

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U000797

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 02-02-2024

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Мандрика Артем Григорович

2. Artem Mandrika

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 161

Назва наукової спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Галузь / галузі знань: хімічна та біоінженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: хімічні технології та інженерія

Дата захисту: 23-01-2024

Спеціальність за освітою: хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): 3784

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, Дніпро, Дніпровський р-н., 49005, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, Дніпро, Дніпровський р-н., 49005, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 61.01

Тема дисертації:

1. Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів
2. Preparation of monomeric orthosilicic acid as a modifier of aluminum-based coagulants

Реферат:

1. Проведено теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження процесів стабілізації ортокремнієвої кислоти. Проведено квантово-хімічне моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти з неорганічними кислотами. Показано, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніонів HPO_4^{2-} , сума міжмолекулярних водневих зв'язків яких складає $-186,27$ кДж/моль. Розрахунки показали, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{3-}$ за рахунок утворення двох водневих зв'язків з HO-групами ортокремнієвої кислоти. Також вперше показано, що найстабільнішим кластером ортокремнієвої кислоти з метансульфонат-аніоном є $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$. Даний факт свідчить про те, що метансульфонат-аніон здатний стабілізувати мономер ортокремнієвої кислоти та зменшити можливість її димеризації. Для одержання розчинів ортокремнієвої кислоти з максимальним вмістом мономеру проаналізували графіки форм існування ортокремнієвої кислоти

в залежності від рН розчину, було з'ясовано що в діапазоні рН від 1 до 4 ортокремнієва кислота знаходиться в розчинах у недиссоційованій формі. Для одержання розчинів ортокремнієвої кислоти з максимальним вмістом мономеру було обрано інтервал рН від 1.5 до 3.5. Було досліджено вихід та стабільність розчинів ортокремнієвої кислоти в залежності від виду кислоти взятої для гідролізу, а також від силікатного модулю. Показано, що вихід ортокремнієвої кислоти при меншому силікатному модулі вищий, а стабільність розчинів підвищується в ряду аніонів $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$. Було висунуто пояснення, що це відбувається через меншу полімеризацію в розчинах рідкого скла з нижчим силікатним модулем. Експериментально доведено, що вихід мономеру ортокремнієвої кислоти залежить від впливу концентрації фонових електролітів та значення рН. Максимальний відносний вміст ортокремнієвої кислоти спостерігався при рН розчину 3,5 та при мінімальній концентрації фонових електролітів. За допомогою квантово-хімічних розрахунків, були розраховані комплекси гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвою кислотою у її мономерній, димерній та тримерній формах. Були запропоновані два механізми реакцій утворення AlCl_2OH з ортокремнієвою кислотою у водному розчині (на прикладі мономерної форми ортокремнієвої кислоти). Було показано що енергія Гіббса взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти за механізмом I $-48,38$ кДж/моль, що дещо вище за енергію взаємодії з димерною та тримерною формою $-32,94$ кДж/моль та $-41,86$ кДж/моль відповідно. Експериментально підтверджено зниження концентрації мономерної форми ортокремнієвої кислоти після її змішування з гідроксихлоридом алюмінію, що підтверджує утворення сполуки між ними. Були досліджені два методи модифікації гідроксихлоридів алюмінію: 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. Також вперше була вивчена стабільність одержаних модифікованих коагулянтів. Експериментально підтверджено, що сумісний кислотний гідроліз рідкого скла та гідроксихлориду алюмінію приводить до одержання каламутних малостабільних розчинів, проте змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти одержаного з використанням метансульфонової кислоти з високоосновними гідроксихлоридами алюмінію в діапазоні співвідношень Al/Si 250–50 призводить до одержання стабільних прозорих розчинів з терміном зберігання 6 місяців і вище. Шляхом висушування модифікованого алюмокремнієвого коагулянту та подальшого його розчинення з утворенням прозорих концентрованих розчинів доведено взаємодію між гідроксихлоридом алюмінію та ортокремнієвою кислотою та збереження цього зв'язку після повторного розчинення. У п'ятому розділі проведені дослідження ефективності модифікованого алюмокремнієвого коагулянту по очищенню природної води та було доведено його вищий на 12% ступінь видалення каламутності та нижчу на 8% концентрацію залишкового алюмінію при низьких температурах. Висунуто пояснення, що це відбувається за рахунок збільшення середньої молекулярної ваги комплексів алюмінію при взаємодії з ортокремнієвою кислотою. Експериментально підтверджено більшу гідралічну крупність флокул модифікованого коагулянту. Експериментально встановлено, що модифікація гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з вмістом мономеру вище 50% та у співвідношенні Al/Si від 100 до 20 дозволяє одержувати стабільні розчини коагулянтів. У шостому розділі на основі теоретичних та експериментальних результатів розроблена технологічна схема та виконана оцінка витрат на одержання водного розчину ортокремнієвої кислоти з використанням метансульфонової кислоти та модифікації гідроксихлоридів алюмінію різної основності.

2. Provides a theoretical justification and experimental confirmation of the processes of stabilization of orthosilicic acid. Quantum-chemical modeling of orthosilicic acid clusters with inorganic acids was performed. It is shown that the highest stability of the H_4SiO_4 molecule is observed in the presence of HPO_4^{2-} , anions, the sum of intermolecular hydrogen bonds of which is -186.27 kJ/mol. Calculations have shown that the stability of the H_4SiO_4 molecule increases in the series $\text{HSO}_4^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{2-}$ due to the formation of two hydrogen bonds with HO groups of orthosilicic acid. It was also shown for the first time that the most stable cluster of orthosilicic acid with methanesulfonate anion is $[\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$. This fact indicates that methanesulfonate anion is able to stabilize the monomer of orthosilicic acid and reduce the possibility of its

dimerization. To obtain solutions of orthosilicic acid with the maximum monomer content, we analyzed the graphs of the forms of orthosilicic acid depending on the pH of the solution, and found that in the pH range from 1 to 4, orthosilicic acid is in the undissociated form in solutions. To obtain solutions of orthosilicic acid with the maximum monomer content, the pH range from 1.5 to 3.5 was chosen. The yield and stability of orthosilicic acid solutions were investigated depending on the type of acid used for hydrolysis and the silicate module. It was shown that the yield of orthosilicic acid at a lower silicate module is higher, and the stability of solutions increases in the series of anions $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-}$. It has been suggested that this is due to less polymerization in solutions of liquid glass with a lower silicate module. It has been experimentally proven that the yield of the orthosilicic acid monomer depends on the influence of the concentration of background electrolytes and the pH value. The maximum relative content of orthosilicic acid was observed at a solution pH of 3.5 and at a minimum concentration of background electrolytes. Using quantum chemical calculations, the complexes of aluminum hydroxychloride with orthosilicic acid in its monomeric, dimeric, and trimeric forms were calculated. Two reaction mechanisms for the formation of AlCl_2OH with orthosilicic acid in aqueous solution were proposed (for example, the monomeric form of orthosilicic acid). It has been shown that the Gibbs energy of interaction of aluminum hydroxychloride with the monomeric form of orthosilicic acid by mechanism I is 48.38 kJ/mol, which is slightly higher than the energy of interaction with the dimeric and trimeric forms -32.94 kJ/mol and -41.86 kJ/mol, respectively. A decrease in the concentration of the monomeric form of orthosilicic acid after its mixing with aluminum hydroxychloride was experimentally confirmed, which confirms the formation of a compound between them. Two methods of modifying aluminum hydroxychlorides were investigated: by acid hydrolysis of liquid glass using low-base aluminum hydroxychloride and by mixing a previously prepared solution of orthosilicic acid with a high monomer content (above 50 %) with aluminum hydroxychlorides of different basicity. The stability of the obtained modified coagulants was also studied for the first time. It has been experimentally confirmed that the combined acid hydrolysis of liquid glass and aluminum hydroxychloride leads to cloudy, unstable solutions, but mixing the finished solution of orthosilicic acid obtained using methanesulfonic acid with highly basic aluminum hydroxychlorides in the range of Al/Si ratios of 250–50 leads to stable, transparent solutions with a shelf life of 6 months and more. The interaction between aluminum hydroxychloride and orthosilicic acid and the preservation of this bond after re-dissolution was proved by drying the modified alumina coagulant and its subsequent dissolution to form transparent concentrated solutions. In the fifth Chapter, the effectiveness of the modified alumina-silica coagulant in the purification of natural water was studied and its 12 % higher degree of turbidity removal and 8 % lower concentration of residual aluminum at low temperatures were proved. The explanation was put forward that this is due to an increase in the average molecular weight of aluminum complexes in interaction with orthosilicic acid. The larger hydraulic size of the flocs of the modified coagulant was experimentally confirmed. It has been experimentally established that the modification of aluminum hydroxychlorides with solutions of orthosilicic acid with a monomer content above 50 % and in the ratio of Al/Si from 100 to 20 allows obtaining stable solutions of coagulants. In Chapter 6, on the basis of theoretical and experimental results, a technological scheme was developed and the costs of producing an aqueous solution of orthosilicic acid using methanesulfonic acid and modification of aluminum hydroxychlorides of different basicity were estimated.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., & Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 56–60.

- 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.
- 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.
- 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.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: поліпшення стану навколишнього середовища

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Верещак Віктор Григорович
2. Viktor Verechak

Кваліфікація: д. т. н., професор, 05.17.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, Дніпро, Дніпровський р-н., 49005, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Знак Зеновій Орестович
2. Zenoviy Znak

Кваліфікація: д.т.н., професор, 05.17.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Косогіна Ірина Володимирівна

2. Irina Kosogina

Кваліфікація: к. т. н., доц., 05.17.21

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Код за ЄДРПОУ: 02070921

Місцезнаходження: проспект Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Смотраев Роман Васильови

2. Roman Smotrayev

Кваліфікація: к.т.н., професор, 05.17.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, Дніпро, Дніпровський р-н., 49005, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фролова Лілія Анатоліївна
2. Liliya Frolova

Кваліфікація: д. т. н., професор, 05.17.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, Дніпро, Дніпровський р-н., 49005, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Коваленко Ігор Леонідович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Коваленко Ігор Леонідович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Макарченко Наталія Петрівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна