

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сабадаш Віри Василівни

«Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та

синтетичних сорбентах», яка представлена на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання
хімічної технології і подана до захисту в спеціалізовану вчену раду Д.35.052.09
при Національному університеті «Львівська політехніка»

1. Актуальність дисертаційної роботи

Адсорбційні процеси широко застосовуються у багатьох галузях промисловості і безперервно удосконалюються з метою інтенсифікації хімічних процесів та каталізу, розділення багатокомпонентних сумішей, вилучення цільових компонентів, поглинання побічних речовин, тощо. Розвиток цих процесів стримує не вирішеність комплексної теоретичної проблеми: відсутності теоретичних основ, описуючих селективне вилучення складових рідинного багатокомпонентного середовища, детального не розкриття механізмів адсорбції багатокомпонентних розчинів і хроматографічного розділення сумішей, що визначає рішення практичних задач по раціональному управлінню складними процесами адсорбції.

Рішення частини проблеми ресурсозбереження також зачіпає автор. Природні сорбенти у різних галузях промисловості застосовуються у великих обсягах; тому стає необхідністю вирішення проблеми створення засобів, які сприяють збільшенню їх ефективності функціонування та розробці раціональних методів їх регенерації. Враховуючи вичерпність природних ресурсів на часі є застосування селективних синтетичних сорбентів, виготовлених з відходів промислових виробництв. Тому дисертаційна робота Сабадаш В.В., яка ґрунтуються на класичних уявленнях про масопереніс, кінетику гетерофазних хімічних взаємодій та власні експериментальні дані, і присвячена вивченю закономірностей адсорбційних процесів, їх інтенсифікації є актуальною.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами і темами

Тема дисертації відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», ст. 3, пп. 1, 3, 4). Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету “Львівська політехніка”, в яких дисерант була безпосереднім виконавцем: «Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу» (№ держреєстрації 0118U000409); «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології» (№ держреєстрації 0194U029586), а також міжнародного проекту «Новий спосіб усунення газових і нафтопохідних забруднень при використанні адсорбентів, виготовлених на основі золи виносу», який виконувався в рамках Фінансового Механізму Європейської Економічної Зони та Норвезького Фінансового Механізму, Пріоритет 6 – Наукові дослідження. Це є беззаперечним підтвердженням актуальності дисертаційного дослідження. .

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

Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації в дисертаційній роботі є достовірними і ґрунтуються на аналізі великої кількості експериментальних даних щодо дослідження закономірностей адсорбції в системі: тверде тіло-рідина.

Ключовою проблемою, яка аналізується та досліджується в дисертації, є теоретичне узагальнення експериментальних досліджень з метою використання сорбційних процесів у хімічних технологіях та природоохоронних, ресурсозберегаючих процесах. Ця проблема в повній мірі знайшла своє вирішення в дисертаційній роботі.

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

Достовірність положень дисертаційного дослідження підтверджено коректним використанням відомих методів математичної статистики та чисельної обробки даних та положень теорій хімічної кінетики та масопереносу.

Висновки в роботі сформульовано чітко і дають вичерпні відповіді на поставлені в роботі завдання, що свідчить про досягнення дисертантом поставленої мети. Високий рівень об'єктивності та адекватності висновків до проведених досліджень підтверджується використанням у роботі останніх вітчизняних та закордонних публікацій у різного роду виданнях із тематики роботи.

Таким чином, ступінь обґрутованості, достовірності наукових положень, висновків та рекомендацій не викликає сумніву.

4. Наукова новизна одержаних результатів

Сабадаш В.В. отримано та науково обґрутовано наступні результати дисертаційного дослідження, які характеризуються науковою новизною.

1. Вперше на основі термодинамічних розрахунків встановлено імовірність та напрямки проходження процесу адсорбції амонію та фосфатів.
2. Вперше встановлено та обґрутовано факт проходження адсорбції за комплексною схемою: іонний обмін, фізична адсорбція та хемосорбція, що визначається хімічною та кристалічною будовою цеоліту.
3. Вперше для природного цеоліту експериментально визначено ізотерми адсорбції для речовин катіонної та аніонної форм, неорганічної та органічної природи та показано можливість їх опису рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха з високим ступенем достовірності.
4. Вперше експериментально підтверджено наявність іонообмінної сорбції визначенням концентрацій іонів у розчинах та констатовано протікання фізичної абсорбції та хемосорбції.
5. Вперше класифіковано та експериментально і теоретично досліджено адсорбційні процеси, що протікають паралельно та послідовно у дво- та багатокомпонентних системах.

6. Вперше досліджено послідовну адсорбцію і показано можливість використання цеолітів з адсорбованим купрумом, який модифікує природний цеоліт, для подальшої адсорбції інших компонентів із розчинів.

7. Вперше показано можливість використання золи виносу теплових електростанцій після її гідротермічної та високотемпературної модифікації та визначено загальні характеристики модифікованих сорбентів.

8. Вперше використано наближену математичну модель Томаса для опису вихідних кривих, яка дала можливість прогнозувати ступінь адсорбції на кратних висотах нерухомого шару адсорбенту.

9. Вперше показано можливість хроматографічного розділення компонентів на основі їх різної адсорбційної здатності та розроблено функціональну схему хроматографічного розділення системи купрум – хром з метою очищення стічної води гальванічного виробництва.

10. Вперше надано фізичний сенс полімолекулярній адсорбції фосфатів з концентрованих розчинів ортофосфорної кислоти природним цеолітом.

Набули подальшого розвитку:

теоретичні аспекти інтенсифікації процесу сорбції, який протікає у зовнішньодифузійної області, визначення коефіцієнтів масовіддачі та їх узагальнення критеріальними рівняннями;

метод теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі на основі локальної ізотропної турбулентності, що дозволяє порівняти експериментально отримані коефіцієнти з теоретичними;

визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії компонентів, які фізично визначають сукупні об'ємну та поверхневу дифузії адсорбатів всередині пор та капілярів;

інтенсифікація процесів розділення багатокомпонентних розчинів, що містять білки, шляхом застосування надвисокочастотного випромінювання.

5. Наукова та практична цінність дисертації

Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що основні наукові положення та висновки дисертаційної роботи є універсальними і можуть бути використані підприємствами та установами, науково-дослідними та

освітніми інститутами, що спеціалізуються в галузі хімічних технологій і інженерії:

за результатами термодинамічного аналізу адсорбційних систем встановлено оптимальні умови реалізації процесів адсорбції та десорбції основних класів хімічних сполук на природних та синтетичних сорбентіх;

запропоновано застосування адсорбційних технологій для розділення одно- та багатокомпонентних розчинів;

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 та рекомендації щодо їх використання впроваджено у навчальний процес на кафедрах Національного університету «Львівська політехніка» – хімічної інженерії у курсі «Процеси та апарати хімічних виробництв» та екології та збалансованого природокористування у курсі «Інженерна екологія».

6. 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 Sciense, 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.

7. Аналіз основного змісту дисертаційної роботи

Автором дисертації 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 наведено огляд та аналіз науково-технічної літератури з поставленої проблеми. Проаналізовано аспекти

застосування сорбентів для реалізації основних процесів хімічної технології. Описано існуючі методи очищення води від сполук різних класів. Висвітлено проблеми підвищення ефективності очищення багатокомпонентних стічних вод підприємств хімічної та харчової промисловостей. Представлено аналіз новітніх тенденцій у побудові фізичних і математичних моделей адсорбційних процесів.

Другий розділ присвячено характеристиці досліджуваних об'єктів. Наведено методики проведення іонообмінного та сорбційного розділення компонентів одно- та багатокомпонентних розчинів. Наведено методики обробки результатів експериментальних досліджень.

У третьому розділі приведено дані розрахунків термодинамічних параметрів для різноманітних варіантів проходження реакцій взаємодії сполук амонію та фосфатів з цеолітовою матрицею. Встановлено найбільш імовірну схему взаємодії згідно значень ізобарно-ізотермічного потенціалу.

У четвертому розділі представлено результати досліджень процесів адсорбції 23 сполук неорганічної та органічної природи з однокомпонентних розчинів. Представлено інтерпретацію експериментальних даних основним типам ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. Встановлено відповідність досліджуваних адсорбційних процесів певним механізмам. Одержано рівняння для розрахунку адсорбційної рівноваги досліджуваних систем.

У п'ятому розділі представлено результати досліджень процесів паралельної та послідовної адсорбції сполук різної природи з багатокомпонентних розчинів. На основі ізотерм адсорбції досліджуваних сполук встановлено пріоритетний механізм дляожної системи адсорбції. Розраховано значення коефіцієнтів детермінації для експериментальних та розрахункових даних. Встановлено вплив факторів природи адсорбата та адсорбента на селективність сорбента щодо одного з компонентів суміші та пріоритетність його вилучення з багатокомпонентних розчинів.

Шостий розділ містить постадійний опис механізмів зовнішньодифузійної та внутрішньодифузійної адсорбції в умовах механічного перемішування.

Встановлено лімітуючи стадії адсорбційних процесів та приведено шляхи їх інтенсифікації. Процеси, які протікають в зовнішньодифузійній стадії адсорбції описано критеріальними залежностями. Для процесів, які протікають в області зовнішньої дифузії, застосовано теорію локальної ізотропної турбулентності, що дозволило теоретично на основі підведененої енергії визначити коефіцієнт масовіддачі. Теоретичні залежності, які одержано, з високим ступенем достовірності описують процеси адсорбції у одно- та багатокомпонентних системах в умовах механічного перемішування.

У сьомому розділі представлено результати досліджень процесу адсорбції у шарах адсорбентів різної висоти та одержано вихідні криві для одно та двокомпонентних розчинів.

Піддано інтерпретації модель Томаса для опису процесу адсорбції для різних висот шарів сорбентів, що дозволило розрахувати параметри таких адсорбційних процесів. Представлено опис способу хроматографічного розділення суміші іонів. Розроблено математичну модель міграції компонентів в нерухомому шарі сорбента в апараті колонного типу у відповідності до напряму фронту дифузії. Також розроблено математичну модель іонного обміну в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента на прикладі сорбції іонів амонію природним цеолітом.

У восьмому розділі

Представлено технологічні схеми утилізації побічних продуктів підприємств хімічної та харчової промисловості адсорбційним методом. Запропоновано варіанти вирішення проблеми вилучення з водного середовища макромолекул альбуміну, які знижують сорбційну ємність цеоліту. Запропоновано використання випромінювання надвисокочастотного діапазону для вилучення білків з водної дисперсії. Розроблено математичну модель поведінки об'єкта довільної форми у полі дії НВЧ випромінювання. Одержано рівняння для розрахунку часу та температури нагріву досліджуваного об'єкта під дією випромінювання мікрохвильового діапазону.

Висновкі до розділів та загальні висновки сформульовані чітко, вони містять основні наукові та практичні результати дослідження та відповідають змісту дисертаційної роботи.

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

У **додатах** представлені методики визначення поверхневого натягу розчинів ПАР (додаток А), результати термодинамічних розрахунків (додаток Б) та математичної обробки ізотерм адсорбції (додатки В - Ж), акти впровадження (додаток З), перелік праць здобувача (додаток К).

8. 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. Стиль і виклад роботи логічний та послідовний. На особливу увагу заслуговує початок роботи з термодинамічного аналізу, оскільки термодинаміка належить до основних складових дисципліни «Хімічна інженерія».

9. Зв'язок докторської дисертації з кандидатською

Положення та висновки, які захищені автором у кандидатській дисертації, у тексті докторської дисертації відсутні.

10. Зауваження до дисертаційної роботи

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

1. В огляді літератури (стор. 82) представлено виведення рівняння кінетики адсорбції, хоч можна було обмежитись тільки кінцевим рівнянням.
2. У 2 розділі зустрічаються тривіальні назви хімічних сполук замість таких, що відповідають номенклатурі ІЮПАК.
3. Рисунки 4.30, 5.10 та 5.17 сильно перевантажені даними, які трудно відчитати. Можливо краще було б представити ці дані кількома графіками.

4. В огляді літератури подано характеристики багатьох ізотерм, проте автор обмежується тільки трьома, а саме Ленгмюра, Фрейндліха та БЕТ, причому інтерпретацію результатів згідно ізотерми БЕТ подано тільки для ортофосфорної кислоти.

5. Рис. 6.2 та 6.3 слід було об'єднати, тому що вони обидва описують кінетику зміни концентрації адсорбтива у рідкій фазі.

6. На стор. 245 вказується, що між адсорбцією та розчиненням існує певна аналогія, проте очевидна відмінність цих процесів, навіть з точки зору того, що матеріальний баланс у цих процесах матиме протилежні значення.

7. При узагальненні результатів кінетики у стадії зовнішньої дифузії використано рівняння $Sh=f(Re)$. Для однієї системи таке узагальнення є доцільне. У роботі розглянуто ряд систем неорганічного та органічного характеру і їхнє узагальнення бажано використати за допомогою критерія Шервуда.

8. Висновки у розділах дисертації написані в анотаційній формі без конкретизації результатів досліджень у певних цифрових показниках.

9. Визначення середньої концентрації C_t як середньоарифметичної на стор. 243 використано прямолінійну залежність рівняння (6.5), але зміна концентрацій не відповідає прямолінійній залежності.

10. На рис. 6.4 (zmіна концентрації адсорбтива у часі) позначення для чисел обертів 100 і 300 об/хв. однакові (стор. 247).

11. В роботі зустрічаються несистемні одиниці вимірювання: г, мг-екв, хв, тощо.

12. У роботі зустрічаються помилки та неточності стилістичного характеру.

11. Загальний висновок по дисертаційній роботі

Наведені вище зауваження не впливають на вцілому позитивне враження від роботи. Загальний аналіз роботи дає право констатувати, що тема дисертаційній роботи 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 констатувати, що в них достатньо повно відображені методики досліджень, наукові результати та їх основні висновки.

Актуальність, новизна та важливість одержаних здобувачем результатів та їх практична цінність в сукупності дають підстави констатувати, 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 інтегрованих технологій, процесів та апаратів
Національного технічного
університету «Харківський
політехнічний інститут»
доктор технічних наук, професор

Б.С. Ведъ

Підпис професора Ведя Б.С. засвідчує:

Вчений секретар

Національного технічного
університету «Харківський
політехнічний інститут»
доктор технічних наук, професор

О.Ю. Заковоротний

