

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сабадаш Віри Василівни «Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах», подану до захисту в спеціалізовану вчену раду Д.35.052.09 при Національному університеті «Львівська політехніка» і представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

1. Актуальність дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Сабадаш В.В. «Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах» присвячена актуальній проблемі раціонального використання природних ресурсів та вдосконаленню існуючих технологій концентрування та розділення багатокomпонентних сумішей. На сьогоднішній день використання природних сорбентів природного походження має поширення в різних галузях промисловості, у першу чергу у хімічній технології. Проте не всі технології та сорбційні матеріали, які використовуються сьогодні, забезпечують максимальну ефективність адсорбційних процесів, що визначається адсорбційною здатністю адсорбентів відносно адсорбтива, що поглинається.

Дана проблема відноситься безпосередньо до хімічної промисловості, для якої характерним є розміщення підприємств по усій території України та, відповідно, забруднення навколишнього середовища, у першу чергу гідросфери на цих територіях. Це потребує безпосереднього дослідження закономірностей сорбційних процесів. Вимогам ефективності та економічності вилучення цінних компонентів та полютантів відповідають природні цеоліти Сокирницького родовища України.

Одночасно, тематика дисертаційної роботи Сабадаш В.В. постає безперечно актуальною, оскільки вона відповідає важливій проблемі масообмінних процесів хімічної інженерії, де питання термодинаміки, статички,

кінетики та динаміки адсорбційних процесів є недостатньо дослідженими та представляють наукове і практичне значення.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами і темами

Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідними роботами кафедри екології та збалансованого природокористування. Розробка і наукове обґрунтування механізмів адсорбції на поверхні розділу фаз «тверде тіло-рідина» є своєчасно поставленим та практично значимим завданням, оскільки відповідає пріоритетному напрямку розвитку науки й техніки на період до 2020 року - «раціональне природокористування» (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», стаття 3, пункт 4).

Дисертаційна робота виконувалася згідно наступних науково-дослідних робіт кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету “Львівська політехніка”: “Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу” (№ держреєстрації 0118U000409); «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології» (№ держреєстрації 0194U029586), а також в межах міжнародного проекту «Новий спосіб усунення газових і нафтопохідних забруднень при використанні адсорбентів, виготовлених на основі золи виносу» в рамках Фінансового Механізму Європейської Економічної Зони та Норвезького Фінансового Механізму, Пріоритет 6 – Наукові дослідження., в яких автор була одним з безпосередніх виконавців.

3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність

Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації у дисертаційній роботі є достатніми та обґрунтованими на основі огляду літератури з проблематики дисертації, проведення аналізів з використанням

рентгенофазового методу, ІЧ - спектроскопії, порометрії, електронномікроскопічного аналізу, термогравіметрії, тощо.

Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації в дисертаційній роботі є достовірними і ґрунтуються на аналізі великої кількості експериментальних даних щодо адсорбції речовин неорганічного та органічного походження катіонної та аніонної форми,

Ключовою проблемою, яка аналізується та досліджується в дисертації є встановлення термодинамічних, статичних, кінетичних та динамічних закономірностей процесу сорбції на природних та синтетичних сорбентах.

Положення дисертації ґрунтуються на аналізі значного об'єму науково-технічної літератури вітчизняних та зарубіжних авторів.

Дослідження в роботі проводилися згідно методик, наведених у дисертації, із застосуванням сучасних методів контролю та обробки експериментальних даних. Для математичної обробки результатів застосовували методи математичної статистики та чисельної обробки даних. Розбіжність теоретичних результатів і експериментальних досліджень не перевищує 10%.

Висновки дисертації є виваженими, ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах і показують наукову новизну і практичну значущість роботи, сформульованих в дисертаційній роботі результатів дослідження. Таким чином, ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків та рекомендацій не викликає сумніву.

4. Наукова новизна одержаних результатів

В дисертаційній роботі Сабадаш В.В. розвинені наукові положення щодо інтенсифікації та встановлення теоретичних закономірностей адсорбційних процесів. Наукові висновки дисертації ґрунтуються на викладених у шести розділах теоретичних та експериментальних даних.

Після аналізу дисертаційної роботи слід відмітити наукову новизну таких результатів:

1. вперше обґрунтовано теоретичні аспекти адсорбції сполук у молекулярній, катіонній та аніонній формах з точки зору будови молекул та термодинамічних параметрів процесу;
2. вперше встановлено, що сумісна сорбція багатокомпонентних розчинів природним цеолітом забезпечує селективну адсорбцію іонів та атомів, що мають найвищу електронегативність та входять у склад кристалічної решітки, або мають подібну конфігурацію;
3. математично описано ізотерми сорбції рівняннями Ленгмра та Фрейндіха з високим ступенем достовірності;
4. встановлено, що механізм сорбції окремих речовин протікає у зовнішньо- та внутрішньодифузійних областях та встановлено кінетичні коефіцієнти для кожної області сорбції;
5. інтерпретовано вихідні криві динаміки сорбції окремих сполук та їх сумішей на різних висотах адсорбенту розробленим теоретичним моделям і встановлено час захисної дії сорбента;
6. вперше встановлено можливість хроматографічного розділення багатокомпонентних розчинів у нерухомому шарі адсорбента в залежності від селективності сорбента щодо компонентів суміші;
7. вперше встановлено, що адсорбція фосфатів, зокрема ортофосфорної кислоти, може бути описана ізотермою БЕТ та підтверджена результатами термогравіметричного аналізу;
8. автором розвинуто теоретичні аспекти інтенсифікації зовнішньодифузійної адсорбції, застосовано метод теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі на основі локальної ізотропної турбулентності з метою їх порівняння;
9. одержала подальший розвиток інтенсифікація процесів адсорбції складових багатокомпонентних розчинів, що містять макромолекули альбуміну, шляхом застосування мікрохвильового випромінювання.

5. Практичне значення одержаних результатів

Визначені значення сорбційної ємності та кінетичні коефіцієнти масообміну у зовнішньодифузійній області та ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії дають змогу розрахувати адсорбційні процеси під час проектування цих систем.

Результати дисертаційних досліджень апробовані та передані для впровадження на Підприємство «Аргентум» ГО «НДО»; ПрАТ Львівський електроламповий завод «Іскра»; ПАТ «Дубнимолоко»; ПАТ «Віжеон» та ПФ «Терміт». Результати роботи впроваджено у навчальному процесі кафедри Хімічної інженерії у курсі «Процеси та апарати хімічної технології» та кафедри екології та збалансованого природокористування у курсі «Інженерна екологія».

6. Значення результатів роботи для науки і практики

Цінність отриманих результатів полягає в тому, що основні наукові положення та висновки дисертаційної роботи є універсальними і можуть бути використані підприємствами, науково-дослідними та освітніми установами, інститутами, що працюють в галузі хімічної інженерії.

В роботі представлено результати експериментальних досліджень та математичних моделей адсорбції у статичних умовах, кінетичних досліджень в апаратах з мішалкою та в адсорберах колонного типу з нерухомим шаром сорбента. Наведено методику розрахунку вихідної кривої сорбції на основі моделі Томаса.

Встановлено оптимальні умови реалізації процесів адсорбції та десорбції основних класів хімічних сполук на природних та синтетичних сорбентах .

Запропоновано ряд технологічних схем для реалізації адсорбційних технологій у промисловості.

7. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно викладені у 73 наукових працях. Дисертантом опубліковано 12 статей у наукових виданнях, що входять до наукометричних баз, зокрема 4 у Scopus та

Web of Science, 24 статті у наукових фахових виданнях України,, отримано 1 патент України на корисну модель, опубліковано 22 праці у матеріалах науково-технічних конференцій, 2 статті у наукових виданнях України, що додатково відображають результати дисертаційних досліджень.

Автореферат ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації та достатньо повно відображає основні наукові результати, одержані дисертантом.

8. Аналіз основного змісту дисертаційної роботи

Дисертація складається зі вступу, 8 розділів, висновку, списку літератури та додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та завдання дослідження, визначено предмет та об'єкт дослідження, викладена наукова новизна та практичне значення результатів роботи.

У **першому розділі** дисертантом виконано аналітичний огляд літературних та патентних джерел за тематикою дисертації (усього 360 позицій). Приведено аналіз факторів, що мають вплив на сорбційні властивості матеріалів. Розглянуто варіанти одержання високоселективних сорбентів на основі природної сировини та відході виробництва. Проаналізовано існуючі математичні моделі та емпіричні залежності для опису процесів адсорбції речовин органічного та неорганічного походження з рідкої фази.

Другий розділ наведено методологічний підхід до досліджень сорбційних процесів за участю природних і синтезованих сорбентів. Представлено методики синтезу сорбційних матеріалів. Наведено методики проведення досліджень та кількісного визначення концентрацій речовин, що приймають участь у процесі.

Описано методику та подано експериментальну установку для дослідження сорбції купрум сульфату у динамічних умовах. Наведено методику дослідження кінетики процесу сорбції йонів купруму синтезованими матеріалами. Надано характеристики адсорбатів –сполук амонію, важних

металів, фосфатів, фторидів, органічних та високомолекулярних сполук і ПАР у статичних умовах, а також в умовах механічного перемішування та в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента.

У **третьому розділі** обґрунтовано термодинамічні засади адсорбції на прикладі поглинання ортофосфорної кислоти та іонів амонію природним цеолітом. Розраховано термодинамічні параметри для встановлення механізму протікання процесу адсорбції амонію природним цеолітом, включаючи зміни ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0). За зміною стандартної вільної енергії ΔG_0 встановлено, що процес адсорбції в умовах експерименту самовільний та проходить за механізмом фізичної адсорбції. Адсорбція ортофосфорної кислоти інтерпретована механізмом полі молекулярної адсорбції та утворенням фосфатів з обмінними катіонами цеоліту.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень процесів адсорбції 23 сполук різної природи (катіонів, аніонів та неорганічних речовин) з однокомпонентних розчинів. Представлено інтерпретацію експериментальних даних ізотермами Ленгмюра, Фрейндліха та БЕТ. Встановлено, що процеси адсорбції найкраще описуються ізотермою Ленгмюра. Одержано рівняння для розрахунку адсорбційної ємності сорбентів щодо конкретного адсорбата. Адсорбційні властивості цеоліту стосовно іонів важких металів залежали від радіусів іонів та їх заряду. Визначено коефіцієнти достовірності математичного опису експериментальним даним.

У **п'ятому розділі** представлено дослідження адсорбції бінарних та трійних систем згідно механізмів послідовної та паралельної адсорбції у статичних умовах. Розглядали дво-, та трикомпонентні адсорбційні системи «тверде тіло-рідина». Системи з двома та трьома компонентами: $P_2O_5 + NH_4^+$, $Cu^{2+} + Cr^{3+}$, $Pb^{2+} + Zn^{2+}$, $P_2O_5 + NH_4^+$ + білок досліджували в умовах паралельної та послідовної адсорбції. Встановлено статичні закономірності паралельної та послідовної адсорбції. Досліджено селективність адсорбенту щодо багатоконпонентних систем, які містять у своєму складі катіони, аніони та

високомолекулярні сполуки – білки. Досліджено залежність селективності цеоліту щодо катіонів або аніонів в залежності від їх радіуса та електронегативності.

У **шостому розділі** досліджується кінетика адсорбції. Запропоновано механізм інтенсифікації процесу адсорбції, який полягає у представленні кінетики сорбції двома областями: областю зовнішньої дифузії, яка залежить від гідродинаміки, та внутрішньої дифузії, що визначається властивостями та структурою цеоліту та розчину адсорбтиву. Представлено результати експериментального дослідження кінетики адсорбції з одно та багатокomпонентних розчинів природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням. Встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування. Результати авторських досліджень порівнювались з теоретичним, встановленими на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності. Результати досліджень узагальнено критеріальними рівняннями. Визначено коефіцієнти масовіддачі для зовнішньодифузійної області у залежності від чисел обертів механічної мішалки. Математично описано внутрішньодифузійну область процесу адсорбції та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.

У **сьомому розділі** досліджено динаміку адсорбції у шарі адсорбенту різної висоти та одержано вихідні криві для одно та двокомпонентних розчинів.

На основі наближеної моделі Томаса описано динаміку адсорбції для різних висот шару сорбента з можливістю їх перенесення на кратні висоти інших шарів. Запропоновано метод переходу від значень короткого шару до шарів адсорбенту різної висоти.

Встановлено конкурентне поглинання у системі купрум-хром, що дозволило запропонувати хроматографічне розділення цієї двокомпонентної системи.

Розроблено математичну модель розподілу компоненту в нерухомому шарі сорбента у відповідності до напрямку фронту дифузії.

Розроблено математичну модель іонного обміну в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента.

У **восьмому розділі** представлено технологічні схеми очищення стічної води від фосфатів, органічних кислот та комплексу забруднень, що мають місце у хімічній технології, технологічні рішення щодо хроматографічного розділення двокомпонентного розчину, що містить іони важких металів, варіанти вирішення проблеми вилучення з водного середовища макромолекул білків, які заважають проходженню адсорбції внаслідок створення дифузійного опору на поверхні зерна сорбента. Представлено спосіб використання випромінювання надвисокочастотного діапазону для денатурації білків, що дає змогу вилучити їх з водної дисперсії адсорбцією. Розроблено математичну модель процесу та одержано рішення для розрахунку часу та температури нагрівання дисперсії білка. Спосіб можна використовувати для вилучення білків з водних дисперсій, зокрема з промислових стоків з високим вмістом білка. Дана технологія дає змогу забезпечити скорочення тривалості процесу обробки та мікробіологічну стабільність продукції. Перспективи більш широкого застосування НВЧ-випромінювання пов'язані з розробкою і впровадженням НВЧ-установок нового покоління.

У **висновках** містяться основні наукові та практичні результати дослідження, які сформульовано згідно наукових результатів та повністю відповідають меті та завданням дослідження.

Список літератури складається з 360 найменувань, переважна більшість із яких англомовні.

У **додатках** представлені методики визначення концентрацій ПАР та альбуміну (додаток А), розрахунки термодинамічних параметрів адсорбційних систем (додаток Б), результати експериментальних досліджень, рашення теоретичних моделей та результати статистичної обробки ізотерм адсорбції (додатки В - Ж), акти впровадження (Додаток З), перелік праць здобувача (додаток К).

9. Оформлення дисертації та автореферату

Оформлення дисертації та автореферату відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України, наказ № 40 від 12.01.2017. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.08— процеси та обладнання хімічної технології. Автореферат дисертації за своїм змістом та структурою відповідає дисертаційній роботі. Стил ь і викладення матеріалу є логічним, послідовним та відповідає вимогам до друкованих праць. Літературні джерела оформлено згідно вимог.

10. Зв'язок докторської дисертації з кандидатською

Положення та висновки захищені дисертанткою у кандидатській дисертації у тексті докторської дисертації відсутні.

11. Зауваження до дисертаційної роботи

Після детального аналізу представленої дисертаційної роботи виникають деякі питання та зауваження, що потребують додаткового пояснення чи дискусії, зокрема:

1. У третьому розділі представлено реакцію (3.13) взаємодії фосфорної кислоти з розчином гідроксиду натрію, який представляє собою обмінні катіони на поверхні цеоліту. У той же час існують інші обмінні катіони (кальцію, калію, магнію), для яких не обчислено термодинамічних параметрів, особливо для іонів кальцію, який може утворювати з фосфатами нерозчинні сполуки.
2. З рис. 4.1, де представлено ізотерму адсорбції іонів амонію цеолітом видно, що в області низьких концентрацій адсорбтива у рідині є значне загушення експериментальних точок. Очевидно, що першу ділянку ізотерми Ленгмюра слід було б цю частину ізотерми виділити у більшому масштабі.
3. У дисертації на прикладі поглинання іонів амонію підтверджено іонний обмін, який проте не є еквівалентний поглинутому іону амонію і виділеним обмінним катіонам кальцію, магнію, калію і натрію. Як видно з рис. 4.4 іонний

обмін характерний лише для концентрацій адсорбента менше $0,5\text{г/дм}^3$. Механізм іонної адсорбції вимагає більш детального пояснення.

4. Порівняння адсорбції іонів амонію на цеоліті та синтетичний алюмінію оксиді та силікагелі (рис. 4.8, 4.9) показує, що сорбційна здатність синтетичних адсорбентів є вищою у зв'язку з більшою питомою поверхнею цих матеріалів ця поверхня залежить від діаметра зерен сорбенту, про що у роботі не сказано.

5. Хром у дисертаційній роботі поглинається у катіонній та аніонній формах. Як видно з рис. 4.21 та 4.24 поглинальна здатність аніонної форми є дещо вищою за катіонну форму, що вимагає пояснення.

6. представлена на рис. 5.13 адсорбційна ємність цеоліту щодо фосфатів показує, що на модифікованому іонами купруму цеоліті ізотерма відповідає Ленгмюрівському типу і адсорбційна здатність зростає, а на природному цеоліті вона є незмінною.

7. У розділі 6 під час розгляду кінетики використовується лише перша частина ізотерми Генрі. Немає досліджень в області високих концентрацій.

8. Локальна ізотропна турбулентність використовувалась для процесів розчинення, коли концентрація на твердій поверхні є незмінною та рівною концентрації насичення.

9. Незрозуміло як визначався час, коли існує область зовнішньої дифузії (рис. 6.6) і коли виникає чисто внутрішньодифузійний процес.

10. У роботі слід було використати значення безрозмірної довжини шару для різних довжин нерухомого шару (рис. 7.1).

11. У роботі зустрічається пояснення одних і тих же величин різними розмірностями, що не завжди відповідає системі СІ. Наприклад, маса (кг, г, мг); час (с, хв); об'єм (мл, дм^3 , м^3).

12. Загальний висновок по дисертаційній роботі

Наведені вище зауваження не впливають на у цілому позитивну оцінку роботи. Загальний аналіз роботи дає право констатувати, що тема дисертаційної

робота є актуальною. Отримані результати є обґрунтованими і можуть мати широке застосування в хімічній промисловості.

Дисертація Сабадаш В.В. є завершеною науковою роботою, основні положення якої не викликають заперечень. Висновки, приведені в роботі сформульовані коректно і відображають основний зміст роботи.

Аналіз змісту автореферату, друкованих праць за темою дисертації дозволяє зробити висновок, що в них достатньо повно відображено методику дослідження, наукові результати та його основні висновки.

Актуальність, новизна та важливість одержаних здобувачем результатів та їх практична цінність в сукупності дають підстави для висновку про те, що дисертаційна робота «Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах» відповідає вимогам п. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор, Сабадаш Віра Василівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 — Процеси та обладнання хімічної технології.

Завідувач кафедри обладнання харчових технологій Тернопільського національного технічного університету ім. І. Пулюя,
доктор технічних наук, професор

Т.М. Вітенько

Підпис Вітенько Т.М.

ЗАСВІДЧУЮ:

Проректор з наукової роботи Тернопільського національного технічного університету ім. І. Пулюя,
доктор техн. наук, професор



Р.М. Рогатинський