

**ВІДГУК**

Офіційного опонента Ляпоценка Олександра Олександровича

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»

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

**1. Актуальність дисертаційної роботи**

Поряд із застосуванням цеолітів природного походження виникає потреба у створенні синтетичних та модифікації природних сорбентів, які мають амфолітні властивості та високу спорідненість до полярних та неполярних органічних сполук. Проте для цього необхідно встановити закономірності конкуруючої адсорбції багатоконпонентних розчинів. Проведений автором аналіз результатів досліджень щодо модифікації сорбентів, адсорбції важких металів та інших сполук з однокомпонентних і багатоконпонентних розчинів на різноманітних сорбентах органічного, неорганічного та біологічного походження вказує про те, що більшість результатів не систематизовані, або висвітлюють цілком протилежні тенденції. Більшість з довідникових даних представляють собою експериментальні результати адсорбції цільового компонента щодо сорбента, який апробований тільки на одній сполуці або суміші без обґрунтування закономірностей сорбції в разі зміни складу адсорбата. Тому існує потреба виявити закономірності адсорбції суміші компонентів, встановити закономірності між фізико-хімічними властивостями адсорбента і адсорбата та їх спорідненістю. Важливою проблемою є встановлення закономірностей сорбції однозарядних катіонів металів з бінарних та багатоконпонентних розчинів. Таким чином, представлена дисертаційна робота постає безперечно актуальною, оскільки направлена на встановлення термодинамічних, статичних, кінетичних та динамічних закономірностей процесу сорбції речовин неорганічного та органічного походження катіонної та аніонної форми на природних та синтетичних сорбентах.

## **2. Зв'язок роботи із державними чи галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки й техніки**

Дисертаційна робота відповідає пріоритетному напрямку розвитку науки й техніки на період до 2020 року (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», стаття 3, пункти 1, 3, 4), виконувалась на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» у відповідності з темою держбюджетних науково-дослідних робіт (НДР) «Дослідження адсорбційно-дифузійних процесів у нерухомому шарі дисперсного матеріалу» (МОН України, ДР №0118U000409), науковим керівником яких є здобувач, а також 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, одним з виконавців НДР була здобувач.

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

Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації, сформульовані у дисертаційній роботі, викладені в логічній послідовності, є достатніми і належним чином обґрунтованими. Великий обсяг матеріалів, зібраних в ході проведення наукових досліджень та експериментів, ретельно узагальнено і логічно проаналізовано. Наукові положення та теоретичні висновки у своєму логічному викладенні не суперечать фундаментальним положенням хімічної кінетики та основним законам з теорії тепломасообміну. Висновки за окремими розділами та загальні висновки до дисертаційної роботи викладено чітко та науково обґрунтовано. Достовірність результатів досліджень забезпечуються коректною постановкою і вирішенням задач досліджень, методами досліджень та аналізу, які застосовувались автором. Визначені термодинамічні, статичні, кінетичні та динамічні закономірності процесу сорбції на природних та синтетичних сорбентах у системі адсорбент-адсорбат узгоджуються з аналогічними показниками для інших систем і мають практичне значення для проектування хіміко-технологічних процесів (ХТП). Тому слід зробити висновок, що ступінь обґрунтованості та достовірності розроблених автором наукових положень, висновків і рекомендацій є достатнім.

#### 4. Наукова новизна дисертаційних досліджень

Дисертаційна робота містить наукові положення та науково обґрунтовані результати у галузі процесів та обладнання хімічної технології, що розв'язують важливу науково-прикладну проблему, яка полягає в розробці теоретичних основ сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах.

Наукова новизна проведених дисертаційних досліджень з встановлення термодинамічних, статичних, кінетичних та динамічних закономірностей процесу сорбції речовин неорганічного та органічного походження катіонної та аніонної форми на природних та синтетичних сорбентах є безперечною і полягає в наступному:

- вперше обґрунтовано теоретичні аспекти адсорбції малодисоційованих сполук та електролітів на твердих сорбентах в залежності від полярності, електронегативності та хімічних властивостей досліджуваних сполук;
- вперше встановлено, що селективність адсорбентів щодо певних сполук та їх суміші залежить від електронегативності адсорбата і конфігурації його молекул;
- розширено уявлення про закономірності зовнішньодифузійних та внутрішньодифузійних процесів сорбції різних хімічних сполук та умови переведення процесу адсорбції у внутрішньодифузійну область, науково розвинуто методику визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії адсорбата всередині пор адсорбента, обчислено кінетичні коефіцієнти для кожної з областей;
- отримали подальший розвиток математичні моделі динаміки адсорбції з нерухомим шаром сорбента з кореляцією експериментальних і розрахункових даних для однокомпонентних та бінарних розчинів в залежності від висоти шару сорбента;
- вперше теоретично обґрунтовано та доведено можливість хроматографічного очищення гальванічних стоків;
- вперше закладено теоретичні основи, які пояснюють адсорбцію ортофосфорної кислоти природним цеолітом за механізмом полімолекулярної адсорбції згідно теорії Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ-метод);
- одержав подальшого розвитку метод попереднього вилучення макромолекул альбуміну під дією мікрохвильового надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання для інтенсифікації очищення стоків, які містять білок.

## **5. Практичне значення отриманих результатів**

Запропоновано технологічні рішення для реалізації адсорбційних технологій у промисловості із застосуванням адсорберів з мішалкою та колонних апаратів з нерухомим шаром сорбента. Отримані наукові результати та практичні рекомендації передані для впровадження на Підприємство «Аргентум» ГО «НДО»; ПрАТ Львівський електроламповий завод «Іскра»; ПАТ «Дубномолоко»; ПАТ «Віжеон» та ПФ «Терміт». Основні наукові положення та результати дисертаційної роботи планується використовувати у навчальному процесі на кафедрі хімічної інженерії при викладанні лекційних зайнять та у лабораторному практикумі з дисципліни «Процеси та апарати хімічної технології», а також кафедри екології та збалансованого природокористування при вивченні дисципліни «Інженерна екологія». Відповідні акти про впровадження, що посвідчують використання результатів, надано у додатках до дисертаційної роботи.

## **6. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях**

Основні положення та результати дисертаційної роботи у достатній мірі викладені в опублікованих 74 наукових працях, з них одна колективна монографія, 37 статей у наукових фахових виданнях України та 3 статті у фахових видання іноземних держав, у тому числі 12 статей у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз (у тому числі 4 статті у виданнях, які обліковуються наукометричними базами Scopus та Web of Science), 30 публікацій у матеріалах та працях конференцій, а також отримано один патент України.

## **7. Аналіз основного змісту дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел з 360 найменувань та додатків, у яких наведено результати моделювання та акти впровадження / використання результатів дисертаційної роботи. Повний обсяг дисертації становить 360 сторінок основного тексту і містить 135 рисунків та 18 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, наукова новизна та практичне значення, наведені відомості про особистий внесок автора і апробацію отриманих результатів.

У **першому розділі** на основі аналізу існуючих наукових публікацій за тематикою дисертації розглянуто специфіку адсорбційних процесів для різних класів хімічних сполук. Розглянуто механізми адсорбції для катіонів, аніонів та малодисоційованих сполук. Проведено аналіз сучасних теоретичних та експериментальних досліджень прогнозування і розрахунку адсорбційних процесів. Наведені і розглянуті основні узагальнені дані у формі основних емпіричних залежностей щодо розрахунку коефіцієнтів масовіддачі та дифузійного опору.

У **другому розділі** сформульовано концептуальну схему досліджень адсорбційних процесів. Наведено характеристику досліджуваних об'єктів та опис методів їх дослідження. Методами фізико-хімічного аналізу (ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз) визначено пористість, морфологію поверхні та інші характеристики досліджуваних сорбентів. Представлено методики одержання синтетичних та модифікованих сорбентів методами спікання (ф'юзингу) та гідротермічним методом. Наведено схеми експериментальних установок для дослідження адсорбційних процесів.

У **третьому розділі** представлено результати термодинамічних розрахунків процесу адсорбції з водних розчинів іонів амонію та фосфат іонів природним цеолітом. Досліджено вплив температури на ефективність процесу адсорбції амонію та ортофосфорної кислоти природним цеолітом у статичних ізотермічних умовах. Розраховано зміни ентальпії ( $\Delta H_0$ ), ентропії ( $\Delta S_0$ ) та ізобарно-ізотермічний потенціал ( $\Delta G_0$ ). Встановлено, що адсорбція амонію відбувається за механізмом фізичної адсорбції, а в разі адсорбції фосфатів має місце хемосорбція та полімолекулярна адсорбція.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень закономірностей адсорбції в однокомпонентних системах. Теоретично обґрунтовано загальні положення статички адсорбції в системі тверде тіло – рідина на природних та синтетичних сорбентах. Дослідження адсорбції та десорбції фосфатів підтвердили

незначний вплив сил Ван-дер-Ваальса у адсорбційний процес. Досліджено адсорбцію з водних розчинів іонів та аніонів природним цеолітом. Встановлено закономірності сорбційної взаємодії під час адсорбції фторид іону. Наведено результати досліджень та їх інтерпретацію по ізотермах адсорбції Ленгмюра і Фрейндліха для органічних кислот, поверхнево-активних речовин (ПАР), нафтопродуктів, альбуміну, деяких аніонів та катіонів. Представлено закономірності проходження адсорбційних процесів на синтезованих сорбентах на основі золи виносу теплових електростанцій (ТЕС).

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень статичних закономірностей сорбції у багатокомпонентних системах. За способом реалізації процесу розглянуто паралельну та послідовну адсорбцію. Суть паралельної адсорбції зведено до селективного поглинання складових багатокомпонентних розчинів. Встановлено статичні закономірності паралельної та послідовної адсорбції. Досліджено селективність адсорбенту щодо багатокомпонентних систем, які містять у своєму складі катіони, аніони та високомолекулярні сполуки – білки.

У **шостому розділі** представлено результати експериментальних досліджень та теоретичні обґрунтування кінетики адсорбції в апараті з перемішуючим пристроєм. Охарактеризовано стадії проходження адсорбції, визначено кінетичні закономірності та фактори, що лімітують ці стадії процесу. Встановлено, що зовнішньодифузійна область залежить від гідродинаміки та фізико-хімічних параметрів процесу і характеризується значеннями коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  згідно теорії локальної ізотропної турбулентності, які було визначено для всіх варіантів дослідів. Представлено математичний опис процесу внутрішньої дифузії. Для умов експерименту визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії. Встановлено, що наявність у адсорбційній системі макромолекул (наприклад білка) знижує адсорбційну ємність сорбента за рахунок переведення процесу у зовнішньодифузійну область.

У **сьомому розділі** представлено результати теоретичного аналізу та експериментальних досліджень динаміки адсорбції в апараті колонного типу. Розроблено математичну модель динаміки адсорбції, яка дозволяє розрахувати

параметри адсорбційного процесу в залежності від висоти шару адсорбента та його гранулометричного складу. Запропоновано спосіб хроматографічного розділення гальванічних стоків, що містять одночасно іони купруму та хрому. Встановлено теоретичні закономірності розподілу молекул адсорбата в нерухомому шарі сорбента залежно від напрямку подачі матеріального потоку.

У **восьмому розділі** представлено технологічні схеми адсорбції на прикладі фосфатів, органічних кислот; технологічні рішення щодо хроматографічного розділення бінарних систем, що містять іони важких металів; варіанти вирішення проблеми вилучення з водного середовища макромолекул білків, які адсорбуючись на поверхні зерна сорбента зменшують його сорбційну ємність за рахунок створення дифузійного опору. Розроблено технологію хроматографічного розділення багатокомпонентних сумішей на прикладі вилучення хрому та купруму зі стічних вод гальванічних цехів і схему регенерації відпрацьованого сорбента. Розроблено технологічну схему для вилучення побічних продуктів у виробництві оливи.

У **висновках** до окремих розділів та загальних висновках до дисертаційної роботи викладаються здобуті у дисертації найбільш важливі наукові та практичні результати, які сприяли розв'язанню наукової проблеми з зазначенням кількісних показників одержаних результатів, обґрунтуванням достовірності результатів, формулюванням рекомендацій щодо їх практичного використання.

У **додатках** наведено акти передачі до впровадження результатів дисертаційної роботи, розрахункові дані з вибору оптимальних параметрів процесу та результати чисельної обробки даних, список опублікованих праць за темою дисертації.

**Автореферат** ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації і достатньо повно відображає основні її наукові результати, що отримані здобувачем, а обсяг відповідає встановленим нормам. Оформлення дисертації та автореферату відповідає вимогам МОН України (наказ №40 від 12.01.2017). Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.08 — процеси та обладнання хімічної технології. Інформація про отримані результати у кандидатській дисертації «Застосування капсульованих добрив для екологічної безпеки агросистем» (спеціальність 21.06.01 — екологічна безпека) в тексті докторської дисертації здобувача відсутня.

## 8. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому:

1. Розглядаючи хімічний склад синтетичного сорбенту на основі золи виносу ТЕС слід зауважити, що в її склад входить берилій, який створює потенційну небезпеку в разі його десорбції у воду, яку піддають очищенню.
2. Аналізуючи фазові діаграми звертається увага на утворення нерозчинних комплексів. Варто було б виділити більш чітко ці області.
3. На с.161 в тексті вказується позначення рис.4.323, проте такого номера рисунка в дисертаційній роботі не існує.
4. Підтвердження іонообмінного характеру поглинання  $\alpha$ -оксіпропіонової кислоти базується на визначенні у рідинній фазі протиіонів натрію. Разом з тим, у структурі цеоліту знаходяться ще інші обмінні катіони, які можуть вступати в обмінні реакції з іонами водню. Це явище у дисертаційній роботі досліджено недостатньо.
5. При описі складу бінарних та потрійних адсорбційних систем, які проходять на межі тверде тіло – рідина, застосовано спрощені хімічні формули речовин (наприклад,  $P_2O_5$ ), замість справжніх (ангідрид фосфатної кислоти  $P_4O_{10}$ ).
6. У розд.5 представлено результати паралельної адсорбції бінарного розчину, але не враховано імовірності проходження побічних хімічних реакцій між речовинами.
7. На рис.4.49 слід було виділити область, що відповідає органічному радикалу або карбоксильним групам.
8. На рис.5.19 та 5.20 вказано рівняння, за якими апроксимовано дані лінійними функціями, але наведені криві не підпорядковуються таким. Якщо автор має на увазі конкретну ділянку графіка, то слід було її виділити.
9. Повторення формул (7.7), (7.17) та (7.20). На відповідних наступних сторінках варто було дати посилання на відповідну залежність, де вона зустрічається вперше.
10. Рекомендації щодо регенерації сорбенту, представлені у розд.8, варто було б розглянути більш детально.
11. На с.10 у табл.4 з автореферату та додатку В1 з дисертації не вказано одиниці вимірювання для адсорбції фосфатів та ортофосфорної кислоти.

Вказані зауваження не стосуються принципових положень дисертаційної роботи, а тому не зменшують її науково-технічної цінності.



## 9. Загальний висновок по дисертаційній роботі

Дисертаційна робота Сабадаш Віри Василівни «Теоретичні основи сорбційних процесів на природних та синтетичних сорбентах» є завершеною науковою працею, в якій отримані нові науково обгрунтовані результати у галузі процесів та обладнання хімічної технології, що в сукупності розв'язують важливу науково-прикладну проблему встановлення закономірностей адсорбції у системі тверде тіло – рідина за участю природних та синтетичних сорбентів.

За актуальністю, науковою новизною, обгрунтованістю та достовірністю наукових положень, висновків та рекомендацій, отриманими новими результатами та їх практичною цінністю дисертація відповідає паспорту спеціальності 05.17.08 — процеси та обладнання хімічної технології та вимогам п.п. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Сабадаш Віра Василівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 — процеси та обладнання хімічної технології.

Офіційний опонент,

доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник,  
доцент кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв  
Сумського державного університету

О.О.Ляпощенко

Підпис Ляпощенко О.О.

ЗАСВІДЧУЮ:

Проректор з наукової роботи  
Сумського державного університету



А.М.Чорноус