

ВІДГУК

на дисертацію **Корнієнка Івана Володимировича**
«Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції
органічних компонентів вод»,

що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Актуальність обраної теми. Дисертаційна робота Корнієнка Івана Володимировича присвячена розв'язанню актуальної задачі сучасної науки – вивченню деструкції токсичних компонентів органовмісних вод під впливом різних факторів, що супроводжують плазмохімічні процеси. Така обробка дає можливість практично повністю усунути викиди SO_2 , NO_x , CO і ряду інших токсичних сполук. В результаті плазмохімічної обробки відбувається конверсія органічних компонентів у екологічно безпечний продукт, що не містить токсичних летких компонентів і може бути застосований як добавки та наповнювачі при виробництві будівельних матеріалів, дорожнього покриття та в інших галузях промисловості.

Огляд літератури свідчить, що автор на рівні сучасних публікацій та досягнень проаналізував наявну інформацію за темою дисертації та вибрав найбільш важливим напрямком досліджень – встановлення фізико-хімічних закономірностей плазмохімічної обробки вод, збудженою низьковольтною змінною напругою; розробки ефективних методів очищення стічних вод, які містять ПАР, органічні барвники і гумінові речовини; дослідження утворених нових матеріалів внаслідок конверсії компонентів органовмісних вод.

Слід відзначити сталий інтерес до цих досліджень на протязі виконання роботи та наукове визнання отриманих автором результатів, виходячи з того факту, що статті за темою дисертації надруковано в рецензованих міжнародних хімічних журналах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідницьких тем НАН України: «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічних властивостей води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012–2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних,

фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017–2021 рр., № державної реєстрації 0118U100375, виконавець).

Загальна характеристика дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації становить 162 сторінок друкованого тексту, основний текст – 129 сторінок. Робота містить 57 рисунків, 14 таблиць. До списку використаних джерел включено 146 найменування, які розміщено на 17 сторінках.

У першому розділі охарактеризовано проблему очищення стічних вод в Україні, механізми їх утворення та компонентний склад. Проаналізовано існуючі методи очищення стічних вод, серед яких високий інтерес викликає плазмохімічна технологія, оскільки вона майже не потребує додаткових матеріалів і реагентів, а новоутворені компоненти не несуть екологічної загрози та можуть використовуватися як вторинна сировина. Представлено аналітичний огляд теоретичних робіт і експериментальних досліджень щодо досягнень у використанні плазмохімічної технології для очищення стічних вод. Виявлено досить багато різних методик плазмохімічних технологій, які характеризують і класифікують за різними критеріями: ознакою плазмоводяних фаз, режимом прикладеної напруги та родом прикладеної енергії збудження плазми. Наявні роботи свідчать, що для оптимізації процесів очистки вод дослідники приділяють значну увагу формі, розмірам і конфігурації реакторів та методу існування плазми в них. На основі аналізу літератури обґрунтовано актуальність, сформульовано мету й визначено основні напрями дослідження.

У другому розділі наведено опис використаних у дослідженні методик експериментів, лабораторних установок, методів аналізу зразків та обробки одержаних результатів. Наведено характеристики об'єктів і предметів дослідження.

У третьому розділі роботи представлено результати дослідження фізико-хімічних властивостей та закономірностей існування плазми у водному середовищі, серед яких: утворення та стабілізація нерівноважної низькотемпературної плазми, збудженої змінним струмом при низькій

напрузі у водному середовищі, закономірності та особливості існування плазмового факелу, підвищення продуктивності та стабільності роботи плазмового реактора.

Встановлено що плазмовий факел безпосередньо взаємодіє із середовищем, яке впливає на процес його існування. Важливим параметром для існування плазми, за умов низьких потенціалів її збудження, є надана енергія плазмовому факелу (оптимальне значення концентрації потужності джерела струму становить 3-4 Вт/мм²), а також величина втрат теплової енергії. В процесі існування плазми має постійно виконуватися умова, щоб енергія системи факела перевищувала суму наданої та втраченої енергії. Ця умова забезпечується завдяки виконанню деяких правил: це геометрія розміщення плазмового факела у площині та його довжина, щільність і розміри. Це сумарно вкладається в такий показник, як площа взаємодії плазмового факела із середовищем.

Під час існування плазмового факела у водному середовищі, довкола плазми утворюється проміжна фаза між рідиною та плазмою у вигляді газового міхура. В газовому прошарку відбувається процес конденсації молекул і атомів продуктів плазми з подальшим їх осіданням на границі розподілу газ–вода та поширення активних вторинних квазічастинок у середовищі. На формування атмосфери газового міхура також впливає рН середовища, а газова фаза у свою чергу впливає на перебіг плазмових процесів. За значення рН > 7,0 існування плазми більш стабільне.

Існування плазми супроводжується: емісією широкого спектра електромагнітних хвиль – від далекого короткохвильового ультрафіолету до інфрачервоного випромінювання; кавітацією розчину; барботажем газами плазмового факела; ударними хвилями, гідроударами; вібрацією; поширенням звукових хвиль. Комбінована дія фізичних явищ призводить до утворення високоактивних сполук (O₃, -ОН, -ОН₂, H₂O₂ та інших) та різних проміжних радикалів.

У четвертому розділі роботи представлено результати дослідження можливості деструкції органічних забруднень органовмісних вод: механізмів і процесів деструкції, що відбуваються при плазмохімічній очистці води; наведено результати дослідження деструкції органічних компонентів, які широко зустрічаються в побуті та промисловості; досліджено компоненти, сформовані у результаті плазмохімічної обробки стічних вод.

Встановлено, що під час плазмохімічної обробки всі досліджувані органічні компоненти вод досить ефективно знешкоджуються. Вивчення дослідних зразків показує, що основна деструкція припадає на інтервал від 5 до 10 хв обробки розчину, в подальшому інтенсивність спадає за рахунок зменшення селективності методу та розпаду проміжних сполук. Глибина

очистки при інтервалі часу до 20 – 30 хв обробки розчину досягає 85 – 90 % від початкової концентрації. Подальша деструкція перебігає значно повільніше і не є доцільною через підвищені витрати електроенергії. Плазмохімічну обробку доцільно комбінувати з біодеградацією. Сполуки, які утворюються при розщепленні молекули забрудників, не є високотоксичними і можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення.

Встановлено, що під час плазмохімічної обробки стічних вод, забруднених органічними компонентами, в розчині утворюється нова вуглецева фаза, яка містить каркас двовимірних шарів із sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю. Утворена фаза складається з декількох дисперсних фракційних груп: сольватованих у поверхневому прошарку на поверхні реактора та у вигляді піни; малої дисперсної фази, седиментаційно стійкої від до 90 діб; крупної дисперсної фази, седиментаційно нестійкої (1-2 доби). Органічні речовини втрачають поверхневі групи в результаті термообробки у плазмовому факелі, а також під дією вільних радикалів та іонів. Утворений вуглецевмісний каркас має структуру, подібну до графіту.

Перспективним є використання органовмісних вод і вуглецевмісних мікро- та наночастинок в рецептурах композиційного водовугільного палива (КВП).

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизни наукових положень та висновків. Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення та висновки ґрунтуються на значному обсязі експериментального матеріалу. Обґрунтованість висновків і отриманих результатів підтверджуються використанням сучасних методів експерименту, ретельною обробкою і аналізом отриманих результатів, зіставленням отриманих результатів з літературними даними. Основні положення і висновки роботи обґрунтовані та взаємоузгоджені.

Результати проведених досліджень опубліковані в міжнародних хімічних журналах, а також апробовані на конференції високого наукового рівня. Автореферат дисертації відповідає її змісту.

Найбільш важливі та нові результати, отримані автором у роботі. Робота в цілому являє собою завершену наукову працю, у якій виконано комплекс досліджень, щодо встановлення фізико-хімічних закономірностей деструкції компонентів органовмісних вод, які містять ПАР, органічні барвники і гумінові речовини, в полі різних факторів, що супроводжуються в плазмохімічних процесах. Дослідження утворених нових матеріалів внаслідок конверсії компонентів органовмісних вод.

Вперше досліджено фізико-хімічні особливості процесів плазмохімічної деструкції органічних компонентів стічних вод низьковольтною плазмою, та експериментально доведено придатність запропонованої методики та її ефективність при очистці органомістних вод, що містять ПАР, гумінові речовини та барвники.

Розроблено та виготовлено новий тип проточного каскадного плазмохімічного реактора. Підвищення ефективності очищення органомістних вод досягається особливостями конструкції та застосуванням дисперсної об'ємної загрузки активної зони плазмохімічного реактора. Даний тип реактора захищений патентом України на корисну модель.

Вивчено закономірності плазмохімічної деструкції ПАР, барвників та гумінових речовин. Показано, що плазмохімічна обробка характеризується високою швидкістю (за 20–30 хвилин досягається до 90% деструкції) і її ефективність мало залежить від типу забруднення. Встановлено, що основним механізмом деструкції ПАР, гумінових речовин та барвників є руйнування ароматичних кілець та подвійних зв'язків під дією активних радикалів, згенерованих у плазмовому факелі. Обчислено енергетичний баланс системи, що впливає на деструкцію органічних компонентів. Показано можливі шляхи зниження енергоспоживання системи.

Уперше встановлено і експериментально підтверджено що в процесі плазмохімічного розкладу органічних компонентів стічних вод формуються високодисперсні вуглецеві матеріали, подібні за структурою до оксиду графіту, нанотрубок та графену.

Продемонстровано можливість отримання композиційного водовугільного палива модифікованого додаванням високодисперсного вуглецю. Це дає змогу інтенсифікувати контактні міжчастинкові взаємодії для підсилення структурно – механічного бар'єру і, завдяки цьому, суттєво підвищити седиментаційну та агрегативну стійкість композиційного водовугільного палива.

Практичне значення отриманих результатів. Експериментальні результати, отримані в роботі, можуть бути застосовані при розробці та вдосконаленні систем і методики очищення стічних органомістних вод з отриманням екологічно безпечних цінних і корисних вторинних компонентів. Ці підходи можуть бути покладені в основу подальшого теоретичного та експериментального вивчення плазми, збудженої низькою напругою, у водному середовищі.

Зауваження. При розгляді роботи виник ряд зауважень:

1. Не достатньо чітко охарактеризована природа «піни, в якій стабілізуються частинки малої дисперсійної фази».
2. Не аргументовано оптимальний час плазмохімічної обробки забруднених вод

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.
Дисертаційна робота Корнієнка І.В. «Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод» присвячена вивченню фізико-хімічних закономірностей деструкції компонентів органовмістних вод, які містять ПАР, органічні барвники і гумінові речовини, в полі різних факторів, що супроводжуються в плазмохімічних процесах, а також дослідженню утворених нових матеріалів внаслідок конверсії компонентів органовмістних вод. Отримані результати та встановлені закономірності важливі для подальшого теоретичного та експериментального вивчення фізико-хімічних процесів плазмохімічної очистки органовмістних вод. Враховуючи актуальність теми, новизну, наукове та практичне значення отриманих результатів, рівень та кількість публікацій, паспорт спеціальності, представлена до захисту робота відповідає вимогам ДАК, що пред'являються до кандидатських дисертацій, зокрема, п.9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013, а її автор **Корнієнко Іван Володимирович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент
Завідувач відділу фізико–неорганічної хімії
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
член-кореспондент НАН України
доктор хімічних наук, професор

В.М. Огенко

Підпис В.М. Огенка засвідчую:
вчений секретар
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
кандидат хімічних наук



С.Л. Лисюк