

Отзыв  
официального оппонента на диссертационную работу  
**Фидченко Михаила Михайловича**  
на тему «Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для  
очистки сточных вод от ПАВ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

**Актуальность.** Данное исследование является актуальным и интересным с точки зрения разработки новых материалов (адсорбентов и катализаторов) для очистки сточных вод от органических загрязнителей. Использование доступных и дешевых исходных материалов для получения эффективных адсорбентов и катализаторов является важным фактором, особенно в условиях повышенной экологической ответственности.

**Достоверность.** Для обеспечения достоверности и новизны результатов и выводов в диссертации применялись современные аналитические методы: РФА, РфЛА, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ТГА, РФЭС и другие. Интерпретация результатов данных методов основывалась на современных представлениях о структуре и свойствах материалов и вполне согласуется с результатами других авторов, представленными в литературе.

Основные положения диссертации были представлены на научных конференциях и симпозиумах различного уровня в форме устных докладов и публикаций в сборниках материалов.

**Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

**Научная новизна работы состоит в следующем:**

1. На основе исследования характеристик глин ряда месторождений Калужской области (желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения, серая и черная палыгорскитовые глины Калиново-Дашковского месторождения) установлено преимущество монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения, обладающей наилучшими характеристиками пористой структуры и содержащей около 8 мас. % железа, для использования в адсорбционных и каталитических процессах очистки сточных вод от органических соединений.

2. Установлено рациональное соотношение компонентов сырья (природная глина Борщевского месторождения: шинная крошка = 75:25), обеспечивающее наилучшие адсорбционные и каталитические характеристики полученного углеродно-минерального материала (УММ).

3. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе глины Борщевского месторождения на их физико-химические свойства. Показано, что наилучшим адсорбентом НПАВ (на примере неолола АФ 9-10), не уступающим в области низких концентраций органического субстрата в водных растворах промышленным микропористым активированным углям, является УММ, пиролизированный при 650 °С. Максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650 вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристалличностью.

4. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе Борщевской глины на суммарное количество кислотных центров поверхности и каталитические свойства в реакциях разложения пероксида водорода и окислительного разложения НПАВ (неонола АФ 9-10) пероксидом водорода. Выявлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладали образцы УММ, пиролизованные в диапазоне 650-750 °С. Степень разложения пероксида водорода в условиях эксперимента составила 70-80 %, степень окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода составила 80 %.

5. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия получения УММ для адсорбционной очистки воды от НПАВ (на примере неонола АФ 9-10): соотношение глина/шинная крошка 75/25, температура пиролиза 650°С, среда – азот.

6. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия синтеза УММ для получения катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода: соотношение глина/шинная крошка 75/25, температура пиролиза 750°С, среда – воздух с ограниченным содержанием O<sub>2</sub>.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Разработан метод получения углеродно-минерального материала из доступного природного и техногенного сырья (природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки) с использованием стандартных, простых технологических операций, что обеспечивает возможность масштабирования производства. Разработанный УММ пригоден для использования как в качестве адсорбента НПАВ из водных растворов, так и катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода. Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование. Предложенный метод получения углеродно-минеральных материалов является одним из возможных способов переработки резинотехнических изделий с получением качественных и недорогих адсорбентов и катализаторов, не уступающих современным разработкам в этой области.

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

Проведенные исследования показали, что разработанные УММ являются эффективными и доступными материалами для очистки сточных вод от органических соединений. Рекомендуется использовать данные материалы для очистки воды от органических соединений на предприятиях, занимающимися проблемами водопользования.

Практические рекомендации по получению углеродно-минеральных материалов могут быть использованы вузами, готовящими специалистов по технологии неорганических веществ: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Ивановский государственный химико-технологический университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет и др.

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

Диссертационная работа изложена на 156 страницах машинописного текста, включает 50 рисунков и 38 таблиц и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Список использованных библиографических источников насчитывает 144 наименования.

**Во введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость работы, методология, методы исследования, обоснована достоверность результатов исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, объем и структура диссертации.

**В первой главе** диссертации (литературный обзор) были рассмотрены теоретические аспекты проблемы очистки воды от органических примесей. Проведен анализ научной литературы по теме диссертации, описаны основные методы очистки воды, их преимущества и недостатки. Также были описаны способы получения УММ из различного сырья и их основные свойства. В завершении первой главы были сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены характеристики объектов исследования и методики экспериментов. Подробно описаны методики получения УММ, методы исследования их свойств и методики проведения адсорбционных и каталитических экспериментов.

**Третья глава** посвящена экспериментальной части, и она состоит из шести разделов.

**В разделе 3.1** приведены результаты исследований по выбору природной глины для синтеза УММ и материала для ее гидрофобизации – шинной крошки – продукта переработки автомобильных шин. Представлена общая схема производства гранулированных УММ и их основные характеристики. В результате исследования свойств полученных образцов УММ для синтеза и дальнейших экспериментов была выбрана желтая Борщевская монтмориллонитовая глина и шинная крошка.

**В разделе 3.2** приведены результаты исследований по влиянию температуры пиролиза на физико-химические свойства образцов УММ, приготовленных на основе желтой Борщевской глины (ПГ) и шинной крошки (ШК). Объектами исследования были 10 образцов УММ на основе желтой Борщевской глины и шинной крошки (соотношение ПГ/ШК=75/25). Пиролиз образцов проводили в температурном диапазоне 350–800°C с шагом в 50°, продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность выдержки при заданной температуре – 1 ч. Представлены результаты элементного анализа исходного сырья и полученных образцов УММ, отличающихся значениями температуры пиролиза. Из представленных данных следует, что исходная глина содержала в своем составе 7,8 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержали железо в диапазоне 2,3–3,9 мас. %. Для всех образцов были получены изотермы адсорбции азота при 77 К и рассчитаны их

текстурные характеристики, а также определены значения суммарной пористости и суммарного объема микро- и мезопор по парам бензола. Приведены результаты рентгенофазового анализа исходной глины и образцов УММ, а также значений  $\zeta$ -потенциала коллоидных систем УММ при 25 °С.

**В разделе 3.3** изучены адсорбционные свойства УММ. Были получены изотермы адсорбции паров воды при 20 °С. По уравнению Ленгмюра было рассчитано число первичных адсорбционных центров адсорбции воды на образцах УММ в зависимости от температуры пиролиза. Сделан вывод о том, что образцы УММ, полученные при 600 °С и выше обладали минимальным количеством ПАЦ. Дополнительные доказательства гидрофобизации образцов представлены данными термогравиметрических исследований.

В качестве органического субстрата было использовано НП АВ неонол АФ9-10. Получены изотермы избыточной адсорбции ненола АФ9-10 при 20°С на исходной глине и УММ, пиролизованных при 450-800 °С. Образец УММ-650 характеризуется резким ростом адсорбции в начальной области изотермы в диапазоне изменения концентрации 5-20 мг/л и формированием плато при  $\Gamma = 14$  мг/г и  $C$  равн ненола  $\sim 19,8$  мг/л. Образцы УММ, пиролизованные при 700-800 °С имели близкие значения величин адсорбции ненола и аналогичную конфигурацию изотерм, причем в области низких равновесных концентраций ненола они проявляли худшие адсорбционные свойства по сравнению с УММ-650. По-видимому, максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650, были вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристалличностью.

**Раздел 3.4** посвящен изучению каталитических свойств УММ. Общую поверхностную кислотность исходной глины и образцов УММ оценивали по термодесорбции  $\text{NH}_3$ . Представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода и окислительному разложению ненола АФ 9-10 пероксидом водорода на образцах глины и УММ. Лучший результат по окислительному разложению НП АВ показали образцы УММ, пиролизованные при 600-750 °С, степень разложения ненола за 30 мин составила  $\sim 80-87$  %. Повышение остаточной концентрации ненола после 60 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УММ адсорбированных продуктов разложения ненола, которые блокируют активные центры.

**Раздел 3.5** посвящен оптимизации процесса синтеза УММ методом планирования эксперимента с использованием плана Плакетта – Бермана.

**В разделе 3.6** приведены результаты модифицирования УММ-750 ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Для определения состояния железа в образцах были проведены исследования методом РФЭС.

**В главе 4** представлена аппаратно-технологическая схема предлагаемой технологии синтеза УММ и выполнена ориентировочная технико-экономической оценка разработанной технологии.

В заключении были подведены итоги исследования, сформулированы основные выводы по работе и рекомендации по дальнейшему развитию темы.

**Замечания и вопросы по работе:**

1. С. 61. При оптимизации параметров синтеза образцов УММ среди независимых факторов не было размера частиц материала. Влияет ли размер частиц образцов УММ на адсорбционные и каталитические характеристики? Проводились ли исследования в этом направлении?
2. С. 87. Что на поверхности УММ является первичными адсорбционными центрами воды?
3. Какова предполагаемая максимальная длительность эксплуатации УММ в динамическом режиме очистки? Возможна ли регенерация слоя УММ?
4. С.104. Таблица 3.13. Находится ли остаточная концентрация НПАВ после окислительного разложения неонала в присутствии образцов УММ в пределах ПДК?
5. С.125. Почему для расчета оценочной стоимости производства УММ был принят годовой выпуск продукта 50 т/год?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Работа является результатом серьезных исследований и экспериментов, направленных на получение дешевых и эффективных углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов. Особенно впечатляет объем экспериментальных данных, полученных автором, а применение современных методов анализа позволило достичь высокой точности и достоверности результатов. Выводы и рекомендации по результатам работы обоснованы научными данными и представляют собой важный вклад в развитие технологии очистки воды.

Основное содержание диссертации изложено в 13 опубликованных работах, из них три в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Web of science, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По своему содержанию диссертация Фидченко М.М. соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ в части направлений исследований п. 1 «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты» и п. 4 «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты».

Таким образом, по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Фидченко М.М. на тему «Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для очистки сточных вод от ПАВ» является завершённой научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Фидченко Михаил Михайлович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент, профессор,  
Мухин Виктор Михайлович - 03.00.16 - Экология, доктор технических наук,  
начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и  
катализаторов акционерного общества «ЭНПО» «Неорганика»

*В.М.*

*u*

Мухин Виктор Михайлович

Тел.: 8-916-651-97-57, e-mail: victormukhin@yandex.ru

Подпись начальника лаборатории активных углей,  
эластичных сорбентов и катализаторов  
АО «ЭНПО «Неорганика», доктора технических  
наук, профессора В.М. Мухина

ЗАВЕРЯЮ:

Помощник генерального директора



Ю.В. Полякова

Акционерное общество «Электростальское научно-производственное  
объединение «Неорганика» (АО «ЭНПО «Неорганика»)  
Адрес: 144001, Россия, Московская обл., г. Электросталь, ул. К. Маркса, 4  
Тел: 84965755006, e-mail: info@neorganika.ru