РЕЦЕНЗІЯ

Смотраєва Романа Васильовича

на дисертаційну роботу Мандрики Артема Григоровича

«Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів»

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Актуальність теми.

На теперішній час очищення стічних вод або підготовка питної води з використанням коагулянтів є дуже поширеною практикою, при цьому найбільш використовуваними є неорганічні коагулянти на основі солей алюмінію або заліза, що обумовлено ціною цих коагулянтів і їх високою ефективністю при очищенні води від зважених частинок, мутності, фосфат іонів. Але ефективність неорганічних коагулянтів суттєво залежить від температури води і при низьких температурах, характерних для зимового періоду, вона зменшується, що обумовлює пошук підходів для усунення впливу температури на якість очищення води методом коагуляції, наприклад, за рахунок додавання полімерних флокулянтів, розробки нових неорганічних коагулянтів, модифікації промислових неорганічних коагулянтів тощо. І напрямок модифікації промислових неорганічних коагулянтів за рахунок їх преполімерізації або введення у їх склад недорогих модифікаторів є найбільш досліджуваним і перспективним з точки зору як ефективності очищення води, так і економічної доцільності методу коагуляції.

Таким чином, дисертаційна робота Мандрики А.Г., направлена на розробку технології мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів, що дозволяє покращити процес утворення крупних флокул при коагуляції алюмінієвих коагулянтів, без сумніву є актуальною.

Ступінь обгрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі.

Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації є

обґрунтованими і відповідають виконаним теоретичним та практичним дослідженням та розрахункам.

Достовірність результатів досліджень.

Дослідження виконані з використанням сучасних методів та програмного забезпечення. Достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується апробацією основних положень роботи на науково-технічних конференціях, публікаціями у відкритому друку та успішними дослідно-промисловими випробуваннями і впровадженням розробленої технології у виробництво.

До основних наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

– 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 одержаної 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: $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ (ΔGr = –48,38 кДж/моль), $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (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.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Практична значимість результатів роботи полягає в наступному:

– розроблений метод одержання стабільних концентрованих водних розчинів ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) одержаної з використанням метансульфонової кислоти;

– визначені умови процесу одержання стабільного модифікованого алюмокремнієвого коагулянту (стабільність протягом не менш ніж 180 днів) шляхом змішування гідроксихлорида алюмінію високої основності з водним розчином ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру;

– розроблені коагулянти можуть бути використані в технологіях водопідготовки та очищення стічних вод і дозволяють відмовитись від застосування флокулянтів на основі поліакриламідів та зменшити витрати на реагентну обробку води не менш ніж на 10 %, що в комплексі дозволяє зменшити екологічне навантаження на природні гідроресурси;

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

Розроблена технологія одержання модифікованих коагулянтів впроваджена у виробництво ТОВ «Хімефект» (м. Кам’янське).

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

За результатами роботи здобувачем опубліковано 14 друкованих праць, які відображають основні наукові результати: 4 статті в науково-технічних журналах, що проіндексовані міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 10 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Внесок здобувача в роботи, що опубліковані у співавторстві, зазначений у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 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 КМУ від 12.01.2022 р. №44.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Мандрики А.Г. складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 3 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 155 сторінок; 55 ілюстрацій і 18 таблиць; бібліографічний список містить 119 найменувань праць вітчизняних і зарубіжних авторів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета та основні задачі досліджень, вирішення яких дозволить досягти мети, наведена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, інформація щодо апробації результатів досліджень.

У першому розділі наведено результати аналітичного огляду патентної і науково-технічної літератури щодо питань одержання та стабілізації водних розчинів ортокремнієвої кислоти і модифікації алюмокремнієвих коагулянтів і обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У другому розділі дисертаційної роботи приведені опис об’єкту та методів досліджень, характеристики використаних матеріалів та реактивів, методів виготовлення експериментальних зразків та методів статистичної обробки результатів експериментів.

У третьому розділі приведені результати теоретичного обґрунтування процесів стабілізації ортокремнієвої кислоти шляхом квантово-хімічного моделювання утворення кластерів ортокремнієвої кислоти з неорганічними кислотами. На підставі розрахунків визначено форму найстабільнішого кластеру ортокремнієвої кислоти з метансульфонат-аніоном є [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$].

Експериментальним шляхом визначені умови (pH, тип аніону, значення силікатного модулю, наявність фонових електролітів) одержання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти з максимальним вмістом мономеру.

В четвертому розділі наведено результати квантово-хімічних розрахунків системи гідроксихлорид алюмінію - ортокремнієва кислоти та запропоновані два

механізми реакцій утворення комплексів гідроксихлорид алюмінію з ортокремнієвою кислотою у водному розчині (на прикладі мономерної форми ортокремнієвої кислоти).

Також наведені результати експериментальних досліджень модифікації гідроксихлоридів алюмінію двома методами: шляхом кислотного гідролізу рідкого скла за допомогою низькоосновного гідроксихлориду алюмінію та шляхом змішування попередньо одержаного розчину ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) з гідроксихлоридами алюмінію різної основності. Визначені умови утворення стабільних прозорих розчинів модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів та встановлено можливість висушування модифікованого алюмокремнієвого коагулянту.

Наведені результати дослідження ефективності модифікованого алюмокремнієвого коагулянту по очищенню природної води у порівнянні з промисловими коагулянтами, що були взяті для модифікації.

У п'ятому розділі наведено технологічну схему одержання розчину мономеру ортокремнієвої кислоти та модифікації гідроксихлоридів алюмінію, що грунтується на результатах досліджень, та приведено економічне обгрунтування доцільності цієї схеми.

В цілому, дисертацію написано технічно грамотною мовою. Робота оформлена відповідно до діючих вимог, охайно, містить багато рисунків і таблиць. Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно. Висновки дисертації є обґрунтованими і відповідають виконаним дослідженням.

Список використаних джерел із 119 найменувань досить повний, містить переважно закордонні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації і в достатній мірі розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, що містять наукові результати дисертації, не виявлені. Основні наукові результати, що винесені автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих

роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

За дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження:

1. Немає пояснень твердження про депротонування молекули ортокремнієвої кислоти фосфат-іоном (стор. 63 та рис.3.4): на підставі яких розрахунків зроблено цей висновок та яку наукову або практичну цінність для цієї роботи має цей процес? До того ж в кластері, що утворився, необхідно прибрати заряд –3, що винесений за скобки.
2. Не обгрунтовано вибір метансульфонової кислоти при пошуку методів підвищення виходу мономеру та стабільності ортокремнієвої кислоти квантово-хімічним моделюванням після того, як був зроблений висновок про те, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніону HPO_4^{2-}, в якості ліганду (стор. 66).
3. Не зрозуміло, який сенс визначати сорбційні властивості коагулянтів за здатністю осаду гідроксидів алюмінію поглинати фосфат-іони (стор.98), адже фосфат-іони, при очистці води алюмінієвими коагулянтами, переважно зв'язуються хімічно, утворюючи фосфати алюмінію (особливо за умов проведення експериментів - pH>7). В цьому випадку доцільно було порівняти ефективність видалення фосфат-іонів безпосередньо після очищення води розробленими коагулянтами.
4. Не зрозуміло, на якій підставі було прийнято дозу модифікованого коагулянту 120 г/м^3 при розрахунку собівартості реагентної обробки води (стор. 131, табл.5.4)?
5. Досить велика кількість літературних джерел (близько 30%) мають строк опублікування більш ніж 15 років тому.
6. Є недоліки оформлення дисертаційної роботи: зустрічаються друкарські, пунктуаційні та стилістичні помилки.

Зроблені критичні зауваження, вказані недоліки не знижують наукової та практичної цінності виконаних досліджень, не спростовують основних висновків дисертаційної роботи і не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Висновок

Дисертаційна робота Мандрики А.Г. "Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів" за своїм змістом відповідає спеціальності 161- Хімічні технології та інженерія (16 - Хімічна інженерія та біоінженерія). Дисертація є завершеною науко-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу - розроблення нових неорганічних коагулянтів шляхом модифікації алюмінійвмісних коагулянтів ортокремнієвою кислотою, що мають покращенні властивості в процесах підготовки питної та технологічної води.

Дисертаційна роботу "Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів" Мандрики А.Г. відповідає спеціальності 161– Хімічні технології та інженерія (16 - Хімічна інженерія та біоінженерія), відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а саме, вимогам пунктів 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 КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач мандрика Артем Григорович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата доктора філософії за спеціальністю 16 – Хімічні технології та інженерія.

Рецензент
Професор кафедри технології неорганічних речовин
та екології, ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
кандидат технічних наук Смотраєв Р.В.

Підпис засвідчую:
Вчений секретар ДВНЗ
"Український державний
хіміко-технологічний університет" Лариса Рудкова