки в хімії та хімічних технологіях» освітньо-професійної та освітньо-наукової програм «Хімічні технології та інженерія» другого (магістерського) рівня підготовки за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія в межах навчального навантаження кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ.

Запропонований метод дає спрощену оцінку якості будь-якого рідиннофазного або твердофазного іонообмінного матеріалу в формі одного числа перенесення. Ця оцінка опосередковано характеризує якість іонообмінного матеріалу, як і промислові методи, але виконується вона протягом 30-хвилинного електролізу простих речовин: лугу – NaOH, кислот – CH_3COOH або H_2SO_4, солі – NaCl.

6. Публікації та апробація результатів роботи. Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені в наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 18 наукових праці, з них 7 наукових статей (з них 5 індексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus), 1 розділ колективної монографії, 10 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях.

Результати досліджень, що входять до дисертації, представлені та обговорені на 8 конференціях, а саме: XXIII Міжнародній науково-практичній онлайн-конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ 2022р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», (Київ 2022 р.); V Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро 2021р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (Дніпро 2021); V Регіональному симпозіуму Міжнародної спілки електрохімії (ISE) «Перспективні матеріали і процеси в прикладній електрохімії» (Київ 2020р); 5th International scientific and technical conference «Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources» (Petroșani, Romania 2022); III Міжнародній науковій конференції «Current problems of chemistry, materials science and ecology» (Луцьк 2023); Міжнародній конференції з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ 2023).

7. Аналіз змісту дисертаційної роботи. Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам до оформлення дисертацій відповідно Постанові Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії».

Дисертаційна робота Кошеля С.А. викладена на 153 сторінках і складається із вступу, списку скорочень, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури (95 джерел) та 3 додатків (А, Б, В). Робота містить 69 рисунків та 14 таблиць.

У **вступі** описано стан проблеми та її актуальність, сформульовано мету та задачі досліджень, а також наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

В **першому розділі** «Аналіз інформаційних джерел» обсягом 22 стор. наведений аналіз літературних даних щодо чисел перенесення іонів в електролітних системах та мембранних матеріалах, методів визначення чисел

перенесення, структури та властивостей іонообмінних мембран, розглянуті іонообмінні та транспортні процеси в мембранах, різні особливості використання та регенерації іонообмінних смол, структури та іонного перенесення в іонних рідинах, будови протонних іонних рідин

У **другому розділі** «Об'єкти та методи досліджень» обсягом 14 стор. описані вихідні речовини, матеріали та їхні характеристики, а також методики експериментів та розрахунків, які використано під час виконання дисертаційної роботи. Охарактеризовані мембрани серії МА та МК та мембрани на основі амонієвих інтерполімерних комплексів, іонні рідини, іонообмінні смоли. Описано експериментальне обладнання: проточний сенсор КСН, система для вивчення впливу температури на іонну провідність розчинів, реактор-електролізер для дослідження процесів масоперенесення в іонообмінних матеріалах, установка IONIT для дослідження процесів масоперенесення в дисперсних системах та модифікована установка IONIT-2 для дослідження процесів масоперенесення в іонообмінних смолах.

В **третьому розділі** «Електролітичні дослідження іонного обміну» обсягом 52 стор. досліджено процеси іонного обміну у водних розчинах солей, лугів та іонних рідин. Розроблено резистометричний сенсор для визначення електричного опору водних розчинів електролітів, проведено та обґрунтовано калібрування і оцінено точність показань сенсорів. Розроблено метод визначення чисел перенесення іонів в іонообмінних матеріалах. Проаналізовано властивості іонообмінних смол в процесі їх регенерації, визначено механізм обміну в умовах рівноваги. Досліджено електроліз розчину NaOH в РЕТ із сепаратором на основі смоли КУ-2-8 та електроліз розчину NaCl в РЕТ із сепаратором на основі смоли Purolite A400 Проведені дослідження іонообмінних процесів в іонітах методом комп'ютерної резистометрії. Досліджені режими суспензійного іонного обміну в закритій установці, іонного обміну у закритій установці з міні-колонкою та іонного обміну у міні-колонці з протоком по відкритій схемі. Проведена оцінка обмінних властивостей аніоніту АН-2ФН. Досліджена іонна провідність мембран АІПК та розроблена математична модель динаміки двохкамерного електролізера.

В **четвертому розділі** «Дослідження процесу перенесення іонів в іоннних рідинах» обсягом 27 стор. приведено результати досліджень електролітичних властивостей розчинів іонних рідин, перенесення іонів у водних розчинах сульфатних іонних рідин, перенесення іонів у фосфатних іонних рідинах, перенесення іонів в ІР на основі оцтової кислоти. Проведено порівняльний аналіз властивостей іонних рідин та визначено структури та електролітичні властивості ІР на основі ДЕАБ.

Наведені в кінці дисертаційної роботі **висновки** достатньою мірою обґрунтовані в попередніх розділах. Їх достовірність забезпечена використанням комплексу сучасних апробованих взаємодоповнюючих методик та методів досліджень, чисельним узгодженням отриманих експериментальних результатів і результатів розрахунків, відтворюваністю результатів, отриманих на багатьох зразках.

Далі наводиться **список використаної літератури,** а також **три додатки**.

В першому додатку приведений список публікацій здобувача за темою дисертації, в другому додатку – схема контролера для візуалізації показань сенсорів, в третьому додатку – акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ.

8. Академічна доброчесність. Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

9. Зауваження та дискусійні положення.

Дисертаційна робота С.А. Кошеля справляє добре враження, але водночас при ознайомленні з нею виникли запитання та зауваження, наведені нижче:

1. Чи всі наведені в літературному огляді чисельні методи визначення чисел перенесення дають однакові значення за однакових умов? Від чого залежить застосування певного методу? Чи існує загальноприйнятий метод визначення чисел перенесення, який дає точні довідкові дані?

2. На стор. 31 дисертації наводиться рівняння Фарадея з позначенням числа перенесення n^+ для катіону Na^+, а далі, згідно з розробленим методом itn-метрії для визначення чисел перенесення в різних іонообмінних системах, позначено число перенесення як itn^+. Яке фізичне значення кожного з двох чисел перенесення?

3. На стор. 43 приведено наступне: «Протонні іонні рідини одержують в результаті перенесення протона від кислоти Бренстеда (А) до лугу Бренстеда (В): $B + A \rightarrow HB^+ + A^-$[70]». На мій погляд, у лівій частині рівняння втрачено водень.

4. Мембрани АІПК якого розміру були синтезовані у ДВНЗ УДХТУ (стор. 45) та якого максимального розміру їх можна приготувати за таких умов?

5. На стор. 56 наведено рис. 2.8., на якому показана "Схема будови установки IONIT". З підпису до рисунка не зрозумілий вигляд установки ліворуч та праворуч. Позиція 7 і 6 – це теж саме – контактний термометр? І де на вигляді праворуч сенсор, а на вигляді ліворуч фільтр для затримки кульок іонітів?

6. У дисертації (стор. 80) наведено: «Аналіз даних в таблицях 3.2-3.4 показує, що значення чисел перенесення itn*, підраховані для обох камер реактора-електролізера, близькі до характеристик відомих промислових аніонітів і катіонітів, одержаних в розчинах NaOH і NaCl». Які значення чисел перенесення близькі чисельно до характеристик відомих промислових аніонітів та катіонітів?

7. З рис. 3.17 і опису до нього (стор. 97-98) не зрозуміло, про які прямолінійні ділянки йдеться – про початкові чи кінцеві, що має свідчити про лімітуючу стадію гелевої дифузії?

8. На стор. 112 наведені реакції 4.3. На мій погляд реакції, які відображають те, що дають іони H^+ – це реакції B_1 і B_2, а іони HSO_4^- – реакції А і B_1.

9. Бажано пояснити рис. 4.4 (стор. 116), оскільки криві 1 і 2 на рисунку не

позначені.

10. У тексті дисертації присутні окремі стилістичні помилки та описки (стор. 3, 8, 19, 34, 66, 67, 69, 81, 125).

Вказані зауваження не є принциповими, носять рекомендаційний характер і не знижують достатньо високого рівня проведених наукових досліджень та оформлення дисертаційної роботи.

10. Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам. Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Кошеля Сергія Андрійовича на тему «Визначення чисел перенесення іонів в полімерних мембранах та іонних рідинах методом комп'ютерної резистометрії», не порушує принципів академічної доброчесності та є цілісною завершеною працею, яка виконала важливе науково-прикладне завдання – розробку методів визначення чисел перенесення іонів в об’єктах, які мають іонообмінні властивості: іонні рідини, промислові мембрани для електролізу і електродіалізу, іонообмінні смоли для водоочищення та екстрагування у виробництвах різних галузей промисловості, головним чином, хімічної, харчової та фармацевтичної, і за своїм змістом відповідає спеціальності 161 - хімічні технології та інженерія у галузі знань 16 "Хімічна інженерія та біоінженерія".

Дисертаційна робота за актуальністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в пп.6, 7, 8 «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, а також вимогам, передбаченим пунктом 2 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор – Кошель Сергій Андрійович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 16 "Хімічна інженерія та біоінженерія" за спеціальністю 161 - хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент:
завідувач Лабораторії матеріалів
електрохімічної енергетики,
провідний науковий співробітник,
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник Ю. К. Пірський

Підпис ст. н. сп. Ю.К. Пірського засвідчую:
вчений секретар ІЗНХ ім. В.І. Вернадського
НАН України, канд. хім. наук Л. С. Лисюк