

ВІДЗИВ

офіційного опонента Суворіна Олександра Вікторовича на дисертаційну роботу Василенко Катерини В'ячеславівни на тему «ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТИХ ОРТО- І ПРОФОСФАТІВ НАТРІЮ, КАЛІЮ, АМОНІЮ ТА КАЛЬЦІЮ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ДОБАВОК», поданої на здобуття ступеня доктора філософії 161 - Хімічні технології та інженерія галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи. На сьогодні фосфатні солі широко використовуються не тільки в сільському господарстві, але й в хімічній, харчовій, фармацевтичній, текстильній, електронній галузях промисловості. Однак для використання в харчовій та фармацевтичній промисловості до фосфатів пред'являють особливі вимоги чистоти. У світовому виробництві фосфатів на частку харчових фосфатів припадає близько 5 %, а загальна потреба у них в Україні оцінюється приблизно в 40 тис. т/рік.

Україна має власні, достатньо потужні, родовища природних фосфоритів, однак виробництва харчових фосфатів відсутні, що ставить нашу країну в економічну залежність від імпорту та підвищує вартість продукції.

Класичні способи одержання хімічно чистих фосфатів амонію і лужних металів базуються на нейтралізації розчинів харчової ортофосфорної кислоти або її реактивних марок хімічно чистими карбонатами або гідроксидами лужних металів з подальшим упарюванням розчинів солей та кристалізацією. Це обумовлює високу вартість таких фосфатів, яка знаходиться в межах 1,5 - 4,5 тисяч доларів за тонну. Тому, розробка альтернативних технологій, які б дозволяли отримувати більш дешеві хімічно чисті фосфатні солі, є актуальним науково-технічним завданням.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному і експериментальному обґрунтуванню одержання харчових фосфатних солей за рахунок попереднього очищення прекурсорів синтезу з використанням способу спів осадження, який заздалегідь є менш енерговитратним, ніж ізогідрична або ізотермічна кристалізація.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі Василенко К.В. є достатнім і базується на всебічному та ґрунтовному аналізі науково-технічної літератури щодо технологій отримання орто- та піро- фосфатів високої чистоти. Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням відомих сучасних методів аналізу. Одержані нові наукові положення не суперечать існуючим науковим теоріям та положенням.

Наукова новизна. На підставі проведених досліджень вперше встановлений не пропорційні зміни константи дисоціації H_3PO_4 з ростом іонної сили розчинів. Доведена домінантна присутність молекулярної та іонних форм ортофосфорної кислоти у розчинах різних концентрацій. Вперше встановлена лінійна кореляція між питомими добутками розчинності ортофосфатів кальцію і мольним співвідношенням Ca/P , на підставі чого запропоновано скоректувати кореляційної залежності щонайменш три значення добутків розчинності трикальційфосфату.

Практичне значення.

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновані раціональні технологічні режими проведення хіміко-технологічних процесів одержання харчових орто- і пірофосфатів кальцію, натрію, калію та амонію з використанням стадій хімічного осадження, ізотермічно-ізогідричної кристалізації, конверсії і термічної обробки. Додаткове очищення прекурсорів синтезу таких, як екстракційна фосфорна кислота та солі кальцію від токсичних домішок сполук флуору, As(III), Pb(II), Cd(II) й Cu(II) запропоновано проводити методом співосадження з гідрофосфатом кальцію.

Практична цінність отриманих результатів підтверджується розробкою способу синтезу харчових ортофосфатів кальцію, який захищений патентом України на корисну модель, а також виконанням робіт відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» та завдань 2-х держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України. Результати дисертаційної роботи впроваджені в умовах ТОВ «СНЕК-ПРОДАКШН» (м. Дніпро).

Аналіз змісту роботи. Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах (українська, англійська), вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел з 166 найменувань, чотирьох додатків на 18 сторінках, містить 69 рисунків, 41 таблицю. Загальний обсяг дисертації – 199 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та планами, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача і основні результати реалізації.

У **першому розділі** наведений огляд та критичний аналіз науково-технічної та патентної літератури щодо проблем виробництва та споживання харчових добавок на основі солей фосфорних кислот амонію, натрію, калію, кальцію та магнію. Виявлені домішки, вміст яких жорстко обмежується в товарних продуктах харчового призначення. Охарактеризовано фактори, що визначають закономірності протікання процесів очищення зазначених продуктів та прекурсорів. Зазначені відмінності в технологічних режимах проведення процесів одержання та очищення пірофосфатів калію, натрію, кальцію та амонію. Обґрунтовані основні завдання роботи та вибрані напрямки їх вирішення.

Другий розділ містить характеристику вихідних речовин та способи приготування вихідних розчинів. Наведений опис експериментальних установок, обладнання та методик проведення досліджень при роботі на лабораторних установках та методик аналітичного контролю.

Третій розділ описані основні закономірності процесів дисоціації ортофосфорної кислоти в концентрованих розчинах. Наведені результати власних розрахунків констант дисоціації H_3PO_4 в концентрованих розчинах за даними потенціометричного титрування фосфорної кислоти розчином лугу.

Представлені результати розрахунку термодинамічних і концентраційних діаграм дисоціації H_3PO_4 . Зокрема на підставі приведених результатів розподілу молекулярної і іонних форм ортофосфорної кислоти для різних значень іонних сил визначені значення рН з доміантними областями існування іонних форм

фосфатів. Ця інформація є важливою для подальшої розробки технології очищення прекурсорів.

В четвертому розділі наведені результати досліджень процесу синтезу ортофосфатів кальцію з водних розчинів в залежності від їх кислотності, мольного співвідношення Ca/P і температури. Наведені результати аналізів складу осадів фосфатів кальцію, отриманих при очищенні вихідних розчинів від сполук Cu(II), Cd(II), Pb(II) та As(III). Наведені обґрунтовані пояснення відмінностей хімічного складу отриманих осадів від низки фізико-хімічних властивостей та технологічних параметрів процесу.

Визначений вплив часу старіння отриманих осадів та температури на склад отриманих осадів ортофосфатів кальцію. Теоретично обґрунтована кореляція між питомими добутками розчинності і мольному співвідношенні Ca/P. Наведені ізотерми розчинності фосфатів кальцію, отриманих при стехіометричних та нестехіометричних співвідношеннях Ca/P.

Результати проведених досліджень дозволили визначити послідовність стадій та інтервали варіювання основних технологічних параметрів для одержання ортофосфату кальцію високої чистоти.

У п'ятому розділі вперше представлені результати досліджень процесів одержання хімічно чистих продуктів: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та KH_2PO_4 . Експериментально доведено, що вихід таких продуктів, в залежності від розчинності солі, становить від 56 до практично 100%.

Наведені технологічні параметри процесів твердофазної конденсації синтезованих ортофосфатів, що дозволяє одержувати такі харчові добавки, як пірфосфати $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Показано, що термічною обробкою ортофосфатів можливо істотно розширити асортимент пропонованої продукції.

В шостому розділі представлені матеріали щодо розробки технологічних схем одержання хімічно чистих фосфатних солей. Наведені основні стадії, креслення технологічних схем та їх опис. Наведені результати розрахунків матеріальних балансів зазначених процесів, оцінки витрат по сировині на виробництво продукції та витрат на доочистку ортофосфорної кислоти. Розрахунками показано, що вартість 1 тонни CaHPO_4 складає 87 349,62 грн, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - 38 613,7 грн, Na_2HPO_4 - 44 288,05 грн, KH_2PO_4 - 80 687,68 грн. Вартість доочищеної ортофосфорної кислоти складе 48 755 грн за 1 т. При вартості харчової ортофосфорної кислоти на рівні 119 250 грн за 1 т економічна вигода за рахунок використання запропонованого методу доочистки ортофосфорної кислоти складає не менше 59,1%.

У додатках наведені: Список публікацій за темою дисертації; Акт випробувань способу синтезу харчових ортофосфатів кальцію на ТОВ «СНЕК ПРОДАКШН» (м. Дніпро) та додаток до нього; Специфікації на товарні розглянуті в роботі орто- та пірфосфати щодо їх використання як харчові добавки та як хімічні реагенти.

Повнота викладення здобувачем основних результатів роботи в науково-технічних публікаціях. Основні положення дисертації опубліковано в 16 друкованих роботах. Серед них: 1 патент на корисну модель; 4 наукових статті, проіндексовані міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 11

тез та матеріалів доповідей наукових конференцій різних рівней. Індекс цитування (h-індекс) здобувача згідно бази даних Scopus становить 1.

Оцінка оформлення дисертації. Дисертаційна робота оформлені відповідно до існуючих вимог Міністерства освіти і науки України. Здобувач послідовно та доступно викладає матеріал й узагальнює запропоновані рішення, рекомендації та висновки.

Зауваження щодо представленої дисертаційної роботи:

1. Стор. 44 – є в наявності не закінчене речення. Забагато чисельних значень технологічних параметрів, які мають розмірність, виражені не системі СІ. За текстом зустрічаються зовсім не технологічні терміни, наприклад «не сильно перевищує ГДК» (стор. 74, 82), «малюнок», замість «рисунок» (стор. 84 – 90).
2. Рис. 2.4., на якому приведена принципова схема вольтамперометричного аналізатора, є зайвим, оскільки це стандартний прилад. Достатньо було б представити посилання на нього та методика аналізу в списку літератури.
3. З пояснень до таблиці 4.1, формули 4.1 та рисунку 4.1 не зрозуміло який фізичний смисл має фактор x_1 та відсутні пояснення щодо його впливу на ступінь осадження іонів Cu^{2+} з розчинів фосфатів. До того ж формулу 4.1 складно назвати «математичною моделлю процесу», оскільки цей термін має своє чітке визначення.
4. На стор. 91 автор згадує про таблицю з інформацією про фазові склади осадів фосфатів кальцію в залежності від заданого мольного співвідношення Са/Р, однак сама таблиця відсутня.
5. За результатами досліджень, результати яких наведені в розділі 4, доцільно було б навести табличні дані щодо вмісту домішок в одержуваних ортофосфатах сальцю домішок, вміст яких регламентується відповідними нормативами. До того ж у висновках до розділу 4 доцільно було б навести конкретні дані щодо інтервалів варіювання технологічних параметрів процесів одержання продукту, наприклад у вигляді таблиці.
6. Зауваження до опису результатів рентгенографічного аналізу отриманих зразків. Як правило, прилади для рентгенографічного аналізу не «бачать» речовин, якщо їх вміст в суміші менше за 1% мас. Тому висновки, наприклад, про відсутність хлоридів в очищеному зразку фосфату амонію не зовсім коректні.
7. За розділом 6, на жаль не наведені дані щодо подальшого використання відходів виробництва одержуваних за запропонованими технологіями харчових орто- та пірофосфатів.

Загальний висновок. Актуальність теми дисертаційної роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані в роботі, їх новизна та достовірність, повнота їх висвітлення у науково-технічних працях, значення отриманих результатів для науки і практики та її завершеність дають можливість зробити висновок, що дисертаційна робота Василенко Катерини В'ячеславівни на тему «Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та кальцію для використання в якості харчових добавок» відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць (Наказ МОН України №40 від 12 січня 2017 рю «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п.п. 9, 10, 11

Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167), а її автор Василенко Катерина В'ячеславівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

Офіційний опонент:
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімічної інженерії
і екології Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля

Олександр Суворін

Підпис д.т.н., проф., завідувача кафедри хімічної інженерії і екології засвідчую:

Вчений секретар Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля

Григорій Бойко



Відрук надійшов по електронній пошті

№ 02.078.009 13.12.2021 р



Голова кафедри

(Пашук В.І.)