ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

Мандрики Артема Григоровича

на тему: «Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів», що подана на здобуття ступеню доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Публічна презентація наукових результатів дисертації та її обговорення здійснювалось на засіданні кафедри технологій неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (протокол № «1» від «31». серпня 2023р.).

1. **Обґрунтування теми дослідження**

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-практичної задачі одержання ортокремнієвої кислоти для модифікації коагулянтів на основі гідроксихлоридів алюмінію.

Постійне антропогенне забруднення поверхневих джерел питної води в Україні призводить до погіршення її якості, а саме до збільшення концентрації розчинених органічних речовин, що особливо проявляється в весняний паводковий період та характеризується високою кольоровістю води, низької каламутністю та температурою. Коагуляційна обробка води при низькій температурі (нижче 5°C), низькій каламутності (менше 10 NTU) та високій кольоровості (вище 40 балів) є досить складною задачею. А використання високих доз коагулянту для досягнення нормативних показників очищеної води призводить до підвищення концентрації залишкового алюмінію у питній воді. Для вирішення цієї проблеми використовуються органічні флокулянти на основі сополімерів акриламіду та акрилової кислоти. Проте масове їх використання призводить до їх викиду у поверхневі джерела води разом з

промивними водами механічних фільтрів. У зв'язку з їх низькою здатністю до біодеградації, це веде до їх накопичення у річках та підвищення концентрації потенційно канцерогенних сполук у питній воді. В якості заміни органічних флокулянтів запропоновано використання ортокремнієвої кислоти, здатної покращувати коагуляційні властивості коагулянтів на основі алюмінію та відмовитись від використання флокулянтів на основі акриламіду чи акрилової кислоти.

Таким чином, дослідження направлені на вивчення процесів та методів одержання стабілізованих форм ортокремнієвої кислоти, а також вивчення методів модифікації гідроксихлоридів алюмінію з метою одержання алюмокремнієвих коагулянтів та вивчення їх властивостей є актуальними задачами.

2. Наукова новизна отриманих результатів

- Вперше за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено, що стабільність мономерної форми H_4SiO_4 одержаної при кислотному гідролізі силікату натрію підвищується в ряду аніонів $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$. Вперше визначено енергію активації перехідного стану $H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$ (115 кДж/моль).

- Вперше досліджена стабільність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів одержаних змішуванням з використанням ортокремнієвої кислоти одержанної гідролізом силікату натрію з кислотами H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3SO_3H та методами сумісного гідролізу. Встановлено, що застосування метансульфонової кислоти для синтезу ортокремнієвої кислоти дозволяє одержувати алюмокремнієві коагулянти зі співвідношенням Al/Si від 250 до 20 з терміном зберігання не менше ніж 180 днів при 20 ± 5°C.

- Квантово-механічними розрахунками вперше підтверджений переважний механізм взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти. Запропоновані механізми утворення комплексів: $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ ($\Delta Gr = –48,38$ кДж/моль),

$[Al(H2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (ΔGr= −32,94 кДж/моль) та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ (ΔGr = −41,86 кДж/моль).

- Експериментально встановлено, що модифікація гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з вмістом мономеру вище 50% мас. забезпечує одержання широкого переліку стабільних розчинів коагулянтів зі співвідношенням Al/Si від 100 до 20 та відносною основністю від 38 до 81 %, Al_2O_3 від 8 до 24 % мас.

3. Теоретичне та практичне значення результатів дисертації.

Результати роботи вирішують задачу одержання концентрованих водних розчинів ортокремнієвої кислоти та її використання для модифікації гідроксихлоридів алюмінію. Розроблені умови процесу одержання модифікованого алюмокремнієвого коагулянту. Досліджені умови одержання та стабілізації водного розчину ортокремнієвої кислоти дозволили досягти високої стабільності, не менше 180 днів, модифікованих коагулянтів, що дозволяє впровадити одержані коагулянти в промислове використання, підвищити ефективність очистки питної води, зменшити екологічне навантаження на природні гідроресурси та встановлено, що їх використання дозволяє відмовитись від застосування флокулянтів на основі поліакриламідів та зменшити витрати на реагентну обробку води на не менш ніж 10 %.

4. Використання результатів дослідження (акти).

Отримані експериментальні та теоретичні результати дисертаційної роботи можна використовувати при впровадженні модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів у виробництво, при розробці та проектуванні технологічних схем очищення води з поверхневих джерел, технологічної води та стічних вод.

Ефективність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів підтверджена випробуваннями по очистці технологічної води металургійного виробництва від зважених часточок та нафтопродуктів, що підтверджується актом випробувань від ТОВ «Екопюр» (м. Київ).

Технологія одержання модифікованих коагулянтів впроваджена у виробництво ТОВ «Хімефект» (м. Кам'янське) та відповідні зміни внесені в технологічний регламент, що підтверджено актом.

5. **Особистий внесок здобувача** (плагіат) полягає в критичному аналізі та систематизації науково-технічної та патентної літератури; плануванні та здійсненні теоретичних та експериментальних досліджень; виконанні необхідних розрахунків; аналізу результатів та формулюванню висновків; підготовці тез, доповідей та публікацій. Постановка задач дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Верещаком В. Г.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, вибору методики експериментів та аналізів, роботи з програмними комплексами, обговоренні та підготовці публікацій за результатами дослідження.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

Дисертаційна робота Мандрики А. Г. є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело. (Програма перевірки: Unicheck, ID файлу: 1015866102 23.10.23 (Дата) Оригінальність – 85,3 %, відсоток схожості – 14,7 % (джерела посилань з Інтернету)

6. **Перелік публікацій за темою дисертації.**

Результати досліджень за темою дисертації викладено у 14 друкованих роботах, серед яких: 4 наукові статті (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 10 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій. Індекс цитування (h-індекс) здобувача згідно бази даних Scopus – 2.

1. Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., & Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 4*, 56–60. http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2022/4/Pasenko.pdf (*Здобувачем виконано експерименти з одержання зразків ортокремнієвої кислоти з деякими неорганічними кислотами, досліджено змінення концентрації мономеру ортокремнієвої кислоти в часі в залежності від типу кислоти (аніону) та силікатного модуля рідкого скла.*)

2. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry & Technologies, 30*(2), 159–165. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938 (*Здобувачем виконано пошук та систематизацію даних різних джерел щодо стабілізації мономерної форми ортокремнієвої кислоти у водних розчинах в присутності деяких неорганічних кислот, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання процесів взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти з деякими кислотами та вплив на стабільність молекули* H_4SiO_4*, проаналізовані результати моделювання та визначені технологічно доцільні до використання кислоти для стабілізації ортокремнієвої кислоти у водному розчині.).*

3. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2023). Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies, 31*(1), 44–50. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537

(*Здобувачем виконано експерименти по взаємодії ортокремнієвої кислоти та гідроксихлоридів алюмінію у водному розчині, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання взаємодії ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію, проаналізовані результати моделювання, підготовлений текст згідно вимог редакції.*)

4. Mandryka, A., Pasenko, O., Vereschak, V., & Osokin, Y. (2023). Influence of the monomer form of orthosilicic acid on the stability of polyalumosilicon coagulants and their efficiency in the treatment of drinking water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 123*(10), 6–14. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.282696

(*Здобувачем виконані експерименти по одержанню модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, вивчена їх стабільність протягом часу. Сплановані та проведені експерименти по оцінці коагуляційної ефективності одержаних зразків, проаналізовані результати та зроблені висновки по вибору методу одержання модифікованих коагулянтів, співвідношення Al/Si та основності).*

5. Верещак В. Г., Пасенко О. О., Мандрика А. Г. (2020). Отримання метансульфонату срібла для модифікації біоактивних сполук кремнію. *V Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*, Харків, 12–14 квітня, 173.

(*Здобувач виконав експериментальні дослідження по отриманню та вивченню властивостей метансульфонату срібла*).

6. Пасенко О. О., Мандрика А. Г., Мала М. А., Голіченко Ю. О. (2020). Отримання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти. *VII Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*,Харків, 7–9 липня, 271.

(*Здобувач виконав експерименти по отриманню розчинів ортокремнієвої кислоти, провів аналіз результатів та зроблені висновки по впливу типу аніону*).

7. Хрупчик Є.С., Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г. (2021). Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти. *VIII Міжнародна науково-технічна конференція 29 вересня–01 жовтня, «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Львів.*

(Здобувачем отримані експериментальні дані та виконан аналіз науково-технічної літератури).

8. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Стабілізація ортокремнієвої кислоти розчинами деяких кислот, ab initio дослідження. *I Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету,* Дніпро, 214–216.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень, проаналізовані результати та підготовлені тези доповідей).

9. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Квантово-хімічне моделювання реакцій за участю низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатною кислотою.*II Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю. «Пріоритетні напрями досліджень у науковій та освітній діяльності: проблеми таперспективи»,* 12–13 жовтня. Рівне, 273–276.

(Здобувачем розроблені вихідні умови для проведення квантово-хімічних моделювань, проаналізовані результати, підготовлені тези).

10. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Електронна будова комплексу $[Al(H_2O)_5(OSi(OH)_3)]$ у водному розчині. *Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум»*, м. Харків, 426–429.

(Здобувачем розроблено умови та завдання проведення квантово-хімічного моделювання, проведений аналіз науково-технічної літератури, підготовлені тези).

11. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Порівняння інфрачервоних спектрів комлексів низькосновного оксихлориду алюмінію з орто- та піросилікатною кислотою. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23)*, м. Харків, 197–198.

(Здобувачем виконано експерименти по отриманню зразків модифікованих коагулянтів, проаналізовані отримані результати, підготовлені тези).

12. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Отримання сухого композитного коагулянту на основі полігідроксихлориду алюмінію та мономеру ортокремнієвої кислоти. *XXI Міжнароднанауково-практична конференція "Ресурси природних вод карпатського регіону"*, м. Львів.

(Здобувачем розроблені умови отримання сухих зразків алюмокремнієвих коагулянтів, проведені експерименти по його отриманню та вивченню його властивостей, підготовлені тези та текст доповіді).

13. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Верещак, В.Г., Осокін, Є.С. (2023). QAIM-аналіз кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. м. Харків*: *Друкарик*, 59.

(Здобувачем виконаний аналіз науково-технічної літератури, розроблені вихідні умови та проаналізовані результати, підготовлені тези).

14. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Осокін, Є.С., Верещак, В.Г. (2023). Енергетичні ефекти утворення кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *IV Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023»*, 14

(Здобувачем розроблені вихідні умови для моделювання, проаналізовані результати, зроблені висновки та підготовлені тези).

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Мандрики А. Г. «Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії за актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, повнотою їх викладання в опублікованих працях повністю відповідає яка подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія) відповідає вимогам п.п. 5-8 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.

Головуючий на засіданні

Завідувач кафедри технології

неорганічних речовин та екології

докт. техн. наук, проф. Ігор КОВАЛЕНКО

Підпис проф. Коваленко І. Л. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ

«Український державний

хіміко-технологічний

університет» Л. Л. Руднєва