

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**Везенцева Александра Ивановича**, доктора технических наук, профессора по кафедре физической, коллоидной и органической химии, профессора кафедры общей химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» на диссертационную работу **Убаськиной Юлии Александровны** «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа Убаськиной Ю.А. посвящена решению важной народно-хозяйственной проблемы импортозамещения неорганических материалов, в частности, адсорбентов для очистки сточной и питьевой воды, а также и подсолнечного масла, полученных из отечественных горных пород. В диссертационной работе предлагается использовать в качестве сырьевого материала для получения адсорбентов диатомит – широко распространённую на всей территории Российской Федерации легкую гидрофильную горную породу, на основе аморфного диоксида кремния.

Известно, что наибольшие потребности в отечественных адсорбентах испытывают предприятия водоподготовки и водоочистки, предприятия текстильной, пищевой, фармацевтической, химической промышленности, коммунально-бытовые предприятия, имеющие водоочистное оборудование, а также масложировые, маслоэкстракционные предприятия, фермерские хозяйства и фермы, занимающиеся производством и очисткой подсолнечного масла.

Убаськина Ю.А. особо подчеркивает, что в России в отраслевой структуре потребления диатомита как минерального сырья доминирует промышленность строительных материалов, а для производства порошковых материалов используется всего лишь 5-7 масс.% диатомита. По мнению автора диссертационной работы, такая структура потребления диатомита в России обусловлена отсутствием эффективных отечественных технологий производства адсорбентов на его основе.

В связи с этим диссертационную работу Убаськиной Ю.А., цель которой заключается в разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки сточной и питьевой воды и подсолнечного масла, необходимо признать крайне актуальной и важной.

**Научная новизна** диссертационной работы не вызывает сомнений, она обусловлена полученными новыми научными результатами и закономерностями, связанными, главным образом, с адсорбционными свойствами диатомита и других опал-кристобалитовых пород по отношению к хорошо растворимым полярным органическим соединениям. Автором

диссертационной работы определено влияние химического и минералогического состава опал-кристаллитовых пород: диатомитов, опок и трепелов, на их адсорбционные свойства по отношению к полярным органическим соединениям. Автором установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на адсорбционные свойства инзенского диатомита по отношению к полярным органическим соединениям. Отмечена возможность прогнозировать адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов (кварцевого песка, цеолитоносной породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонитовой глины) по отношению к полярным органическим соединениям. Установлено влияние заряда поверхности диатомита на величину адсорбции катионных и анионных органических соединений, что имеет определяющее значение для получения адсорбентов.

По моему мнению, к научной новизне следует отнести следующий материал, экспериментально доказанный в представленной работе. Диссертантом выявлена зависимость величины адсорбции метиленового синего на термообработанном диатомите от температуры термообработки и зависимость объема адсорбированного газообразного азота от величины его относительного давления; установлена зависимость водопоглощения диатомита от температуры в диапазоне от 100 до 1400 °С, выявлена зависимость растворимости диоксида кремния Инзенского месторождения от температуры термообработки от 100 до 1000 °С, установлена зависимость массы адсорбируемого эозина N на порошке диатомита от равновесной концентрации эозина N и pH раствора; зависимость массы адсорбированных уксусной кислоты и метиленового синего от их равновесных концентраций, зависимость массы адсорбированного метиленового синего от температуры термообработки диатомитовых гранул; зависимость объема адсорбированного газообразного азота от его относительного давления; зависимость массы адсорбированного метиленового синего на диатомитовых гранулах от равновесной концентрации метиленового синего; доказана эффективность извлечения пигментов подсолнечного масла (хлорофилла α и β-каротина) от содержания кислотно-активированного диатомита в очищаемом подсолнечном масле; установлена зависимость массы адсорбированных хлорофилла α и β-каротина на кислотно-активированном диатомите от равновесного содержания хлорофилла α и β-каротина в масле; установлена зависимость массы адсорбированных фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите от равновесного содержания фосфолипидов в масле; зависимость массы адсорбированных гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия от равновесной концентрации OH<sup>-</sup>; зависимость массы протонов адсорбированных на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты от равновесной концентрации H<sup>+</sup>.

**Теоретическая и практическая значимость** работы не вызывают сомнений. Диссертантом разработан новый подход к рассмотрению диатомита как горной породы с развитой гидроксильной поверхностью, обуславливающей его адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям, обосновании полярности

поверхности диатомита как функции его химического и минералогического состава и разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки водных сред и подсолнечного масла с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов, обуславливающие особенности применения методов измельчения, сушки, классификации, гранулирования и химического модифицирования диатомита при получении адсорбентов, а также получены закономерности, позволяющие прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных водных сред и подсолнечного масла.

Практическая значимость работы заключается в разработке проектов документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла, а также технологии производства адсорбентов на основе диатомита, позволяющей получать на одной технологической линии все разработанные автором адсорбенты из диатомита. Технологии получения порошкового адсорбента из диатомита и адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла внедрены на действующем производстве предприятия ГК «Динамикс», что неоспоримо подтверждает практическую значимость работы и подтверждено тремя актами внедрения.

#### **Основное содержание диссертационной работы**

Во **введении** диссертационной работы Убаськиной Ю.А. приведены материалы свидетельствующие об актуальности темы, степень ее разработанности, цель и задачи работы, научная новизна, указана теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, сведения о публикациях и структуре диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, содержащего 458 источников, 2-х приложений. Диссертация содержит 124 рисунка и 96 таблиц.

В **первой** главе на основании выполненного автором диссертационной работы обширного критического обзора литературных источников аргументировано выбраны основные пути решения поставленной в работе проблемы получения адсорбентов из диатомита: показано, что при разработке адсорбентов, предназначенных для очистки водных сред и растительного масла, необходимо учитывать предъявляемые к ним общие и специальные требования, обусловленные спецификой технологического процесса очистки жидкостей, а также физико-химическими свойствами системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент»; отмечено, что физико-химические свойства гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент» зависят от строения и физико-химических свойств поверхности адсорбента, физико-химических свойств растворенных веществ (загрязнителей) и очищаемой жидкой среды; отмечено, что механизм адсорбции на диатомите веществ, загрязняющих жидкие среды, до сих пор до

конца не выяснен; сделан вывод о том, что промышленные технологии переработки диатомита должны разрабатываться с учетом их ресурсоэффективности, включая энергоэффективность, и безопасности для окружающей среды.

Во **второй** главе автор диссертационного исследования приводит подробное описание изучаемых материалов и современных методов проведения экспериментальных исследований, а также использованных в работе методов статистической обработки результатов экспериментов, что позволяет сделать вывод о высокой степени достоверности результатов диссертационной работы.

В **третьей** главе приведены результаты исследования вещественного состава и свойств опал-кристобалитовых горных пород, используемых для получения адсорбентов, применяемых для очистки водных сред и подсолнечного масла, а также выявленные ключевые закономерности, полученные автором для диатомита и других опал-кристобалитовых горных пород.

Приведены сведения о химическом и минералогическом составе диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области и показана его однородность по химическому составу в пределах месторождения, что позволяет использовать его в качестве сырья для получения адсорбентов, предназначенных для очистки различных водных сред и подсолнечного масла. Выявлены закономерности влияния химического и минералогического состава опал-кристобалитовых пород на их адсорбционные свойства. Изучены также другие важные характеристики инзенского диатомита как сырья для получения адсорбентов, предназначенных для очистки различных водных сред и подсолнечного масла: естественная влажность, насыпная плотность, микроструктура, текстурные и адсорбционные характеристики порошка диатомита.

В **четвертой** главе автор приводит результаты исследования физикохимии поверхности диатомита и изучения ее влияния на адсорбционную способность породы по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям. Убаськиной Ю.А. выявлено значительное влияние реакционноспособных гидроксильных групп различной природы на поверхности диатомита на его адсорбционную способность по отношению к хорошо растворимым полярным органическим соединениям. Также автором диссертационного исследования обнаружено, что определение водопоглощения и содержания оксида алюминия для природных минеральных сорбентов позволяет сделать выводы об их адсорбционной способности по отношению к полярным органическим соединениям. Автором изучено также определяющее влияние электрических явлений на поверхности диатомита на адсорбционную способность породы по отношению к катионным и анионным органическим соединениям.

В **пятой** главе диссертации отражены особенности применения диатомита для адсорбционной очистки различных водных сред и приведены разработанные лабораторные способы получения адсорбентов из диатомита.

Изучены возможности получения порошкового и гранулированного диатомита, их регенерации термообработкой, оптимизации параметров гранулирования диатомита для достижения баланса прочности, проницаемости и величины адсорбции полярных органических соединений, приведены текстурные и структурные характеристики гранулированного диатомита и обнаружено, что выбранный метод гранулирования диатомита с помощью интенсивного смесителя с большими сдвиговыми усилиями позволяет достигнуть сохранения величины удельной поверхности диатомита при гранулировании.

На основании проведенных исследований адсорбции кислотно-активированным порошком диатомита адсорбции пигментов и фосфолипидов из нерафинированного подсолнечного масла разработан способ получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Автором разработаны проекты лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита.

В **шестой** главе диссертации автором описаны промышленные технологии производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных водных сред, созданные с применением разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита. Разработаны проекты документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла, технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита, комплект конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, содержащий пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.

В **приложениях** приведены таблицы интерпретации ИК-спектров (литературные и экспериментальные данные), акты о внедрении.

В **заключении** приведены выводы по результатам диссертационной работы, которые являются обоснованными и убедительными.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна** подтверждаются системой аргументов и доказательств, представленных в работе, постановкой четкой цели и задач диссертационного исследования, применением актуальных и достоверных современных методов исследований, применением методов математической статистики для анализа полученных экспериментальных данных, анализом и интерпретацией полученных результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других исследований в данной области, обоснованным и логическим изложением выводов и рекомендаций на основе полученных результатов диссертационного исследования.

Результаты работы апробированы на многочисленных российских и международных конференциях, по теме диссертации опубликовано 44 работы, 8 из которых являются статьями в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, и 4 статьи в журналах, индексируемых в

международных реферативных базах: Scopus, CA, WoS, получено 2 патента Российской Федерации на изобретение.

#### **Замечания по диссертационной работе.**

1. В названии работы «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» присутствует выражение «различные жидкие среды», тогда как в работе рассматриваются лишь вода и подсолнечное масло. Как автор обосновывает возможность адсорбции полярных органических соединений на адсорбентах из диатомита из «различных жидких сред», используя в качестве примера только две среды – воду и масло?

2. Считаю, что далее цитируемый материал из раздела «научная новизна» следует отнести к «практической значимости».

Выявлена возможность получения гранулированного адсорбента из диатомита без применения дополнительного связующего на одной технологической линии с порошковым адсорбентом. Экспериментально доказано, что влажность исходного диатомита для гранулирования должна быть увеличена до 33-35 %. Изучена целесообразность получения адсорбента из диатомита для очистки подсолнечного масла. Разработаны физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов. Установлены особенности применения методов измельчения, сушки, классификации, химического модифицирования и гранулирования породы при разработке технологии получения адсорбентов из диатомита.

3. Автор указал, что диссертация изложена на 359 страницах. При такой формулировке автор превысил предельно-допустимый объем диссертационной работы на соискание ученой степени доктора наук – это 350 страниц машинописного текста. Реально объем диссертационной работы Убаськиной Ю.А., т.е. количество машинописных страниц не превышает 350 страниц. Автору следовало указать количество машинописных страниц, кроме того, приложение не входит в объем диссертации.

4. Автор при описании химического состава горных пород использует термины «кремнезём» и «глинозём», подразумевая диоксид кремния и оксид алюминия. Под термином «кремнезем» подразумевается большая группа минералов:  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификации кварца,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - тридимит,  $\alpha$ - и  $\beta$ - кристобалит. Это установлено Феннером в 1913 году и существенно развито Шамшуровым А.В. в 2004 г. Системе кремнезема посвящены монографии В.П. Прянишникова и Р. Айлера. Существуют и фазы состава  $\text{SiO}_2$  искусственного происхождения – это коуэсит, стишовит и сивол. Считаю, что вместо терминов «кремнезем» и «глинозем» при описании химического состава горных пород правильнее писать «диоксид кремния» и «оксид алюминия».

5. В подрисуночных подписях (см. рис. 39, 40 и тд.) автор использует термин «Дифрактограмма...», но не указывает дифракция каких лучей, не

указывает в каком состоянии находится исследуемый материал. Считаю, что правильнее указать «Рентгеновская порошковая дифрактограмма».

6. В подрисуночных подписях к фотографиям, полученным с использованием светового микроскопа (например, рис.44) указано увеличение 100x25, что такое 100x и 25x? Это увеличение объектива и окуляра или 100x это произведение увеличения окуляра и объектива, а 25x это фотографическое увеличение? Думаю, что это увеличение объектива и окуляра, а фотографическое увеличение просто не указано. Чтобы уйти от таких вопросов следует на фотографии ставить масштабную линейку, как на СЭМ-фотографиях. А если на СЭМ-фотографиях указан масштаб, тогда указывать увеличение изображения, полученного в электронном микроскопе, не имеет смысла. СЭМ- фотографии мне понравились. Как готовили образцы? Что делали для увеличения электропроводности и контрастности образцов?

7. По тексту автореферата и диссертации присутствуют сокращения «мас.%», следует писать «масс.%».

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный или уточняющий характер.

### **Заключение**

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны на тему «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, самостоятельное законченное научное исследование, посвященное решению важной народно-хозяйственной проблемы импортозамещения неорганических материалов, в частности, адсорбентов для очистки различных водных сред и подсолнечного масла, из отечественного сырья.

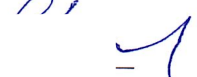
Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует направлениям исследований, изложенным в паспорте специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, так как включает технологические процессы получения неорганических продуктов: сорбентов; способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья в неорганические продукты; разработку теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны является законченной научной работой и отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., и критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным «Порядком о присуждении ученых степеней в ПНИПУ»,

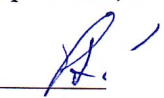
утвержденным ректором ПНИПУ от 9 декабря 2021 г., а соискатель Убаськина Юлия Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:  
доктор технических наук по специальности:  
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор по кафедре физической, коллоидной и органической химии, профессор кафедры общей химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

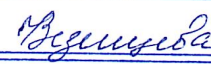
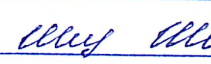
«17» августа 2023 г.  Везенцев Александр Иванович

Почтовый адрес: 308015, Белгородская область, г. Белгород, ул. Победы, д. 85, корп. 13, каб. 6-18, тел. оппонента +7(4722) 30-11-66, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Я, Везенцев Александр Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Убаськиной Юлии Александровны, и их дальнейшую обработку.

«17» августа 2023 г.  Везенцев Александр Иванович

Подпись Везенцева Александра Ивановича заверяю

Личную подпись удостоверяю Ведущий специалист по кадрам департамента управления персоналом	
	 « <u>17</u> » <u>августа</u>

