

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Российского химико-технологического  
Университета им. Д.И. Менделеева  
доктор химических наук, профессор



А.А. Щербина

2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

**Мэжри Рами**, выполненную на тему

**«РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО  
МИНЕРАЛА ГЛАУКОНИТА ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И  
НЕФТЕПРОДУКТОВ»**,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук  
по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

**Актуальность темы** несомненна, поскольку целью исследования является разработка технологических решений получения сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов.

Нефтепродукты считаются одними из наиболее приоритетных загрязняющих веществ в поверхностных водах. С целью устранения нефтяных загрязнений производятся и используются сорбенты на разнообразной основе: материалы органического и неорганического происхождения, продукты и отходы крупнотоннажных производств и др. Современные сорбирующие материалы должны соответствовать таким важным требованиям, как технологичность, низкая стоимость и экологичность.

В работе Мэжри Рами в качестве объекта исследования выбран природный минерал глауконит. Он негорюч и обладает низкой адсорбционной емкостью по воде (низким водопоглощением). Другое его преимущество – низкая стоимость, что связано с его широким распространением в природе в различных геологических системах. В виду этого глауконит можно рассматривать в качестве материала для создания сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов.

Поэтому исследования, ориентированные на определение физико-химических характеристик глауконита, подбор методов его модификации и

активации и разработку технологических решений для получения сорбента для удаления нефтяных загрязнителей с водных поверхностей, почвы и др. безусловно, актуальны.

### **Научная новизна**

1. Впервые установлены фазовые составы исходного и активированного (термически и химически) глауконитов. Определено, что при термической активации глауконита меняется его фазовый состав. Доля кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  снижается, доля  $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$  растёт.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  появляется после термообработки ( $600^\circ\text{C}$ ) глауконита. После активации при  $1000^\circ\text{C}$  увеличивается доля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и образуется новая фаза –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1 %). Химическая активация глауконита  $\text{NaOH}$  уменьшает долю кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$ , что обусловлено образованием силикатов. В образце глауконита, обработанного раствором соляной кислоты, отсутствует калий и железо (III) по сравнению с фазовым составом исходного глауконита.
2. Определено, что после термической активации глауконита происходит уменьшение водопоглощения в 1,3-1,6 раза, при этом поглощение нефти возрастает в 1,4 раза. Это обусловлено разрушением центров адсорбции, которые удерживают молекулы воды в структуре глауконита, из-за увеличения объема пор и образования новых трещин на его поверхности. Экспериментально установлено, что после термической активации доля кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  уменьшается, что приводит к изменению структуры глауконита.
3. Показано, что для придания магнитовосприимчивости и гидрофобных свойств синтезированным сорбентам, необходимо добавлять  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и стеариновую кислоту в количестве 5 мас.%, что позволяет обеспечить максимальную плавучесть (более 90%) и высокий уровень очистки воды (>95%) при различной толщине нефтяной пленки.

### **Практическая значимость**

Определены параметры активации и модифицирования глауконита, в результате которых глауконит может использоваться как основа сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов.

Установлено, что создание гранулированного сорбента на основе глауконита с помощью целлюлозного компонента повышает их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам в 1,2-2,2 раза и уменьшает время, необходимое для поглощения нефти.

Разработан гидрофобный сорбент на основе глауконита, позволяющий очищать водную и твердую (асфальт, бетон) поверхности от нефти и нефтепродуктов механически или с помощью магнитного поля с эффективностью более 90%.

Предложены технологические схемы получения гидрофобного магнитного сорбента на основе глауконита в гранулированном и

порошкообразном видах для сбора нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей.

Проведены предварительные испытания синтезированного гидрофобного сорбента на объектах Воронежской топливной компании для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

**Достоверность** и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и известных апробированных методик, воспроизводимостью полученных результатов, а также современных аналитических методов исследования, таких как, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгено-флуоресцентная спектроскопия, методы динамического светорассеяния, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрического анализа.

Основные положения диссертации многократно докладывались на международных и российских конференциях различного уровня.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты, полученные в работе, несомненно, будут интересны для специалистов в области технологии неорганических веществ. Практические рекомендации по разработке технологических решений получения сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов на основе глауконита могут быть использованы на промышленных площадках таких предприятий, как ООО «Воронежская топливная компания» (г. Воронеж), а также вузами, готовящими специалистов по технологии неорганических веществ: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и др.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенности**

Диссертационная работа Мэжри Рами состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 104 наименований, 1 приложения. Объем диссертации - 136 страниц, включает 57 рисунков и 21 таблицу.

В приложении содержатся сведения по практическому использованию результатов данной работы: акт о практическом применении результатов кандидатской диссертационной работы Мэжри Рами.

Во введении обоснована актуальность работы, представлена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, методология и методы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация

результатов, публикации, объем и структура диссертации.

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации, который включает анализ сведений о методах ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной и земной поверхностей и применении различных типов сорбентов для этих целей. На основании анализа литературы сформулированы основные требования к свойствам, которыми должны обладать сорбенты для поглощения нефти, а также обсуждена возможность их утилизации после использования. Литературный обзор содержит информацию о свойствах глауконита, его месторождениях, возможности использования глауконита в качестве сорбента для сбора нефти, методах модифицирования природного глауконита. Литературный обзор заканчивается выводами и обоснованием актуальности и цели работы.

Глава 2 посвящена характеристикам объектов исследования, материалам, использованным в работе и методам исследования.

Объектом исследования являлся глауконит Каринского месторождения Кунашакского района Челябинской области.

В главе также представлены характеристики материалов, применявшихся в диссертационной работе. Описаны методики и приборы, использованные для исследования физических, химических и структурных свойств исходного глауконита и сорбентов на его основе. Для определения погрешности измеряемых величин использовали статистические методы обработки результатов эксперимента. Приведена информация о способах химической и термической обработки глауконитового сырья. Описаны методы синтеза сорбентов с магнитными и гидрофобными свойствами на основе глауконита.

В главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований природного глауконита: структуры, размеров частиц и морфологии порошкового материала

В п.п. 3.1 и 3.2 изложены результаты исследования структуры, размеров частиц и морфологии порошкового материала, а также анализа химического состава глауконита. Глауконит имеет слоистую структуру, близкую к текстуре слюды. Анализ содержания оксидов в составе образца привел к заключению, что исследуемый минерал является гомогенной смесью оксидов.

В п. 3.3 представлены результаты исследования адсорбционной способности глауконита по водо- и нефтепоглощению. На основании данных по емкости образцов сорбента по нефти, маслу и бензину для дальнейших исследований по модифицированию исходного глауконита была выбрана фракция с размером частиц 0,045–0,1 мм, отличающаяся более высокими значениями емкости по всем трем сорбатам и наибольшим значением пористости.

В п. 3.4 изложены результаты изучения сорбционной способности глауконита, модифицированного путем обработки HCl, NaOH, NaCl. Был сделан вывод о непригодности химически модифицированного глауконита для достижения поставленной цели.

В п. 3.5 представлены результаты исследования влияния термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость. Термически активированный глауконит был выбран для дальнейших исследований и создания гидрофобных, гидрофобных магнитных, гранулированных и гранулированных магнитных сорбентов.

В п. 3.6 исследовано влияние гидрофобизации глауконита на плавучесть полученного сорбента и его адсорбционную способность по отношению к нефти и маслу.

В п.п. 3.7-3.8 приведены результаты получения гидрофобного магнитного сорбента в виде порошка и гранулированных ферромагнитных сорбентов на основе глауконита, и результаты исследования фазового состава и адсорбционных свойств по отношению к нефти и нефтепродуктам.

В п.п. 3.9-3.10 приведен ориентировочный расчёт стоимости разработанных сорбентов и сравнительные характеристики разработанного и некоторых известных гидрофобных и гидрофобных магнитных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

В главе 4 приведено описание технологических схем получения сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов на основе глауконита с поверхности воды и с твердой поверхности.

В главе представлены аппаратно-технологические схемы:

- изготовления порошкообразного гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды;
- получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности.

Даны рекомендации по использованию разработанных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и твердых поверхностей, а именно: способы нанесения сорбентов, методы сбора пропитанного нефтью сорбента, указан расход сорбента на 1 м<sup>2</sup> загрязнённой поверхности.

#### Заключение

В ходе проведенного автором работы исследования было установлено, что адсорбционные свойства природного минерала глауконита по воде, нефте- и маслопоглощению зависят от размера зерен. Фракция глауконита 0,045–0,1 мм характеризуется наибольшим показателем водо- и нефтепоглощения. Впервые был определен фазовый состав исходного и активированного глауконитов. Для достижения максимальной плавучести установлено требуемое количество гидрофобизатора – 5 мас.%. Показано,

что высокая степень очистки воды от нефтяных загрязнений (свыше 90%) достигается при использовании гидрофобных магнитных сорбентов на основе глауконита, модифицированных стеариновой кислотой (5 мас.%) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5 мас.%), полученных в результате термической активации при  $400^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Определена зависимость сорбционной емкости от высоты пленки нефти: максимальные значения сорбционной емкости были получены при толщине нефтяной пленки 1,5 мм. Кинетические исследования процессов сорбции показали, что нефтепоглощение гидрофобным сорбентом происходит в течение 5-15 минут. Лучшей сорбционной способностью обладает гидрофобный ферромагнитный сорбент, обработанный при  $400^\circ\text{C}$ . Модификация сорбентов на основе глауконита путем добавки целлюлозного компонента существенно увеличила их сорбционную ёмкость по нефти и нефтепродуктам. Наилучшие показатели сорбции наблюдались у гранулированного сорбента, термически активированного при  $400^\circ\text{C}$ , модифицированного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Автором работы предложены технологические схемы получения глауконитовых нефтяных сорбентов с заданными эксплуатационными свойствами.

Вместе с тем, внимательное прочтение текста диссертации выявило ряд замечаний:

1. В Научной новизне, п. 2 указано: «Определено, что уменьшение водопоглощения в 1,3-1,6 раза происходит после термической активации глауконита.... Это обусловлено разрушением центров адсорбции, которые удерживают молекулы воды в структуре глауконита, из-за увеличения объема пор и образования новых трещин на его поверхности», но не конкретизировано, что является первичными центрами адсорбции воды на поверхности глауконита.
2. В разделе 2.1 «Характеристика исследуемых материалов» описание исходного образца природного глауконита скудно, не указано, как отбирали пробы породы для исследования, насколько представительна изученная партия глауконита. В разделе 2.1 также отсутствуют характеристики нефти, масла и бензина, которые использовали при проведении экспериментов.
3. Пористость порошка глауконита определяли на основании данных истинной и средней плотности. Не использован метод низкотемпературной адсорбции азота для определения удельной поверхности. Не оценен размер пор, хотя в Заключение диссертации в п. 1 указано, что: «Установлено, что разные фракции глауконита имеют поры неодинаковой величины, что является причиной неравномерного поглощения нефти и нефтепродуктов ...». На основании каких измерений сделан этот вывод?
4. С. 77. По тексту «Поглощение нефти образцом глауконита,

активированного соляной кислотой, незначительно уменьшилось по сравнению с исходным глауконитом. Возможно, это связано с образованием  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в гелеобразном состоянии, что приводит к уменьшению числа активных центров». Вопрос: что имеется в виду под активными центрами сорбции нефти? Каков механизм взаимодействия с нефтью у исходного глауконита, термически модифицированного глауконита, и глауконита, покрытого стеариновой кислотой?

5. В диссертации получены кинетические кривые адсорбции нефти и нефтепродуктов на исходном и модифицированных образцах глауконита, но не обработаны ни по одной из известных моделей диффузионной и химической кинетики, которые позволяют определить лимитирующую стадию и охарактеризовать механизм сорбции.
6. Литература цитируется не по порядку. Литературный обзор начинается ссылкой [46], далее [74], [61] и т.д. Ссылка [1] была только на 25 странице.
7. В списке литературы много опечаток.

Тем не менее, отмеченные недостатки не снижают высокой оценки диссертационной работы Мэжри Рами, которая обладает актуальностью, научной новизной и практической значимостью. Основные результаты работы доложены и широко обсуждены на конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в 4-х статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования и в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций. Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

### **Заключение**

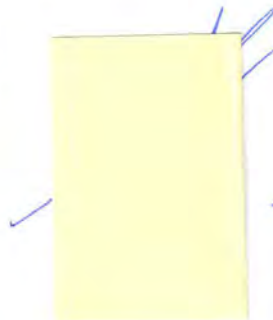
Диссертация Мэжри Рами «Разработка новых сорбентов на основе природного минерала глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития технологии неорганических веществ, соответствует критериям, установленным в п. 9 «Порядка присуждения научных степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.01.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ за разработку и научное обоснование технологических решений по

созданию новых сорбентов на основе природного минерала глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов.

Диссертационная работа и отзыв на нее заслушаны, обсуждены и утверждены на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Протокол № 13 от 12.05 2021).

Заведующий кафедрой ТНВ и ЭП,  
д.т.н., профессор  
Профессор кафедры ТНВ и ЭП,  
д.х.н., профессор



В. А. Колесников

М. Б. Алехина

Подписи В.А. Колесникова и М.Б. Алехиной заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»



Калинина Нина Константиновна

10.06.21