

## 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.** Для очистки сточных вод от растворенных органических веществ широко используется метод Фентона, основанный на каталитическом окислении органических соединений пероксидом водорода в присутствии катализаторов- соединений железа или других переходных металлов, нанесенных на различные носители, в качестве которых могут быть использованы оксиды алюминия и кремния, активированные угли (АУ), глины. Большой интерес для использования в качестве сорбентов и носителей катализаторов окислительного разложения органических веществ пероксидом водорода в водных средах вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных минералов, модифицированных углеродом.

Тема диссертационной работы М.М. Фидченко актуальна в связи с тем, что она посвящена разработке и исследованию углеродно-минеральных материалов: адсорбентов и катализаторов на основе природной глины и шинной крошки для очистки сточных вод от органических загрязнителей. В качестве исходного сырья использованы дешевые и доступные материалы: природная монтмориллонитовая глина и шинная крошка – продукт переработки автомобильной резины.

**Достоверность** и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих современных аналитических методов исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РфЛА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и ряд других. Интерпретации методов исследования основаны на современных представлениях о структуре и свойствах использованных материалов. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, представленными в литературе.

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

**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.

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, пиролизованный 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 (неолола 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 неолола 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>.

#### **Практическая значимость диссертационной 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**

Практические рекомендации по производству и применению разработанных адсорбентов и катализаторов могут быть использованы предприятиями и организациями, занимающимися проблемами водопользования, а также 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 литературном обзоре** приведены результаты анализа литературных источников в области синтеза и исследования углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов для очистки воды от органических примесей. Обсуждены основные достоинства и недостатки существующих УММ.

**Во второй главе** приведены характеристики объектов исследования, дано описание базовых методик экспериментов. Подробно описаны методики адсорбционных и каталитических экспериментов.

**Третья глава** 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 (ШК). Описана общая схема получения гранулированных УММ из выбранного сырья и основные характеристики полученных материалов. По результатам анализа полученных образцов УММ из различных глин для получения адсорбентов и катализаторов, и дальнейших их исследований была выбрана желтая Борщевская глина.

**В разделе 3.2** приведены результаты исследований по влиянию температуры пиролиза на физико-химические свойства образцов УММ, приготовленных на основе желтой Борщевской глины и шинной крошки. Объектами исследования были 10 образцов УММ на основе желтой Борщевской глины (ПГ) 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 (ПАЦ) 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 НПАВ неонол АФ9-10. НПАВ представляет собой оксиэтилированный нонилфенол. Получены изотермы избыточной адсорбции неанола АФ9-10 при 20°C на исходной глине и УММ, пиролизированных 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  $C_{\text{равн}}$  неанола  $\sim 19,8$  мг/л. Образцы УММ, пиролизированные при 700-800 °С имели близкие значения величин адсорбции неанола и аналогичную конфигурацию изотерм, причем в области низких равновесных концентраций неанола 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 адсорбции  $\text{NH}_3$ .

Представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода и окислительному разложению неанола АФ 9-10 пероксидом водорода на образцах глины и УММ. Лучший результат по окислительному разложению НПАВ показали образцы УММ, пиролизированные при 600-750 °С, степень разложения неанола за 30 мин составила  $\sim 80-87$  %. Повышение остаточной концентрации неанола после 60 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УММ адсорбированных продуктов разложения неанола, 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** приведены основные результаты и выводы по работе.

По результатам проведенных исследований подготовлено техническое задание на проектирование установки для получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов на основе природной глины и шинной крошки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования для реализации производства.

**Замечания и вопросы по работе:**

1. С.34. 2.1.6. Пероксид водорода. Вряд ли имело смысл описывать общеизвестные свойства перекиси водорода.
2. С. 60. «В качестве критериев оптимизации были выбраны  $u_1$  - значения избыточной адсорбции НПАВ (неонол АФ 9-10)...». Что такое избыточная адсорбция?
3. С.71, Таблица 3.4. Почему содержание С в пиролизированных образцах меняется в широких пределах (иногда в 2 раза), а остальных компонентов – нет? Какова погрешность определения С?

4. С.98. В разделе 3.4.3. Выбор концентрации пероксида водорода для окислительного разложения НП АВ указаны только возможные продукты деструкции ПАВ (уравнения 3.7, 3.8) без их определения методом ИК Фурье.
5. С.109. «По стехиометрии для полного окисления 50 мг/л фенола необходима концентрация окислителя - 250 мг/л. Однако в реальных условиях концентрации окислителя 150 мг/л оказалось достаточно для достижения степени окисления 97%.» Почему расход окислителя оказался меньше стехиометрии?
6. Возможно ли использование синтезированных диссертантом УММ для очистки от других типов неионогенных ПАВ, например, ОП-10 и анионогенных, например, сульфанола?

Однако, приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и базируется на большом объеме экспериментальных данных и применении современных методов физико-химического анализа. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

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.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что по результатам проведенных исследований подготовлено техническое задание на проектирование установки для получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов на основе природной глины и шинной крошки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования для реализации производства.

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».

Представленная диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в ней научно обоснован и 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. Полученные результаты, несомненно, имеют важное значение для развития производства адсорбентов и катализаторов, применяемых для очистки сточных вод в России.

Диссертация 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,  
доктор химических наук (02.00.14. Радиохимия),  
заведующий лабораторией хроматографии  
радиоактивных элементов федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
«Институт физической химии и электрохимии имени  
А. Н. Фрумкина Российской академии наук»

  
Милютин Виталий Витальевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук» РФ, 119071, Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп.4.  
Тел.: +7 (495)335-9288, E-mail: [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru).

Подпись В.В. Милютина заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

“ 12 ” апреля 2023



  
Емельянова Н.А.