Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мандрики Артема Григоровича

«ОДЕРЖАННЯ МОНОМЕРНОЇ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ ЯК МОДИФІКАТОРА АЛЮМІНІЙВМІСНИХ КОАГУЛЯНТІВ»

подану на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності

161 Хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми дисертації

Антропогенне навантаження на поверхневі джерела води в Україні та світі невпинно зростає, що призводить до погіршення якості питної води. Для повного видалення розчинених органічних речовин з води з температурою нижче 5°C необхідно використовувати підвищені дози алюмінієвих коагулянтів, що призводить до зростання концентрації залишкового алюмінію у воді. Для вирішення цієї проблеми використовуються органічні флокулянти на основі поліакриламіду та акрилової кислоти. Проте масове їх використання призводить до їх потрапляння у водне середовище разом з промивними водами механічних фільтрів. У зв'язку з їх низькою здатністю до біодеградації, це призводить до накопичення у поверхневих джерелах води потенційно шкідливих сполук, які згодом здатні потрапляти у питну воду. Актуальним в роботі є пошук модифікаторів коагулянтів, які можуть бути використані для очищення води з поверхневих джерел без їх вторинного забруднення.

Використання ортокремнієвої кислота для інтенсифікації процесів коагуляції обумовлене її безпечністю, низькою вартістю та ефективністю, що дозволяє використовувати її для очищення води з поверхневих джерел.

В роботі обґрунтовано вибір форми ортокремнієвої кислоти, типу модифікованого коагулянту та необхідної концентрації кремнію з метою отримання стабільних модифікованих коагулянтів на прикладі гідроксихлоридів алюмінію, які за своєю стабільністю та ефективнівстю у порівнянні з іншими композитними коагулянтами не мають аналогів, які б відповідали світовому рівню сучасної науки та технології.

В роботі надзвичайно актуальним є поглиблення інформації щодо методів одержання, стабілізації та форм знаходження ортокремнієвої кислоти у водних розчинах, а також можливості її взаємодії з гідроксихлоридами алюмінію у водних розчинах дозволило отримати стабільні модифіковані алюмокремнієві коагулянти на основі гідроксихлоридів алюмінію.

Отримані в роботі експериментальні результати та теоретичні узагальнення стануть науковим підґрунтям розробок ефективних технологічних методів очищення поверхневої води та будуть сприяти вирішенню важливої екологічної та економічної проблеми.

2. Загальна характеристика роботи

Подана до захисту дисертація є завершеною науковою роботою, яка містить нові наукові та прикладні результати досліджень. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, 3 додатків, містить 55 рисунків, 18 таблиць та викладена на 155 сторінках.

У першому розділі представлено огляд літератури та постановка задачі. Зокрема, розглянуті такі питання: методи квантово-хімічного моделювання різних форм знаходження ортокремнієвої кислоти у водних розчинах; методи одержання та стабілізації водних розчинів мономерних форм ортокремнієвої кислоти; методи модифікації коагулянтів на основі солей алюмінію шляхом сумісного гідролізу гідроксихлоридів алюмінію та силікату натрію та шляхом кислотного вилуговування алюмокремнієвої сировини; одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів способом змішування гідроксихлоридів алюмінію з водним розчином ортокремнієвої кислоти.

У другому розділі наведені реагенти та реактиви які були використані під час проведення досліджень; описані методики аналізу вихідних речовин, модифікованих гідроксихлоридів алюмінію, вихідної та очищеної води; наведені методики квантово-хімічного моделювання; наведена схема лабораторної установки для модифікації алюмінійвмісних коагулянтів; методика статичної обробки результатів експериментів.

У третьому розділі проведені термодинамічні та експериментальні пошуки закономірностей одержання мономерної ортокремнієвої кислоти, а саме: виконано квантово-хімічне моделювання утворення ортокремнієвої кислоти шляхом кислотного гідролізу силікату натрію в присутності метансульфонової кислоти та деяких інших кислот; експериментальні дослідження по одержанню та стабільності розчинів ортокремнієвої кислоти; вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти.

У четвертому розділі виконані термодинамічні та експериментальні методи одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів та вивчення їх ефективності по видаленню забруднень з поверхневих джерел води, а саме: моделювання кластерів гідроксихлоридів алюмінію з різними формами кремнієвої кислоти у водному розчині; модифікації різних типів гідроксихлоридів алюмінію ортокремнієвою кислотою; вивчення стабільності модифікованих коагулянтів в залежності від методу одержання; дослідження коагуляційної ефективності по видаленню каламутності та розчинених органічних речовин на модельних розчинах води; дослідження сорбційної активності модифікованого гідроксихлориду алюмінію; одержання сухого алюмокремнієвого коагулянту, його властивості та ефективність; ІЧ аналіз модифікованого алюмокремнієвого коагулянту; визначення ефективної дози модифікованого коагулянту для річкової води Кам’янського водосховища; визначення швидкості осадження флокул модифікованого алюмокремнієвого коагулянту; ефективність очищення води від важких металів на прикладі Pb у модельних розчинах; використання модифікованого коагулянту для очищення річкової води в умовах ПрАТ «ДКПК».

У п’ятому розділі розглянута технологічна схема модифікації та одержання алюмокремнієвих коагулянтів, матеріальний баланс процесу та розглянута економічна ефективність використання модифікованих коагулянтів.

3. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна:

1. Вперше за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено, що стабільність мономерної форми H_4SiO_4 одержаної кислотним гідролом 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).

2. Вперше досліджено стабільність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів одержаних методами сумісного гідролізу та змішуванням ортокремнієвої кислоти одержанної гідролізом силікату натрію з кислотами H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3SO_3H. 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 температурі 20 ± 5°C.

3. На основі квантово-механічних розрахунків вперше підтверджено переважний механізм взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти. Запропоновані механізми утворення наступних 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).

4. 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.

4. Практичне значення результатів роботи полягає у наступному:

- Розроблено методи одержання водних розчинів ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50%);
- Розроблено процес модифікації гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з одержанням стабільних (термін зберігання вище 180 днів) промислово-придатних коагулянтів;
- Розроблено метод одержання сухого повністю розчинного алюмокремнієвого коагулянта;

Практична значимість роботи підтверджена актом промислових випробувань.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Для проведення дослідження здобувач використовував сучасні методики та інструментарій. Опрацювання одержаних результатів експериментів здійснено з використанням сучасних програмних засобів. Результати досліджень узгоджуються з відомими в літературі. Основні результати дисертації викладені у рецензованих статтях, які опубліковані у вітчизняних фахових журналах. Усе вищевказане забезпечує обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків. Апробація роботи проведена на багатьох наукових конференціях. Публікації автора у виданнях, які входять до наукометричної бази даних Scopus, відображають сутність виконаних досліджень і поданих в дисертації результатів. Анотація дисертації відповідає змісту і адекватно передає основні результати. Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Мандрики А. Г. однозначно свідчить про відсутність порушення академічної доброчесності.

6. Зауваження щодо дисертації:

1. З тексту дисертаційної роботи п.3.3 не зовсім зрозуміло, чому досліджувався вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру зразків ортокремнієвої кислоти, отриманих стабілізацією метансульфоновою кислотою, а не фосфатною кислотою, хоча дані зразки є більш стабільними (рис. 3.17, стор. 79).

2. В роботі не достатньо обґрунтовано вибір фонового електроліту $NaClO_4$ для проведення дослідження впливу іонної сили розчину на вихід мономеру H_4SiO_4 (рис. 3.19 – 3.21, стор. 82-83).

3. В роботі наведено, що для досліджень використовувалась суміш ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію (ГОХА) у співвідношенні

1:1 (рис. 4.2, стор. 85), проте не зазначено, чи досліджувались інші співвідношення?

4. Для досліджень коагуляційної ефективності видалення каламутності води без достатнього обґрунтування обрано Зразок 13, який за даними рисунка 4.5, стор. 94, стабільний лише впродовж 3 діб, а потім мутніє, на відміну від зразків 15, 16, 4, 6, які виявили найвищу стабільність впродовж 270 діб.

5. На стор. 96, рис. 4.7, для оцінки ефективності зразків коагулянтів обрано лише один показник води – кольоровість, що є недостатнім для оцінки ефективності очищення води. Потрібно було дослідити зміну індикаторних показників води.

6. Оцінку ефективності отриманих зразків модифікованих коагулянтів здійснювали за зміною кольоровості модельних вод. Для співставлення отриманих результатів потрібно було готувати модельні розчини з визначеним вмістом гуматів, а не танінової кислоти, тому що для поверхневих вод природного походження кольоровість води обумовлена саме наявністю гумусових речовин у її складі.

7. Дослідження ефективності отриманих зразків коагулянтів по відношенню до сполук фосфору у воді (рис. 4.8, стор. 98) здійснено за високих доз коагулянту, що може спровокувати появу сполук алюмінію в очищеній воді на рівні вище ГДК.

8. При перевірці ефективності модифікованих коагулянтів на реальній поверхневій воді Кам'янського водосховища досліджувалось тільки каламутність та кольоровість води, хоч для повноти картини потрібно було оцінити додатково зміну такого показника, як окиснюваність, який вказує на вміст органічних речовин як природного, так і синтетичного походження.

9. В п. 4.10, стор. 116 дисертаційної роботи представлено результати очищення модельних розчинів від сполук плюмбуму, при початковій концентрації 100 мкг/дм^3. За нормами ДСанПіН 2.2.4-171-10, залишковий вміст сполук плюмбуму не має перевищувати 0,01 мг/дм^3. Згідно наведених в роботі даних (рис. 4.26, стор. 117), для досягнення такого рівня очищення за сполуками плюмбуму доза модифікованого коагулянта має бути не менше ніж 50 мг/дм^3, що,

в свою чергу, призведе до повторного забруднення очищеної води сполуками алюмінію.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Мандрики Артема Григоровича на тему «Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів» на виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для 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 – 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. Здобувач Мандрика Артем Григорович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент:
доцент кафедри технології неорганічних
речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології, к.т.н., доцент Ірина КОСОГІНА

М.П. «08» січня 2024 року

Підпис Ірини Косогіної
засвідчую
Вчений секретар
КПІ ім. Ігоря Сікорського Валерія Холевко

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»