

УТВЕРЖДАЮ

И. о. директора

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА

с.х.н.

В.М. Ретивов

«10» января 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного учреждения «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны на тему «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

В период подготовки диссертации соискатель Убаськина Юлия Александровна работала в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА в должности научного сотрудника.

В 1998 г. Убаськина Юлия Александровна окончила с отличием Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова по направлению подготовки 240301 Химическая технология неорганических веществ. В 2002 г. окончила аспирантуру в Ульяновском государственном университете по специальности 02.00.03 Органическая химия. В 2003 г. защитила диссертацию на тему «Разработка методов синтеза органических производных кремния на основе биогенного кремнезема» в Московском

государственном педагогическом университете с присуждением степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 Органическая химия.

Научный консультант – профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», д.х.н., проф. Алехина Марина Борисовна.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации, заключается в следующем: состоит в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов.

2. Степень достоверности результатов подтверждается многократным повторением экспериментов и отсутствием противоречий с основными физико-химическими и материаловедческими правилами и закономерностями, статистический анализ данных и их интерпретация выполнены с использованием математических методов обработки информации.

3. Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

- определено влияние химического и минералогического состава опал-кристобалитовых пород на их адсорбционные свойства по отношению к полярным органическим соединениям;
- установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на адсорбционные свойства диатомита по отношению к полярным органическим соединениям;
- обнаружена положительная корреляция между величиной водопоглощения и содержанием глинозема в исследуемых природных минеральных сорбентах и величиной адсорбции катионного красителя (метиленового синего) на поверхности исследуемых сорбентов, что

подтверждает ранее найденные закономерности для опал-кристаллитовых пород;

- установлено влияние физикохимии поверхности диатомита на его адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым полярным органическим соединениям, в частности, обнаружено, что с повышением поверхностной плотности заряда диатомита величина адсорбции анионных органических соединений на поверхности диатомита возрастает, также 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;
- обнаружена возможность повышения проницаемости слоя частиц диатомита при его гранулировании; при этом диатомит содержит достаточное количество свободной кремнекислоты, которая может быть использована в качестве связующего при получении гранулированного адсорбента; установлены параметры гранулирования диатомита и параметры термообработки гранул с целью повышения их прочности;
- обнаружена эффективность использования кислотно-активированного диатомита для адсорбционной очистки подсолнечного масла от пигментов и фосфолипидов, при этом степень извлечения зеленого пигмента масла – хлорофилла *a*, может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотно-активированному диатомиту 1 мас. % гидроксида алюминия, так как это приводит к увеличению положительного заряда его поверхности;
- установлена эффективность использования лимонной кислоты для получения кислотно-активированного диатомита: за счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы лимонная кислота способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов, увеличению технологичности адсорбционной очистки, безопасности пищевой продукции за счет

применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330;

- 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.

4. Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в новом подходе к рассмотрению диатомита как 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 различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов. Показана однородность диатомита в пределах одного месторождения по составу и свойствам как сырья для получения продукции ожидаемого качества в промышленных объемах. Получены закономерности, позволяющие прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.

Практическая значимость работы заключается в разработке проектов технологической документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла, технологии производства адсорбентов на основе диатомита, позволяющей получать на одной технологической линии все разработанные адсорбенты.

Результаты диссертационной работы внедрены при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» (г. Ульяновск): в

течение 2011-2015 гг. при замене технологической линии производства порошка диатомита, состоящей из молотковой тангенциальной мельницы ММТ 1300/2030/750 и системы классификации порошка и аспирации воздуха, содержащей два циклона и рукавный фильтр, на технологическую линию производства порошка диатомита, состоящую из сушильно-дробильного агрегата Atritor 20 А и рукавного фильтра, что позволило существенно расширить применение получаемого порошкового диатомита, в частности, в качестве адсорбента для очистки различных жидких сред; в течение 2011-2016 гг., на участке производства отбеливающих земель, в результате чего было достигнуто существенное увеличение объемов производства продукта надлежащего качества с повышенной активностью (до 90 %) и высокой объемной скоростью фильтрации.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в 44 работах, 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, 2 патента на изобретение Российской Федерации.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Адсорбция хорошо растворимых органических соединений на диатомите // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – №2. – С. 122-127 (0,61 п.л., авт. 0,49 п.л.) (WoS, CA, Scopus)

В статье приведены адсорбционно-структурные характеристики инзенского диатомита и данные о поверхностной плотности заряда диатомита при различных значениях рН раствора, закономерности изменения заряда

поверхности диатомита от pH раствора, результаты изучения адсорбции эозина Н в зависимости от величины поверхностной плотности заряда диатомита, предложен вероятный механизм адсорбции анионных органических соединений на диатомите.

2. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Изучение возможности использования опал-кристобалитовых пород с высоким содержанием глинистых минералов для тонкой очистки воды от хорошо растворимых органических соединений // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – №10. – С. 48-55 (0,61 п.л., авт. 0,49 п.л.) (Scopus, CA, WoS).

В статье приведены результаты исследования химического и минералогического составов и значений предельной адсорбции метиленового синего на образцах опал-кристобалитовых пород, сделан вывод о перспективности применения пород с высоким содержанием глинистых минералов для очистки воды от хорошо растворимых органических соединений.

3. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Применение гранулометрии для экспресс-оценки эксплуатационных свойств кислотно-активированных осадочных пород // Стекло и керамика. – 2021. – №10. – С. 42-50 (0,77 п.л., авт. 0,62 п.л.) (Scopus, CA, WoS).

В работе проведено сравнение гранулометрического состава нативных и кислотно-активированных пород, содержащих алюмосиликаты, найдены закономерности изменения их гранулометрического состава при нахождении в воде, исследовано влияние кислотной обработки на адсорбционно-структурные характеристики диатомита, показана возможность применения анализа гранулометрического состава для экспресс-оценки эксплуатационных свойств кислотно-активированных осадочных пород.

4. Ubaskina, J., Ofitserov Y. Silicon in organic and bioorganic chemistry: the development of methods of synthesizing organic derivatives of silicon based on biogenic silica. In book: «Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials

- Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – P. 595-600 (0,37 п.л., авт. 0,33 п.л.) (Scopus).

В работе обсуждаются растворимость и стабилизация растворимых форм кремнезема опал-кristобалитовых пород, динамика процесса растворения и сорбции биогенного кремнезема опал-кristобалитовых пород – диатомита и опоки, исследованы факторы, влияющие на растворимость и стабилизацию растворимых форм кремнезема (степень измельчения породы, рН и температура раствора, содержание соединений алюминия и железа в растворе, наличие силикатразрушающих ферментов или микроорганизмов, органических реагентов с вицинальными гидроксильными группами, в частности пирокатехина, танина и гуминовых кислот).

5. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Лабораторные способы получения эффективных адсорбентов на основе диатомита для очистки воды от примесей хорошо растворимых органических соединений // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т.64. – №10. – С.74-84 (0,94 п.л., авт. 0,75 п.л.).

В статье исследован процесс гранулирования диатомита с целью получения гранулированного адсорбента для использования его в качестве фильтрующей загрузки для очистки воды, изучены адсорбционно-структурные свойства гранул из диатомита, оптимизированы параметры термообработки гранулированного адсорбента с целью повышения проницаемости слоя частиц и прочности.

6. Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г., Адаев Т.В. Исследование возможности расширения минерально-сырьевой базы для получения адсорбентов на основе опал-кristобалитовых пород // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 2. – С.59-67 (0,90 п.л., авт. 0,54 п.л.)

В работе представлены результаты исследования возможности расширения минерально-сырьевой базы для получения адсорбентов на основе опал-кristобалитовых пород, исследована растворимость в растворе щелочи и адсорбция метиленового синего на образцах исследуемых пород,

обнаружено, что ранее выявленные закономерности влияния химического состава опал-кристаллитовых пород на величину адсорбции метиленового синего являются общими для пород различных месторождений.

7. Убаськина Ю.А. Влияние структуры диатомита на его технологические свойства // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 123-127 (0,41 п.л., авт. 0,41 п.л.)

Работа посвящена изучению структуры диатомита и ее изменению в результате применения различных лабораторных и промышленных способов измельчения диатомита, а также влиянию способов измельчения диатомита на его технологические свойства – адсорбционную способность и проницаемость, при использовании его в качестве адсорбента для очистки различных жидких сред.

8. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 7. – С. 92-96 (0,58 п.л., авт. 0,35 п.л.)

В статье приведены результаты исследования возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод. Исследовано влияние значений среднего диаметра частиц и температуры термообработки диатомита на проницаемость слоя частиц и адсорбционную способность веществ из раствора на диатомите. На основании полученных данных разработаны рекомендации по практическому применению диатомита для очистки сточных вод.

9. Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А., Адаев Т.В. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 128-132 (0,58 п.л., авт. 0,35 п.л.)

В статье приведены результаты исследования минералогического состава инзенского диатомита. Найдено, что аморфный кремнезем, представленный устойчивыми к растворению панцирями диатомей и более растворимыми глобулами опала, составляет около 70% всего кремнезема диатомита. Обнаружено, что содержание кристаллического кремнезема в диатомите не превышает 7%. Найдено, что кристаллический кремнезем представлен в диатомите кварцем в виде мелкодисперсного кварцевого песка, кристаллы которого сопоставимы с размерами диатомовых панцирей. Показано, что нативный диатомит является безопасным материалом при добыче и применении его в промышленности, так как количество в нем кристаллического кремнезема соответствует принятым гигиеническим нормативам.

10. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 10. – С. 172-178 (0,81 п.л., авт. 0,65 п.л.)

В статье приведены результаты исследования адсорбции катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита. Установлено, что величина адсорбции катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита зависит от поверхностной плотности заряда диатомита, которая имеет положительное значение в диапазоне рН 1-5 и отрицательное значение в диапазоне рН 6-14, проходя через ноль в изоэлектрической точке. Показано, что адсорбция анионов органических соединений из растворов на поверхности диатомита увеличивается с понижением значения рН раствора. Рассмотрено значение протонирования кремнезема диатомита при адсорбции анионов органических соединений из растворов. Обнаружено, что на величину адсорбции анионов органических соединений из растворов на поверхности диатомита могут влиять стерические эффекты. Установлено, что адсорбция катионов органических соединений из растворов на поверхности диатомита увеличивается с повышением значения

pH раствора. Отмечено, что величина адсорбции катионов органических соединений определяется, в основном, количеством глинистой фракции в диатомите.

11. Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А. Исследование адсорбционной способности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 5. – С. 140-143 (0,47 п.л., авт. 0,28 п.л.)

Статья посвящена исследованию адсорбционной способности диатомита по отношению к положительно заряженным органическим ионам, образующимся при диссоциации в воде растворимых органических соединений. Показано, что величина адсорбции положительно заряженных органических ионов на диатомите определяется количеством глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и может быть увеличена путем добавления к диатомиту породы, содержащей глинистые минералы, в частности, бентонита.

12. Убаськина Ю.А. Изучение компонентов воды в диатомите и их влияние на адсорбционные свойства породы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 143-147 (0,41 п.л., авт. 0,41 п.л.)

Статья посвящена исследованию молекул воды и гидроксильных групп на поверхности диатомита и их влиянию на величину адсорбции хорошо растворимых в воде полярных органических соединений на диатомите. Показаны темп и характер удаления воды из диатомита при его термообработке.

Патенты

1. Патент № 2736294 РФ, МПК C02F 1/28, B01J 20/14, B01J 20/16, B09C 1/00, C09K 3/32, B01J 20/04. Парагузов П.А., Шарова Н.В., Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г. Состав нейтрализующего компонента для обезвреживания нефтеотходов комбинированным сорбционно-реагентным способом. Заявка

№ 2020108328; заявл. 26.02.2020; опубл. 13.11.2020. Бюл. № 32. – 6 с. (0,44 п.л., авт. 0,37 п.л.)

В патенте приведен состав нейтрализующего компонента для обезвреживания нефтеотходов комбинированным сорбционно-реагентным способом на основе термообработанного при 800 °С и измельченного до менее 100 мкм диатомита (70,0-78,0 %) с добавлением термообработанной при 400 °С и измельченной до менее 100 мкм цеолитсодержащей породы (15,0-20,0 %), 40-45%-ного водного раствора метилсиликоната натрия или метилсиликоната калия (0,5-1,0 %), извести-пушонки (5,0-6,0 %), концентрированной ортофосфорной кислоты (1,5-3,0 %). В результате применения нейтрализующего компонента для обезвреживания нефтеотходов может быть достигнуто снижение отрицательного воздействия нефтеотходов, а также продуктов, образованных путем их обезвреживания, на окружающую среду.

2. Патент № 2725730 РФ, МПК С11В 3/10. Парагузов П.А., Шарова Н.В., Убаськина Ю.А. Способ получения адсорбента для очистки подсолнечного масла. Заявка № 2019124027; заявл. 23.07.2019; опубл. 03.07.2020. Бюл. № 19. – 5 с. (0,27 п.л., авт. 0,23 п.л.)

В патенте описан способ получения адсорбента для очистки подсолнечного масла. Изобретение позволяет повысить активность адсорбента при адсорбционной очистке подсолнечного масла.

6. Соответствие содержания диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите.

Содержание диссертационного исследования, представленного Убаськиной Юлией Александровной, соответствует научной 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.

Представленная Убаськиной Юлией Александровной диссертационная работа является прикладным исследованием.

7. Соответствие содержания диссертационной работы требованиям, установленным п. 13 и п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней».

В диссертационной работе соискатель приводит ссылки на авторов и источники заимствованных материалов и отдельных результатов. Результаты диссертационной работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных изданиях, материалах конференций, соответствующие ссылки присутствуют в тексте диссертации.

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны на тему «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ в диссертационный совет по техническим наукам.

Заключение принято на заседании Ученого совета НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА.

Присутствовало на заседании 20 членов Ученого совета НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА из 29, д.х.н., проф. Алехина М.Б., д.х.н. Буланов А.Д., д.х.н. Созин А.Ю. Всего 32 чел. Результаты голосования: «за» - 20 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 1 от «09» января 2023 года.

Председ
Ученый



д.х.н., проф. Г.Р. Аллахвердов

к.х.н. А.А. Архипова