

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Милютина Виталия Витальевича, доктора химических наук, заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, на диссертационную работу **Убаськиной Юлии Александровны** «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

В настоящее время все более важное значение приобретает проблема очистки питьевой воды и промышленных сточных вод от токсичных компонентов различной природы. Кроме того, не менее важной проблемой является глубокая очистка жидких сред, применяемых в химической, фармакологической, пищевой отраслях промышленности. Для проведения указанных процессов наиболее эффективными являются адсорбционные процессы с использованием, как природных, так и синтетических адсорбентов. Особую актуальность в настоящее время приобрели работы по получению и исследованию физико-химических характеристик адсорбентов, полученных на основе отечественного, дешевого и широко распространенного сырья. Диссертационное исследование Убаськиной Ю.А. посвящено разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита - природного широко распространенного материала для очистки различных жидких сред, а также разработке промышленных технологий производства адсорбентов на его основе. Решение данной проблемы позволит создать новые экономически эффективные и экологически безопасные технологии глубокой переработки природного сырья – диатомита, с получением инновационных конкурентоспособных продуктов – адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред.

Диссертационная работа Убаськиной Ю.А. состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, содержащего 458 источников, 2 приложения, изложена на 359 страницах, содержит 124 рисунка и 96 таблиц, включая приложения.

Общая характеристика работы

Во введении автором диссертационного исследования обоснована актуальность темы исследования, показана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, являющейся литературным обзором, проведен анализ научно-технической и патентной литературы, посвященный изучению степени

разработанности физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и известным промышленным технологиям производства адсорбентов на основе диатомита. Автором убедительно показано, что при разработке адсорбентов, предназначенных для очистки жидких сред, 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». Также отмечено, что строение и физико-химические свойства поверхности адсорбента, а также физико-химические свойства растворенных веществ и очищаемой жидкой среды определяют процессы, происходящие в системе «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент». Убаськина Ю.А., анализируя данные литературных источников, делает вывод, что, несмотря на большое разнообразие работ, посвященных исследованию адсорбционной способности диатомита, физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред недостаточно исследованы и не систематизированы, а отечественные технологии переработки диатомита в адсорбенты не разработаны.

Во **второй** главе приведены характеристики объектов исследования, подробно описаны материалы и методы проведения экспериментальных исследований, методы статистической обработки результатов экспериментов, что позволяет сделать вывод о высокой степени достоверности полученных автором в работе результатов.

В **третьей** главе изучен химический состав основного объекта исследования – диатомита Инзенского месторождения, и показано, что химический состав диатомита однороден в пределах одного месторождения, что чрезвычайно важно для использования его в качестве сырья для получения адсорбентов, также сделаны вывод о влиянии химического и минералогического состава опал-кristобалитовых пород: диатомитов, опок и трепелов различных месторождений, на их адсорбционные свойства по отношению к полярным органическим соединениям. Показана однородность диатомита как сырья для получения адсорбентов по параметрам насыпной плотности, влажности, микроструктуры и текстуры. Автором также изучены текстурные и адсорбционные характеристики порошка диатомита и показано, что среди сорбирующих пор диатомита преобладают мезопоры.

В **четвертой** главе приведены результаты изучения реакционноспособных гидроксильных групп различной природы на поверхности диатомита и их влияние на его адсорбционные свойства. Автором отмечено, что для природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, бентонита) наблюдаются те же закономерности, что и для опал-кristобалитовых пород: положительная корреляция между величиной водопоглощения исследуемых сорбентов и величиной адсорбции метиленового синего, между величиной водопоглощения сорбентов и содержанием в них глинозема, между содержанием в

них глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на поверхности исследуемых сорбентов. Диссертантом обнаружено влияние электрических явлений на поверхности диатомита на адсорбционную способность породы, отмечено, что точка нулевого заряда диатомита не совпадает с его изоэлектрической точкой и зависит от концентрации фонового электролита. Отмечено, что заряд поверхности диатомита при изменении начального значения рН меняется: до точки нулевого заряда поверхностная плотность заряда имеет положительное значение, после точки нулевого заряда – отрицательное. Обнаружено, что с повышением поверхностной плотности заряда диатомита величина адсорбции анионных органических соединений на поверхности диатомита возрастает. В результате кислотной активации диатомита увеличивается положительный заряд поверхности диатомита, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений. Установлено, что при высоких значениях рН раствора при модифицировании поверхности диатомита раствором щелочи заряд поверхности диатомита отрицателен и адсорбция катионов органических соединений из растворов максимальна.

В **пятой** главе исследованы особенности применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред, исследованы возможности регенерации адсорбентов, особенности гранулирования порошка диатомита с целью получения гранулированного адсорбента без добавления связующего, возможность получения прочных гранул из диатомита с увеличением его проницаемости, но без значительного снижения адсорбционной способности по отношению к полярным органическим соединениям. Автором диссертации также изучены текстурные и адсорбционные характеристики гранулированного адсорбента из диатомита и обнаружено, что при выбранном методе гранулирования величина удельной поверхности диатомита при гранулировании сохраняется. Автором диссертации также изучено влияние состава адсорбента для очистки подсолнечного масла на его активность, скорость фильтрации и другие эксплуатационные характеристики. На основании полученных данных и закономерностей автором разработаны способы получения адсорбентов из диатомита и на их основе – проекты лабораторных регламентов.

В **шестой** главе приводится описание разработанных диссертантом промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред. Изучены особенности методов измельчения, сушки, классификации, гранулирования и химического модифицирования диатомита при разработке промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред. Разработаны проекты технологической документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла. Разработана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита. Разработан комплект конструкторской документации для технологической линии

производства адсорбентов на основе диатомита, содержащий пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.

В заключении обобщены результаты проведенных исследований, основанные на достоверном фактическом материале, подвергнутом обработке методами математической статистики. Выводы по работе соответствуют поставленным задачам и основным положениям, выносимым на защиту, отражают суть проведенных исследований и являются логическим завершением работы. Отмечено, что разработанные физико-химические основы получения адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред могут быть использованы как научный задел при разработке неспецифических и специфических адсорбентов на основе диатомита для очистки неполярных и полярных жидкостей. Результаты работы могут быть использованы при создании опытно-промышленного производства адсорбентов на основе диатомита.

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

Степень достоверности полученных автором результатов не вызывает сомнений: автором применялись методы планирования эксперимента, для выполнения экспериментов использовали современные физико-химические методы исследований, которые проводились в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам, с использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств, с применением математических методов обработки информации.

Научная новизна работы состоит в исследовании и установлении закономерностей влияния химического и минералогического состава, поверхностных реакционноспособных гидроксильных групп и величины поверхностной плотности заряда опал-кристобалитовых пород (диатомитов, опок и трепелов) на их адсорбционные свойства, включает разработку способов получения порошкового и гранулированного адсорбентов из диатомита для очистки воды, а также специфических адсорбентов для очистки воды и подсолнечного масла. Другим важным аспектом работы является разработка физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред, произведенная с учетом его физико-химических, химико-минералогических и технологических особенностей. Также впервые автором рассмотрены особенности применения методов измельчения, сушки, классификации, химического модифицирования и гранулирования диатомита при получении адсорбентов для очистки различных жидких сред.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке Убаськиной Ю.А. нового подхода к рассмотрению диатомита как породы с развитой гидроксильной поверхностью, что позволяет объяснить его адсорбционные свойства по отношению к органическим соединениям, обосновании полярности поверхности диатомита как функции его химического и минералогического состава,

в разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических и технологических особенностей, в определении особенностей применения методов измельчения, сушки, классификации, гранулирования и химического модифицирования диатомита при получении адсорбентов, в определении возможности использования диатомита в качестве сырья для получения продукции ожидаемого качества в промышленных масштабах, в обобщении накопленного научного материала, позволяющего прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья. Полученные теоретические результаты имеют важное значение для дальнейшего использования диатомита в отраслях промышленности, в которых применяется очистка жидких сред, а также при создании новых адсорбционных материалов из опал-кристобалитового сырья.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения результатов диссертационной работы, в частности, разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и разработанных на их основе промышленных технологий производства адсорбентов из диатомита, для внедрения на предприятиях, производящих адсорбенты из опал-кристобалитовых пород: диатомитов, опок, трепелов. Практическая значимость работы подтверждена приведенными в приложении Б диссертационной работы актами о внедрении результатов диссертационной работы при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» (г. Ульяновск) в течение 2011-2015 гг. на участке производства порошка диатомита и в течение 2011-2016 гг. на участке производства отбеливающих земель.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие **замечания и вопросы**.

1. С.95 п. 2.3 Описание статистической обработки результатов экспериментов дано слишком подробно. Достаточно было сослаться на стандартные программы Excel.

2. С.108, табл.19. Это не опечатка: второй компонент в таблице PdO, может быть, PbO?

3. С.102, табл.50. Какова причина снижения величины адсорбции метиленового синего на порошке диатомита после регенерации в 1,7 раз?

4. С.196, рис.75. Можно ли считать оптимальной температуру термообработки гранул из диатомита 500-550°C, если при этом емкость сорбента падает в 5 раз?

5. С.200. Можно ли считать эффективной регенерацию, если после ее проведения емкость адсорбента падает 1,9 раз?

6. С.210. Как обоснована дозировка гидроокиси алюминия 1% мас. в составе адсорбента?

7. С.247. Насколько технологически осуществимо поддержание влажности порошка адсорбента в достаточно узких пределах 33-35 %?

8. В работе не изучена кинетика адсорбции красителей на диатомитовых сорбентах, что является их важной характеристикой.

9. Не изучена возможность использования синтезированных диссертантом адсорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов.

Однако, высказанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны на тему «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, самостоятельное законченное научное исследование, посвященное решению важной народнохозяйственной задачи создания новых экономически эффективных и экологически безопасных технологий глубокой переработки сырья – диатомита, с получением инновационных конкурентоспособных продуктов – адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред.

Результаты диссертационного исследования апробированы на международных и российских научных конференциях различного уровня и опубликованы в соответствующих сборниках материалов конференций. 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. Диссертантом получено два патента на изобретение Российской Федерации.

Автореферат отражает и 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 завершённой 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 химических наук по специальности:
02.00.14 – Радиохимия, заведующий лабораторией
хроматографии радиоактивных элементов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН)

« 10 » августа 2023 г.

Милютин Виталий Витальевич

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, тел.
оппонента +7 (495) 335-92-88, e-mail: vmilyutin@mail.ru

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных
данных в документы, связанные с защитой диссертации Убаськиной Юлии
Александровны, и их дальнейшую обработку.

« 10 » августа 2023 г.

Милютин Виталий Витальевич

Подпись Милютина Виталия Витальевича заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН



Емельянова Н.А.