

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

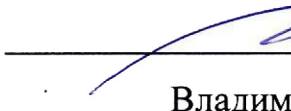
26.09.16 № 12204-1-6215/528

на № _____ от _____

В диссертационный совет Д 005.020.01
на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения
и неорганической химии
доктор химических наук


Владим

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу
Холомейдик Анны Николаевны «Получение, состав и свойства кремний- и
углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации. Перспективным направлением развития современных отраслей промышленности является комплексная переработка сырья и внедрение малоотходных технологий. Диссертация А.Н. Холомейдик посвящена важной проблеме – разработке способов утилизации крупнотоннажных отходов

производства риса в виде плодовых оболочек (цветковая чешуя, шелуха, лузга) и соломы, которые по своему химическому составу являются ценным сырьём для получения аморфных кремнийсодержащих продуктов, имеющих широкое применение благодаря своим физическим и физико-химическим свойствам. Масштабы применения таких материалов постоянно растут. Из года в год возрастают и требованиями к функциональным материалам (однородность пор, степень чистоты, степень дисперсности и т.д.). Этот факт определяет необходимость проведения углубленных исследований в области их синтеза, что позволяет получать материалы с заданными свойствами, обеспечивающими высокое качество производимой с их использованием продукции. В научной литературе имеется достаточно много сведений и предложений по использованию крупнотоннажных рисовых отходов, характеристике получаемых из них отдельных соединений или материалов. Однако отсутствие полных систематизированных сведений о физико-химических свойствах продуктов переработки растительного сырья тормозит внедрение разработок в производство. В связи с этим диссертационная работа Холомейдик А.Н. является актуальной и весьма востребованной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. На защиту диссертант выносит ряд положений с разной степенью их обоснованности (эксперименты, расчёты, трактовка результатов), которые в целом по научному содержанию не вызывают сомнений. А.Н. Холомейдик обосновывает совокупность свойств кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса, опираясь на экспериментальные исследования, проведенные с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств образцов синтезированных продуктов. Аналитический контроль обеспечен использованием стандартных методик. Достоверность результатов инструментальных методов физико-химического анализа обеспечена использованием современных приборов.

Диссертант формулирует **цель работы** как исследование состава и физико-химических свойств кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса в зависимости от условий их получения.

Для выявления взаимосвязей и взаимозависимостей между исходным растительным сырьём, способом получения, составом, свойствами кремний- и

углеродсодержащих продуктов и возможностями их применения автору потребовалось поставить и решить целый ряд **задач**:

– изучить влияние условий переработки плодовых оболочек риса на состав, строение и физико-химические свойства, включая сведения о морфологии, механической прочности, поверхностных характеристиках кремний- и углеродсодержащих образцов;

– изучить возможность использования полученных кремний- и углеродсодержащих образцов для извлечения ионов тяжёлых металлов Mn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) из водных растворов;

– провести сравнительный анализ свойств исследованных кремний- и углеродсодержащих образцов, полученных из плодовых оболочек риса и рекомендовать направления их использования.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Выявленные автором закономерности позволили получить следующие наиболее существенные, по нашему мнению, результаты, определяющие научную новизну диссертационной работы:

– выявлены оптимальные условия кислотной обработки исходного сырья для получения аморфного диоксида кремния высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99%;

– показано, что наибольшей однородностью пор характеризуются образцы аморфного диоксида кремния, содержащие ~ 99% SiO₂, со средним диаметром пор ~ 4 – 8 нм;

– определены условия получения кремнийуглеродного продукта, перспективного для очистки природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов на примере Cu(II), Cd(II), Pb(II).

Теоретическая значимость результатов работы заключается в том, что диссертантом показано наличие взаимосвязи между типом исходного сырья, способом его обработки, составом, структурой, дисперсностью и свойствами кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса.

Практическое значение результатов работы

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается экспериментальными установленными высокими сорбционными свойствами кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек

риса по отношению к целому ряду ионов тяжёлых металлов из модельных водных растворов и возможностью использования синтезированных продуктов для очистки сточных вод и технологических растворов. Необходимо также сказать, что в нашей стране аморфный диоксид кремния востребован в целом ряде отраслей промышленности как наполнитель различных композиционных материалов. Однако добываемого и производимого в нашей стране количества диоксида кремния недостаточно для внутренних потребностей производства. Поэтому с целью импортозамещения организация промышленного производства синтетического диоксида кремния из плодовых оболочек риса как наполнителя (наполненных пластмасс, резин, смол, эластомеров, зубных паст, лакокрасочных материалов и др.) имеет особое практическое значение для России. Полученные диссертантом результаты, выводы и рекомендации могут быть использованы для развития технологий переработки растительных кремнефильных отходов, а также для чтения спецкурсов по переработке возобновляемого недревесного сырья в химических ВУЗах.

Общая характеристика работы

Диссертация содержит в необходимом объёме основные разделы научной работы: введение; 3 главы, посвященные: обзору литературы по источникам получения, свойствам и применению аморфного диоксида кремния (глава 1); методикам экспериментальных исследований и анализа (глава 2); полученным результатам и их обсуждению (глава 3); основные результаты и выводы; список литературы, содержащий 225 наименований, из которых 17 авторские. Диссертация достаточно грамотно оформлена и изложена современным научным языком на 136 страницах, содержит 25 таблиц и 37 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе достаточно широко представлен обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы об основных направлениях использования аморфного диоксида кремния, традиционным источникам его получения, обоснованы преимущества и перспективность использования плодовых оболочек риса в качестве сырья, из которого можно получать как чистый диоксид кремния, так и продукты, содержащие разные количества углерода с целью их применения в качестве сорбентов. На основе заключения обзора сформулирована цель работы и определены задачи.

Вторая глава содержит описание использованных в работе видов исходного сырья, способов получения кремний- и углеродсодержащих образцов в лабораторных условиях, а также комплекса инструментальных методов исследования состава, структуры и свойств синтезированных продуктов: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического анализа, электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР ^1H , ^{29}Si) резонанса, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС); способы определения гранулометрического состава частиц, удельной поверхности и сорбционных характеристик исследуемых образцов. Элементный состав веществ определяли химическим, атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным (ЭД РФС) методами анализа.

В третьей главе, состоящей из четырёх разделов, представлены результаты исследований и интерпретации экспериментальных данных. В начале (раздел 3.1) обсуждено термическое поведение исходного сырья и полученных продуктов в диапазоне температур 25 – 1000°C и представлен перечень подготовленных к исследованию образцов, различающихся по содержанию кремнезёма и углерода, примесных компонентов.

Далее (раздел 3.2) подробно рассмотрены структурные особенности образцов диоксида кремния в зависимости от способа извлечения из шелухи риса в сравнении с образцами кремнезёма, полученными из других кремнефильных растений (шелухи овса, стеблей хвоща, хвойных), диатомовых водорослей, и коммерческими образцами, которые производятся в промышленности из минерального сырья. Приведены результаты исследования поверхности полученных образцов (раздел 3.3) и возможности извлечения ими ионов тяжёлых металлов (марганца, меди, кадмия и свинца) из водных растворов (раздел 3.4). Раздел завершается сравнительным анализом полученных автором экспериментальных данных с данными из литературных источников с обсуждением перспектив использования полученных продуктов.

Основные результаты работы обобщены в шести выводах, которые можно охарактеризовать как вполне обоснованные.

Детально ознакомившись с диссертацией А.Н. Холомейдик, её авторефератом и рядом публикаций автора из представленного в автореферате списка можно заключить, что:

- полученные результаты соответствуют поставленной цели;
- содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ;
- содержание автореферата соответствует основному содержанию диссертации и даёт полное представление о личном вкладе автора в работу, новизне и значимости полученных результатов, которые опубликованы в 20 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Всероссийской аттестационной комиссией Минобрнауки РФ к публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, и патенте Российской Федерации № 2292305. Материалы работы неоднократно представлялись на ряде всероссийских и международных конференций.
- диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

По материалам диссертации возникли следующие замечания:

1. Обзор литературы охватывает, в основном, области применения материалов на основе рисовой шелухи и изложен на 22 страницах машинописного текста. В то же время, автором совершенно не изложены данные, касающиеся закономерностей изменения состава и физико-химических характеристик рисовой шелухи при ее химической и термической обработке, несмотря на то, что релевантные источники были включены автором в список цитируемой литературы (например, п.88: обзор Soltani N. и др.) Такие данные имеют непосредственное отношение к теме работы.

2. В названии пункта 1.2 (глава 1), на наш взгляд, логичнее было бы изменить последовательность перечисления разделов: источники получения, свойства, а затем области применения аморфного кремнезёма (определяемые свойствами).

3. В ряде случаев представлены единичные данные о химическом составе продуктов (стр. 46 (табл. 5), стр. 47 (табл.6,7), стр. 49 (табл. 8) диссертации, стр. 6 (табл. 1) и 14 (табл. 2) автореферата). К сожалению, автором не обсуждается вопрос о воспроизводимости полученных результатов.

4. При обсуждении результатов растровой электронной микроскопии (стр. 68) автор утверждает, что частицы имеют слоистую структуру. Этот вывод не следует из приведённых данных.

5. На стр. 51–52 автор описывает различия в фазовом составе образцов с различной химической предысторией, однако не делает попытки объяснить наблюдаемые различия и установить взаимосвязь между фазовым составом образцов и условиями их обработки и химическим составом.

6. Утверждение о наличии обратной корреляции между содержанием примесей и температурой кристаллизации (стр. 66) не подтверждено экспериментальными данными.

7. В тексте работы содержится ряд неточностей: в экспериментальной части (стр. 34) не указано, проводили ли термическую обработку на воздухе или в инертной атмосфере; на стр. 34 в схемах получения 1 и 2 не указана продолжительность термической обработки; при описании схем 2 и 3 не указан объем жидкой фазы; непонятно, как можно проводить осаждение с помощью концентрированной соляной кислоты при pH 6 (с. 34); автором использован некорректный термин "элементарный микроанализ" (с. 36); не вполне понятно, к чему относится пометка "экзо" на рис. 4; частицы Fe_2O_3 названы "супермагнитными" (стр. 59); в подписи к рис. 15 отсутствует информация о сортах рисовой шелухи, для которых приведены данные; диапазоны содержания железа и марганца в образцах по описанию на стр. 59 не соответствуют табл. 9 (стр. 57–58); данные табл. 9 (стр. 57): позиция 12 (аморфное состояние после обжига при температуре 1000 °С) не согласуется со вторым выводом в заключении на стр. 66; в табл. 2 имеется повтор позиции «ОАО «Свобода», Москва»; на рис. 10 представлен ИК-спектр аморфного кремнезёма после обжига при температуре 1000 °С неизвестного происхождения; на стр. 108 имеются разногласия в нумерации образца: на рис 37 образец имеет номер 8, а в подписи к рисунку и в тексте работы – номер 10; в списке литературы имеется повтор: ссылки [44] и [165].

8. В работе проведены подробные измерения удельной площади поверхности с использованием различных методов – низкотемпературной адсорбции азота, сорбции метиленового голубого. Результаты, полученные различными методами, различаются очень существенно (ср. данные в табл. 12 и

14), при этом в работе не сделано попыток объяснить наблюдаемые отличия с точки зрения физико-химических свойств анализируемых материалов.

9. В табл. 15 (стр. 79) отсутствуют данные для катиона $\text{Mn}(\text{OH})^+$. Кроме того, не ясно, почему приведены данные для катиона Mn^{3+} : выше (стр. 78) утверждалось, что возможность протекания окислительно-восстановительных реакций при проведении расчётов не рассматривалась.

10. В перечне решаемых в работе задач указано исследование механической прочности образцов. В экспериментальной части описание соответствующих методов анализа отсутствует, результаты измерений в работе не приведены.

11. Описывая химический состав образцов (раздел 3.1.2, см. стр. 49), автор утверждает, что помимо диоксида кремния они содержат оксиды и других металлов (железа, кальция, марганца, алюминия и др.). Указанное утверждение безосновательно.

Приведенные замечания являются дискуссионными и не ставят под сомнение основные достижения, значимость и положительную оценку диссертационной работы.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Холмейдик Анны Николаевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена задача получения из возобновляемого растительного сырья – крупнотоннажных отходов производства риса, плодовые оболочки которых содержат большое количество диоксида кремния в аморфном состоянии, – неорганических соединений с установленными физико-химическими свойствами, что имеет большое значение для современной неорганической химии. Установленные автором закономерности применимы для широкого использования на практике. Актуальность работы, практическая значимость, обоснованность научных положений и достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Они получены с использованием современных методов и технических средств, опубликованы в рецензируемых журналах, обсуждались на многих конференциях.

Представленная диссертационная работа предварительно обсуждена на расширенном заседании лаборатории химии и технологии экстракции и лаборатории синтезу функциональных материалов и переработки минерального

сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Протокол № 8 от 05.07. 2016 г.), где было принято заключение о том, что рассмотренная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» в пунктах: 3 – «Химическая связь и строение неорганических соединений», 5 – «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», содержит решение научной проблемы, имеющей значение для химической, пищевой и целого ряда других отраслей промышленности, а её автор, Холомейдик Анна Николаевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Старший научный сотрудник
лаборатории химии и технологии экстракции
ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
доктор технических наук (специальность
05.17.11 – «Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических
материалов»)

Лидия Викторовна Акатьева
06.09.2016 г.

Почтовый адрес: 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31
Рабочий телефон: +7-495-952-23-41
Мобильный телефон: +7-906-054-33-44
Электронная почта: akatieva@mail.ru

Исполняющий обязанности
заведующего лабораторией химической синерге
ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
кандидат химических наук
(специальность 02.00.01 –
«Неорганическая химия»)

Александр Евгеньевич Баранчиков
06.09.2016 г.

Почтовый адрес: 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31
Рабочий телефон: +7-495-633-85-34
Мобильный телефон: +7-916-193-04-55
Электронная почта: a.baranchikov@yandex.ru