

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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.

Разработка новых технологий комплексного использования возобновляемого растительного сырья – одна из важнейших задач современной цивилизации на пути обеспечения ее устойчивого развития. Несомненно актуально квалифицированное использование отходов сельскохозяйственного производства, разработка новых технологий переработки такого сырья. Рисовая шелуха в основном сжигается, и разработка более эффективных путей ее использования и утилизации, несомненно, актуальны. Решению именно этих проблем, переработке рисовой шелухи в новые сорбенты, в том числе углеродминеральные, и исследованию их свойств посвящена рецензируемая диссертация. По этим причинам актуальность диссертационной работы А.Н. Холомейдик не вызывает сомнений.

Диссертационная работа А.Н. Холомейдик изложена на 136 страницах печатного текста, включает 25 таблиц и 37 рисунков. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 225 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении охарактеризована актуальность темы исследования, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цели, задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором последовательно рассмотрены модификации кремнезема в целом, и далее последовательно обсуждаются все более и более узкие вопросы – структура и свойства аморфного кремнезема, сорбенты на его основе и, в заключительных разделах, аморфный кремнезем из растительного сырья.

Обзор современен, в нем активно цитируется литература 2000-х годов и иностранные источники. Следует отметить большое количество

современных работ иностранных авторов, посвященных сорбции ионов металлов сорбентами на основе золы рисовой шелухи. Это – ситуация жесткой конкуренции, характерная для действительно актуальных областей исследования. Диссертант активно цитирует работы своего научного руководителя. С одной стороны, это естественно, с другой – демонстрирует высокий уровень научной школы Л.А. Земнуховой, ведущей исследования в этом направлении многие годы и десятилетия. Обзор недвусмысленно подтверждает актуальность темы диссертационной работы и высокий уровень исследования, спланированного на основе проведенного литобзора. Содержание обзора полностью соответствует тематике диссертации и позволяет положительно оценить достоверность, научную новизну и практическую значимость изложенных далее результатов и выводов.

Во второй главе подробно рассмотрены применяемые диссертантом экспериментальные методики и физические методы. Описаны методики получения сорбентов, изучения их пористой структуры и сорбционных свойств. Структура сорбентов изучена несколькими независимыми методами, в том числе таким оригинальным для определения размеров пор, как протонный магнитный резонанс. В работе применялись химический и рентгенофазовый методы, инфракрасная спектроскопия, атомно-абсорбционный, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный и дифференциально-термический анализы, ЭПР, твердотельный ЯМР ^{29}Si и рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Статистическая обработка полученных результатов проведена с использованием современного программного обеспечения. Использованные методы результативны, а их совокупность убеждает как в обоснованности и достоверности полученных диссертанткой результатов и выводов, так и в высоком квалификационном уровне диссертантки.

В третьей главе, включающей четыре раздела, представлены результаты исследований процессов получения сорбентов из рисовой шелухи и их физико-химических свойств. Выбраны три основных схемы получения сорбентов: пиролиз и окислительный пиролиз шелухи с предварительным гидролизом и без него, а также выделение кремнезема из шелухи через стадию его растворения в водно-щелочном растворе. Получены 9 образцов сорбентов, состоящих из кремнезема с различным содержанием углерода, и целлюлозный остаток после водно-щелочной обработки.

Изучен состав примесей полученных образцов диоксида кремния, предложены методы повышения его чистоты. Далее следуют два раздела, посвященные поиску гидроксильных групп на поверхности сорбентов, измерению удельной поверхности, порометрии и изучению гранулометрического состава полученных сорбентов. Отдельно следует отметить изучение структуры пор оригинальным методом ЯМР по изменению температуры плавления воды в зависимости от диаметра капилляров. Основным результатом этой части работы является детальное описание поверхностных свойств разработанных сорбентов, на основе которого сделан выбор области их применения. Полученные сорбенты имеют довольно высокие показатели удельной поверхности и хорошие перспективы практического использования. Основным итогом этой части диссертационной работы – синтез в контролируемых условиях ряда углерод-минеральных сорбентов с различным соотношением углерод-кремний – выгодно отличает рецензируемую работу от многих рассмотренных в литературном обзоре публикаций. Представленные детальные характеристики сорбентов и их зависимости от методов получения соответствуют критерию научной новизны.

Заключительная часть диссертации посвящена исследованию сорбционных свойств полученных продуктов в водных растворах хлоридов марганца, меди, кадмия и свинца. Получены и обсуждены изотермы адсорбции, оценены максимальные сорбционные емкости сорбентов по каждому иону, в том числе в растворах, содержащих смеси хлоридов. Подробно изучен химизм сорбции ионов марганца, установлено, что он сорбируется в двухвалентном состоянии. Установлена корреляция между сорбционной емкостью и диаметром пор сорбентов при адсорбции ионов меди. Полученные результаты превосходят рассмотренные в литературном обзоре данные как по новизне методов получения сорбентов, так и во многих случаях – по сорбционной емкости и, следовательно, являются новыми и имеют перспективы практической реализации.

Среди важнейших результатов, рассмотренных в диссертационной работе А.Н. Холомейдик и отвечающих критериям научной новизны и практической значимости, следует отметить новые методы, разработанные для синтеза углерод-силикатных сорбентов. Именно в случае этого класса сорбентов наиболее очевидны и значительны преимущества предлагаемых методов по сравнению с процессами получения из кварца. В случае

рисовой шелухи это всего одна сравнительно простая стадия пиролиза или окислительного пиролиза рассматриваемого сырья, а процесс переработки кварца в такие продукты включает четыре стадии. Не сомневаюсь, работа выиграла бы, если бы была сконцентрирована именно на углерод-силикатных сорбентах. Как нетривиальный и новый результат следует отметить обнаруженную диссертанткой корреляцию эффективности сорбции ионов меди со средним диаметром пор изученных сорбентов.

Наряду с рассмотренными выше несомненными достоинствами диссертации, она не лишена и некоторых недостатков.

1. В табл. 5 (с. 46) для целлюлозного остатка указано содержание углерода 83 %. Неясно, каким образом в образцах 5 и 6 (табл. 5) установлено содержание кремния 99,9 %. Образец № 2 в табл. 7 содержит 99,91 % диоксида кремния при суммарном содержании примесей оксидов металлов 0,93 %.
2. На с. 46 утверждается, что продукт 4 с наибольшим выходом (21 %) содержит 95 % SiO_2 . Неясно, почему продукты 2 и 3, содержащие больше углерода, получены с меньшими выходами.
3. Принципиальные различия результатов измерения удельной поверхности по адсорбции метиленового голубого и азота (табл. 12 и 14) желательно объяснить, основываясь на литературных данных. Какова же все-таки удельная поверхность образцов?
4. С. 85, рис. 24. Образцы кремнезема, полученного растворением-осаждением из рисовой шелухи, превосходят по сорбционной емкости образцы, полученные осаждением из минерального сырья. В свою очередь, лучшие образцы термообработки шелухи превосходят осажденные образцы по сорбционной емкости. Иными словами, менее затратный термический метод позволяет получать более активные сорбенты. В выводах дано менее выигрышное сравнение. Отсутствует прямое сопоставление полученных результатов с литературными данными.
5. В табл. 25 и тексте обсуждается возможность применения полученных сорбентов для очистки сточных вод Владивостока. Здесь возникают три вопроса, на которые следовало бы найти ответы: (1) – каковы концентрации обсуждаемых объектов (ионов металлов) в реальных сточных водах; (2) – существуют ли сорбенты, позволяющие в одну ступень снизить концентрации до значений ПДК; (3) – можно ли

организовать многоступенчатый процесс сорбции разработанными сорбентами для достижения ПДК на выходе?

Приведенные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертации. Диссертационная работа актуальна, выполнена на хорошем квалификационном уровне, ее результаты соответствуют критериям «научная новизна» и «практическая значимость».

Диссертация А.Н. Холомейдик написана хорошим языком, логично, последовательно и стройно. Следует отметить очень большой объем экспериментальных результатов, полученных и обсужденных в диссертационной работе, а также хороший уровень публикаций, составляющих основу работы Анны Николаевны. Содержание опубликованных работ полностью отражает материалы диссертации и ее основные положения. Рассматриваемое исследование в целом представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена задача использования отходов переработки риса в углерод-минеральные сорбенты, имеющая большое значение для области химии сорбционных процессов.

Все выводы и научные положения диссертации убедительно обоснованы разносторонним и обширным экспериментальным материалом, многократно обсуждены на научных конференциях и симпозиумах, достоверны и не вызывают сомнений.

Полученные диссертантом результаты, выводы и рекомендации имеют высокую значимость для науки и практики и могут быть использованы для развития технологий утилизации отходов производства риса, а также для чтения спецкурсов по переработке возобновляемого растительного сырья в химических ВУЗах.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 3 («Химическая связь и строение неорганических соединений») и 5 («Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»).

Автореферат диссертации и опубликованные работы в полной мере отражают основные положения диссертационной работы. Диссертация полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, паспорту специальности

02.00.01, а ее автор, Холомейдик Анна Николаевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий лабораторией комплексной переработки биомассы
ИХХТ СО РАН,

д.х.н., профессор



В.Е. Тарабанько

Тарабанько Валерий Евгеньевич,

Доктор химических наук по специальности 05.21.03 - технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины (1999); профессор по специальности «Физическая химия» (2005).

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) Обособленное подразделение «Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН). (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН)).

E-mail: veta@icct.ru, тел. 8-391-205-19-36

« 14 » сентября 2016 г.

Подпись В.Е. "

ю:

Врио директ

Д.х.н.



А.Г. Аншиц