

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Ильина Александра Александровича, доктора технических наук, доцента, профессора кафедры технологии неорганических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический 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

Во многих современных отраслях промышленности широко используют адсорбционные методы очистки различных жидких сред. При этом в качестве сырья для получения адсорбентов применяют различные искусственные и природные материалы, в том числе, опал-кристобалитовые породы, к числу которых относится наиболее распространенная тонкодисперсная высококремнистая порода – диатомит. При этом, несмотря на широкое распространение диатомита на территории РФ, он практически не применяется как сырье для получения адсорбентов, в связи с тем, что механизм адсорбции на диатомите веществ, загрязняющих жидкие среды, до сих пор до конца не выяснен, а отечественные промышленные технологии получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред не разработаны. В связи с этим диссертационное исследование Убаськиной Ю.А., направленное на разработку физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и отечественных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита, является чрезвычайно актуальным.

Анализ научной новизны диссертации

Автором выполнен комплекс исследований, направленный на разработку физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и отечественных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита.

К научной новизне работы необходимо отнести:

1. Определено влияние химического и минералогического состава опал-кристобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки

Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения, на их адсорбционные свойства: на примере катионного красителя метиленового синего. Установлено, что с увеличением содержания кремнезема в породах адсорбция метиленового синего на исследуемых образцах опал-кristобалитовых пород уменьшается ($r=-0,856\pm 0,008$; $p<0,001$; $N=20$); с увеличением содержания глинозема в породе величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах опал-кristобалитовых пород повышается ($r=0,872\pm 0,042$; $p<0,001$; $N=20$); с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породах адсорбция метиленового синего на поверхности опал-кristобалитовых пород также возрастает ($r=0,642\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=20$). Аналогичные закономерности обнаружены для образцов диатомитов и опоки Аристовского месторождения, что позволяет сделать вывод об общей для опал-кristобалитовых пород природе полученных закономерностей.

2. Установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на адсорбционные свойства инзенского диатомита: при изменении температуры термообработки диатомита от 100 до 900 °С растворимость кремнезема породы возрастает ($r=0,888\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=18$), а при температуре термообработки выше 900 °С – уменьшается, что вызвано ростом количества реакционноспособных силоксановых связей на поверхности диатомита вследствие термообработки породы и последующего гидролиза данных связей при адсорбции воды поверхностью диатомита. При этом при увеличении температуры термообработки диатомита количество активных центров адсорбции органических полярных соединений на поверхности диатомита уменьшается: при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С величина адсорбции метиленового синего из раствора на диатомите снижается ($r=-0,920\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=20$), что связано с обнаруженным уменьшением реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности диатомита при повышении температуры его термообработки. Обнаружено, что при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С его водопоглощение линейно возрастает ($r=0,905\pm 0,002$; $p<0,001$, $N=20$), а при увеличении температуры термообработки от 1000 до 1400 °С уменьшается ($r=-0,989\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=10$), так как молекулы воды адсорбируются только на гидроксильной (до 1000 °С), но не на силоксановой (от 1000 до 1400 °С) поверхности диатомита.
3. Обнаружена корреляция между величиной водопоглощения исследуемых

природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонита), величиной адсорбции метиленового синего, величиной водопоглощения, содержанием в сорбентах глинозема.

4. Впервые установлено, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла от пигментов и фосфолипидов с увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла α возрастает до $r=0,980$, и β -каротина возрастает до $r=0,840$. Обнаружено, что степень извлечения β -каротина зависит, в основном, от количества адсорбента. Установлено, что степень извлечения хлорофилла α из масла может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотно-активированному диатомиту 1 мас. %.
5. Впервые предложено модифицировать поверхность диатомита лимонной кислотой при получении адсорбента для очистки подсолнечного масла. За счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы лимонная кислота способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов, увеличению технологичности способа (улучшению отделяемости масла от адсорбента, возможности использования адсорбента в промышленных схемах адсорбционной очистки масла в процессах рафинации на маслоэкстракционных заводах), увеличению безопасности пищевой продукции за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330.
6. 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 диатомита с целью получения из него порошкового адсорбента для очистки воды. Установлены особенности применения методов химического модифицирования породы с целью получения специфических порошковых адсорбентов для очистки воды и подсолнечного масла. Установлены особенности применения методов гранулирования породы с целью получения гранулированного адсорбента из диатомита для очистки воды.

Теоретическая и практическая значимость диссертации 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 растительного масла и воды 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. В результате обобщения накопленного научного материала получены закономерности, позволяющие прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.

Разработана технология производства адсорбентов на основе диатомита, позволяющая получать на одной технологической линии все разработанные адсорбенты: порошковый и гранулированный адсорбенты на основе диатомита для очистки воды, специфические адсорбенты на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений, адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла. Результаты диссертационной работы внедрены при технической модернизации производства на предприятии ГК "Диамикс" (г. Ульяновск).

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается выполнением экспериментов с использованием современных методов исследования, 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. 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. При выполнении исследований применяли методы планирования эксперимента.

Общая характеристика работы

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

Во **введении** автором изложена актуальность темы исследования, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, основные положения, выносимые на защиту, приведены теоретическая и практическая значимость работы, указан личный вклад автора в выполнении исследований, приведены сведения об апробации результатов исследований и публикациях.

В **первой** главе диссертации Убаськиной Ю.А. приведен литературный обзор, в котором автором на основе анализа данных литературных источников показано, что существуют общие и специальные требования, обусловленные спецификой технологического процесса очистки жидкостей, а также физико-химическими свойствами системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент», которые необходимо учитывать при разработке адсорбентов. Далее автором диссертации сделан вывод при обобщении данных литературных источников, что для физико-химических свойств гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент» наиболее важны строение и физико-химические свойства поверхности адсорбента, физико-химических свойств растворенных веществ (загрязнителей) и очищаемой жидкой среды. Также в литературном обзоре Убаськина Ю.А. подчеркивает, что, несмотря на большой интерес специалистов к опал-кристобалитовым породам как к сырью для получения адсорбентов, механизм адсорбции загрязняющих жидкие среды, до сих пор до конца не выяснен, а физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред недостаточно исследованы и не систематизированы. Также в обзоре автором рассмотрены имеющиеся зарубежные и отечественные технологии переработки диатомита с получением порошков и гранул, в том числе, предназначенных для адсорбционной очистки, и сделан вывод о том, что отечественные технологии получения адсорбентов из диатомита требуют разработки, причем разрабатываемые промышленные технологии должны быть энергоэффективными, ресурсоэффективными и безопасными для окружающей среды. Выводы, сделанные автором при анализе литературных данных, позволили Убаськиной Ю.А. четко сформулировать цели и задачи диссертационного исследования, а также определить пути их решения.

Во **второй** главе диссертации автором приведены материалы и методы исследований, которые включают подробную характеристику объектов исследования, мест отбора проб диатомитов и опок Инзенского и Аристовского месторождений Ульяновской области, методы проведения экспериментальных исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, описаны применяемые в

работе методы математической обработки полученных результатов. Методы исследований, используемые автором диссертации при разработке адсорбентов из диатомита, соответствуют современным стандартам и свидетельствуют о достаточно высокой квалификации Убаськиной Ю.А. как исследователя.

В **третьей** главе диссертации автором исследован химический и минералогический состав опал-кристобалитовых пород и получены основополагающие закономерности влияния химического и минералогического состава на адсорбционные свойства диатомита по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям, а также изучены естественная влажность, насыпная плотность, микроструктура и текстура, текстурные и адсорбционные характеристики диатомита Инзенского месторождения, диатомитов и опоки Аристовского месторождения. Полученные закономерности и результаты исследований использованы Убаськиной Ю.А. при разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и отечественных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита.

В **четвертой** главе диссертации автором с помощью ИК-спектроскопии изучены реакционноспособные гидроксильные группы различной природы на поверхности диатомита и обнаружено, что гидроксильные группы и молекулы воды на поверхности диатомита являются активными центрами адсорбции полярных органических соединений. Убаськиной Ю.А. изучено влияние термообработки диатомита на его адсорбционные свойства и показано, что общепринятые способы термообработки диатомита отрицательно влияют на величину адсорбции полярных органических соединений на диатомите. Также автором получены закономерности для природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонита), позволяющие предсказывать величину адсорбции полярных органических соединений на их поверхности. Автором диссертации исследованы электрические явления на поверхности диатомита и их влияние на адсорбционную способность породы. Отмечено влияние заряда поверхности диатомита на величину адсорбции на его поверхности полярных органических соединений. Это позволило автору обосновать возможность использования химического модифицирования диатомита растворами кислот и щелочей с получением селективных адсорбентов из диатомита для адсорбции катионных и анионных органических соединений.

В пятой главе диссертации автором исследованы особенности применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред: изучена возможность регенерации разработанных адсорбентов из диатомита, исследованы методы гранулирования порошка диатомита, повышения прочности гранул путем термообработки, изучены текстурные и адсорбционные характеристики гранулированного адсорбента, возможности химического модифицирования порошка диатомита с целью получения селективных порошковых адсорбентов из диатомита, и на их основе разработаны лабораторные регламенты получения порошкового и гранулированного адсорбентов для очистки воды, селективных адсорбентов для очистки воды от катионных и анионных органических соединений, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла, которые были положены в основу разработки промышленных технологий получения адсорбентов из диатомита.

В шестой главе диссертации Убаськиной Ю.А. изложены разработанные 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, описана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита, приведены сведения о разработанном комплекте конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, содержащем пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.

В заключении диссертации изложены основные выводы, соответствующие поставленным задачам, которые обосновано и логично полностью отражают результаты проведенного исследования.

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

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В диссертации приведены данные исследований состава диатомита Инзенского месторождения, однако химический состав диатомита по годам исследования существенно различается, но автором данный факт не комментируется. Происходит ли изменение состава диатомита от глубины отбора проб?
2. При исследовании минералогического состава диатомита был использован метод рентгеновской дифракции, но при этом не указано по какой методике осуществлялся количественный рентгеновский анализ, учитывая что часть компонентов находится в рентгеноаморфном состоянии.

3. На рисунке 49 диссертации приведена изотерма адсорбции-десорбции азота на порошке диатомита, где форма петли гистерезиса свидетельствует о наличии микро-, мезо- и макропор. Однако на дифференциальной кривой распределения пор по размерам (рисунок 50) макропоры отсутствуют. Такое же замечание по рисункам 76, 77.
4. В процессе прокаливания диатомита наряду с удалением воды происходит разложение карбонатных соединений с выделением CO_2 в газовую фазу. По этой причине применение синхронного термического анализа для определения влагосодержания не вполне оправдано.
5. На рисунке 83 диссертации приведены ИК-спектры модифицированного диатомита растворами серной кислоты. Интенсивность характеристического пика проходит не через максимум, как утверждает соискатель, а имеет волнообразный характер. В то же время на рисунке 84 в зависимости активности адсорбента от числа протонных центров т.е. концентрации кислоты имеется явно выраженный максимум. Также не приведена методика расчета концентрации протонов на поверхности диатомита.
6. При получении адсорбента с лимонной кислотой соискатель не комментирует исходя, из каких соображений выбрана концентрация и содержание кислоты в готовом продукте.
7. Рисунок 94 достаточно трудно прочитать и тем более сделать конкретные выводы, поскольку размер частиц вносит не существенный вклад в величину удельной поверхности. Вероятно, происходит простое заполнение пор порошка диатомита.
8. При получении адсорбента для очистки воды соискатель рекомендует использовать 15 %-ную серную кислоту, но основания для такого утверждения не приводит.
9. Из текста диссертации не понятно, с какой целью проведены исследования по адсорбции метиленового синего, эозина Н, метилового оранжевого метилового фиолетового, генцианвиолета? В сточных водах каких производств они присутствуют?
10. В диссертации отсутствуют ссылки на публикации соискателя в списке литературы.

Заключение

Использование современных методов исследований и анализа веществ, а также применение известных зарубежных и российских методик и современного аналитического и технологического оборудования в диссертационном исследовании Убаськиной Ю.А. подтверждают

достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации.

Основные положения основаны на классических закономерностях, результаты диссертационного исследования не противоречат данным, известным из литературных источников.

Полученные автором результаты обладают научной новизной и практической значимостью.

Результаты работы 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 и 2 патента на изобретение Российской Федерации.

Диссертационная работа Убаськиной Юлии Александровны на тему «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, самостоятельное законченное научное исследование, посвященное решению научной проблемы получения адсорбентов из диатомита, имеющей важное хозяйственное значение, связанное с необходимостью применения отечественного минерального сырья.

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 завершенной 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:

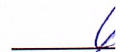
доктор технических наук по специальности:

05.17.01 – Технология неорганических веществ, доцент по кафедре технологии неорганических веществ, профессор кафедры технологии неорганических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

« 09 » 08 2023 г.  Ильин Александр Александрович

Почтовый адрес: 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, тел. оппонента +7(4932) 32-74-10, e-mail: ilyin@isuct.ru

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

« 09 » 08 2023 г.  Ильин Александр Александрович

*Подпись Ильина Александра Александровича
закреплено: проект
ФГБОУ ВО "ИИИХТ" собственной работе
Д.К. Смирнова*

