ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Мандрики Артема Григоровича «Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю
161 – хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи

Одним із головних методів очищення природних і кондиціювання стічних вод від дисперсних частинок та низки розчинних сполук є коагуляція. Цей метод дає змогу ефективно усувати речовини, які спричиняють каламутність та кольоровість вод. Особливо гостро постала проблема підготовки питних вод у регіонах, які постраждали від агресії росії, де головними джерелами водопостачання є поверхневі водойми, оскільки інфраструктура комунальних підприємств водопостачання суттєво пошкоджена, або й зруйнована взагалі. Дедалі частіше виникають проблеми із забезпеченням підприємств реаґентами, необхідних для підготовки води, а наявні коагулянти не достатньо ефективні. Одночасно з видаленням дисперсних частинок досягається й зменшення бактеріологічного забруднення природних вод, що надалі дає змогу спростити знезаражування цих вод. Отримання алюмінійвмісних коагулянтів, модифікованих мономерною ортокремнієвою кислотою дасть змогу збільшити ефективність очищення природних вод, зокрема, за низьких температур. Тому актуальність теми дисертаційної роботи не викликає жодних сумнівів.

Оцінка обґрунтованості наукових положень висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірності і новизни

Наукові положення, висновки та рекомендації, які сформульовані у дисертаційній роботі, добре обґрунтовані теоретично, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних та дослідно-промислових досліджень. Вони ґрунтуються на значному масиві матеріалів, отриманих з використанням сучасних інструментальних методів досліджень (рентгенофазовий – з використанням дифрактометра Thermo Scientific ARL EQUINOX 1000; атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP) на оптичному спектрофотометрі Bruker; ІЧ-спектроскопії (Perkin

Elmer spectrumone FT-IR); потенціометрії), квантово-хімічного моделювання (з використанням програмних пакетів Gaussian, AIM2000 та AIMALL; геометрія кластерів оптимізована з використанням DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP) тощо.

Головними науковими результатами дисертації Мандрики А.Г. є такі:

– виконаними квантово-хімічними розрахунками вперше встановлено, що стабільність мономерної ортокремнієвої кислоти, отриманої внаслідок кислотного гідролізу натрію силікату, збільшується у такому ряді аніонів: HSO_4^- < $CH_3SO_3^-$ < $H_2PO_4^-$ < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}. Автором уперше визначено енергію активації перехідного стану $H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$, що дорівнює 115 кДж/моль;

– вперше досліджено стабільність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, які було одержано з використанням ортокремнієвої кислоти, отриманої внаслідок гідролізу натрію силікату за присутності кислот (H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3SO_3H) та сумісним гідролізом. Встановлено, що використання ортокремнієвої кислоти, синтезованої за участю метансульфонової кислоти, дає змогу одержувати алюмокремнієві коагулянти зі співвідношенням Al/Si від 250 до 20, термін зберігання яких за температури 20±5 °C не менший ніж 180 днів;

– вперше квантово-механічними розрахунками підтверджено переважаючий механізм взаємодії алюмінію гідроксихлориду з мономерною ортокремнієвою кислотою. Запропоновано механізми утворення таких комплексів: $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ (ΔG_r=–48,38 кДж/моль), $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (ΔG_r=−32,94 кДж/моль) та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ (ΔG_r = −41,86 кДж/моль);

– експериментально встановлено, що модифікування алюмінію гідроксихлоридів розчинами ортокремнієвої кислоти зі вмістом мономеру понад 50 % мас. дає змогу отримувати стабільні розчини коагулянтів зі співвідношенням Al/Si від 100 до 20 та відносною основністю від 38 до 81 % за вмісту Al_2O_3 від 8 до 24 % мас.

Практична значимість дисертаційної роботи

Під час виконання дисертації автором досягнуто практичних результатів, які дають змогу вирішити завдання одержання концентрованих водних розчинів

ортокремнієвої кислоти та їх використання для модифікування алюмінію гідроксихлоридів з отриманням ефективних коагулянтів:

- встановлено умови модифікування алюмокремнієвого коагулянту, зокрема, тривалість синтезу 24 год. при взаємодії високоосновного алюмінію гідроксихлориду з водним розчином ортокремнієвої кислоти зі вмістом мономеру понад 50 %, одержаної з використанням метансульфонової кислоти;

- встановлено, що середньоосновні коагулянти доцільно отримувати методом сумісного гідролізу;

- визначено умови синтезу ортокремнієвої кислоти та досліджено стабільність її розчинів у часі. Використання такої ортокремнієвої кислоти для модифікування алюмінійвмісних коагулянтів забезпечує їх стабільність упродовж не менше 180 діб. Це дає змогу застосовувати одержані коагулянти на практиці;

- використання модифікованих ортокремнієвою кислотою алюмінійвмісних коагулятів забезпечує підвищення ефективності очищення питної води, зокрема, за низьких температур; дає змогу зменшити навантаження на природні водні ресурси завдяки зменшенню залишкового вмісту іонів алюмінію та відмові від застосування флокулянтів на основі поліакриламідів, зменшити витрати реаґентів для очищення води на не менш ніж 10 %;

- запропоновано технологічний процес отримання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, що охоплює два етапи. На першому етапі одержують розчин ортокремнієвої кислоти з концентрацією 5…20 г/дм^3 при взаємодії натрію силікату із силікатним модулем від 1,7 до 2,1 та метансульфонової кислоти. На другому – здійснюють модифікування алюмінію гідроксихлориду ортокремнієвою кислотою за їх масового співвідношення 1 : 1 і температури 10…25 °С.

Практична значимість роботи підтверджена двома актами випробувань (ТОВ «Екопюр» (м. Київ) і ТОВ «Хімефект» (м. Кам’янське)).

Публікації та апробація результатів роботи

Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені у наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 14 наукових праць, з яких: 4 статті (усі проіндексовано в міжнародній наукометричній базі даних Scopus), 10

матеріалів і тез доповідей на наукових конференціях. Індекс цитування (h-індекс) здобувача згідно з НМБД Scopus – 2.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Мандрики А.Г. складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку посилань (119 найменувань) і двох додатків. Робота викладена на 151 стор., містить 55 рисунків і 18 таблиць.

У «Вступі» стисло охарактеризовано стан проблеми та її актуальність, сформульовано мету роботи та завдання, які необхідно було вирішити під час виконання дисертаційної роботи, а також наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У розділі 1 «Літературний огляд і постановка задачі», обсягом 23 стор., наведений аналіз джерел інформації, що стосується моделювання кластерів та стабілізації розчинів ортокремнієвої кислоти; наведено перелік речовин, здатних стабілізувати такі розчини. Описано методи синтезу алюмокремнієвих коагулянтів, зокрема, за рахунок одночасного гідролізу алюмінію гідроксихлориду та натрію силікату. Проаналізовано методи отримання коагулянтів внаслідок кислотного вилуговування алюмокремнієвої сировини, вказано на головні недоліки цих методів. Охарактеризовано отримання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів змішуванням низки прекурсорів, зокрема, різних кислот, з розчином ортокремнієвої кислоти, а також з використанням сполук алюмінію, що дало змогу отримувати коагулянти з різним співвідношенням Al/Si. Наприкінці розділу сформульовано задачі досліджень.

У розділі 2 «Методика експериментів» обсягом 9 стор., охарактеризовано вихідні речовини, які використовували у дослідженнях, описано експериментальні установки і методики проведення експериментів, методика виконання квантово-хімічних розрахунків, методи аналізу рідкофазних середовищ та отриманих коагулянтів, у тому числі сухих. Наприкінці розділу наведено методику статистичної обробки результатів експериментів.

У розділі 3 «Одержання розчинів мономеру ортокремнієвої кислоти та методи стабілізації» обсягом 24 стор., наведено результати квантово-хімічного моделювання утворення ортокремнієвої кислоти за присутності у середовищі кислот різної природи. Розраховано енергії зв'язків та енергетичні параметри, а

також наведено графічні інтерпретації моделей кластерів різної структури. Теоретично обґрунтовано можливість стабілізації ортокремнієвої кислоти певними кислотами, зокрема, метансульфонатною. Наведено результати отримання розчинів ортокремнієвої кислоти з використанням кислот різної природи, а саме: вихід мономерної ортокремнієвої кислоти та її стабільність в часі. Виявлено вплив фонового електроліту – натрію хлорату – на вихід цільового продукту.

У розділі 4 «Теоретичні та експериментальні дослідження одержання гідроксихлориду алюмінію модифікованого ортокремнієвою кислотою» обсягом 37 стор., наведено результати моделювання комплексів алюмінію гідроксихлоридів з ортокремнієвими кислотами у водному середовищі. Розраховано термодинамічні параметри відповідних процесів, змодельовано відповідні структури комплексів. Наведено склад модифікованих коагулянтів, отриманих за різних умов. Визначено залежність стабільність алюмінію гідроксихлориду, модифікованого ортокремнієвою кислотою від умов синтезу. Показано ефективність застосування отриманих коагулянтів для очищення модельних та реальних природних вод, а також їх сорбційної активності щодо сполук фосфору. Наведено результати з отримання сухого коагулянту, його хімічний та фазовий склад, а також ефективність його застосування для очищення вод, зокрема, визначено гідравлічну крупність продуктів коагуляції.

У розділі 5 «Розробка технологічної схеми та економічне обґрунтування доцільності», обсягом 6 стор., наведено розроблену технологічну схему отримання мономеру ортокремнієвої кислоти та модифікування алюмінію гідроксихлоридів. Описано головні стадії технологічного процесу, складено матеріальні баланси вказаних стадій, визначено витратні коефіцієнти. Проведено оцінку економічних витрат на реалізацію процесів отримання мономеру ортокремнієвої кислоти та модифікування алюмінію гідроксихлориду.

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

Зауваження та дискусійні положення.

1. Тема дисертаційної роботи «Одержання мономерної ортокремнієвої

кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів», тоді, як у меті більша увага надається експериментальному і теоретичному обґрунтуванню процесу взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридами алюмінію (стор. 48).

2. При переліченні завдань, які необхідно було вирішити для досягнення поставленої мети (стор. 49), доцільно було завдання 4 сформулювати після завдання 1, оскільки, якщо взаємодія мономеру ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію термодинамічно не ймовірна, то вирішення інших завдань, зокрема, синтез мономеру ортокремнієвої кислоти, у контексті теми роботи стає не актуальним .

3. На стор. 51, 84 вказано, що «вихідний гідроксихлорид алюмінію та розчин ортокремнієвої кислоти змішувались в співвідношенні 1 : 1 по масі». Однак доцільніше було би проводити дослідження, якщо реагенти змішують у певних мольних співвідношеннях.

4. На стор. 79 вказано: «В ряду аніонів $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3SO^{3-} < HPO_4^{2-}$ збільшується стабільність розчинів ортокремнієвої кислоти, проте вихід ортокремнієвої кислоти збільшується в ряду $Cl^- < CH_3SO_3^- < SO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$…». Тобто зразки за №№ 8 і 9 (табл. 4.2) мали б забезпечити і більшу стабільність комплексів. Однак найбільшу стабільність мають коагулянти, отримані за участю метансульфонатної кислоти. Можливо, це зумовлено способом отримання модифікованих коагулянтів. Тому варто було детальніше пояснити таку особливість стабільності модифікованих коагулянтів.

5. Потрібно було аргументувати використання як фонового електроліту саме натрію хлорату, який є доволі сильним окисником, а не «хімічно пасивних» сполук.

6. У тексті, наприклад, на стор. 112, потрібно було вказати числове значення ГДК за Al^{3+} і регламентоване значення каламутності води, або ж безпосередньо на рис. 4.17-4.20 і 4.21-4.24, відповідно, графічно відобразити ці значення ГДК.

7. На графіках варто було навести результати статистичного оброблення отриманих залежностей, бо вони можуть перебувати в межах похибки експерименту.

8. У тексті зустрічаються стилістичні та термінологічні помилки.

Однак вказані зауваження не є принциповими, радше носять рекомендаційний характер і не знижують рівня виконаних теоретичних та експериментальних досліджень.

Висновок. Дисертаційна робота Мандрики Артема Григоровича є цілісною завершеною працею, яка вирішує важливе науково-прикладне завдання – розроблення ефективних коагулянтів для очищення вод, за змістом повністю відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Дисертаційна робота Мандрики Артема Григоровича «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 викладення в опублікованих працях повністю 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, а її автор заслуговує присудження ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент:

завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор Зеновій ЗНАК

Підпис д.т.н., Знака З.О. засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка» Роман БРИЛИНСЬКИЙ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
ЗКПО 02071010