

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора

Политаевой Натальи Анатольевны

на диссертационную работу **Гафарова Решата Решатовича** на тему:

**«Ионообменно-сорбционная очистка сточных вод от ионов никеля и**

**меди отходом отбелной глины»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук

по научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия

### Для отзыва были представлены:

– диссертационная работа, состоящая из введения, 6 глав, заключения и приложений; работа изложена на 187 страницах, включает 91 рисунок, 66 таблиц, библиографический список из 163 наименований, 6 приложений;

– автореферат на 22 страницах.

### Актуальность темы диссертационной работы

Сточные воды большинства производств представляют собой многокомпонентные коллоидно-дисперсные системы, содержащие взвешенные частицы, высокодисперсные примеси, ионы тяжелых металлов и органические красители, устойчивость которых обусловлена сложными поверхностными явлениями на границе раздела фаз. Эффективное удаление загрязняющих веществ из сточных вод – ключевое направление развития природоохранных технологий. Известно, что перспективным направлением является использование в качестве сорбционных материалов доступных промышленных отходов, в частности отработанной отбелной глины. Ежегодно в РФ образуется более 30 тысяч тонн такого отхода, который на текущий момент не находит широкого применения. Несмотря на очевидную перспективность использования данного материала, коллоидно-химические процессы, протекающие при его применении для очистки сточных вод от ионов никеля, меди и красителя метиленового голубого, остаются недостаточно изученными. В связи с этим разработка эффективного способа

модификации отхода отбелной глины и установление закономерностей его сорбционного взаимодействия с загрязнителями представляется перспективной задачей. Диссертация Гафарова Р.Р. посвящена изучению ионообменно-сорбционной очистки сточных вод от ионов никеля и меди с использованием термически модифицированного отхода отбелной глины и установлению характера влияния термообработки на структурные, поверхностные и сорбционные свойства материала. В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы является **актуальной и с научной, и с практической точек зрения**, что говорит о важности выполненной диссертации.

### **Общая характеристика работы**

**Во введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, анализирует степень её разработанности, формулирует цель и задачи, раскрывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, описывает методологию и методы исследования, представляет положения, выносимые на защиту, а также приводит сведения о достоверности результатов, их апробации, внедрении, публикациях и личном вкладе соискателя. Отражены объём и структура диссертации.

**В первой главе** представлен аналитический обзор современных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических красителей. Особое внимание уделено сорбционным технологиям и использованию в качестве сорбентов природных и модифицированных глинистых материалов, а также отходов промышленности. Подробно обсуждаются физико-химические основы адсорбции и ионного обмена на слоистых алюмосиликатах. На основе анализа литературных данных автор обосновывает выбор отработанной отбелной глины в качестве перспективного сырья для получения эффективного сорбционного материала. В завершении главы формулируются направления собственных исследований.

**Во второй главе** охарактеризованы объекты исследования: модельные растворы, содержащие ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и краситель метиленовый голубой, а

также исходный отход отбелной глины. Приведены методики термической модификации материала, подробно описаны физико-химические методы исследования (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, дифференциально-термический анализ, определение  $\zeta$ -потенциала и др.), а также методики проведения сорбционных экспериментов и обработки полученных данных.

**В третьей главе** представлены результаты комплексного исследования физико-химических свойств исходной и термически модифицированной отработанной отбелной глины. Изучены фракционный состав, насыпная и истинная плотность, оксидный и элементный состав, морфология поверхности. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния установлены структурные изменения, происходящие при термообработке: дегидратация, деструкция органических остатков, образование аморфного углерода. Рассчитаны параметры кристаллической решётки и область когерентного рассеяния. Определены текстурные характеристики (удельная поверхность, объём пор, распределение пор по размерам). Показано, что материал, модифицированный при 350 °С (ООГ350), обладает максимальной удельной поверхностью и оптимальной мезопористой структурой.

**В четвёртой главе** исследовано влияние технологических факторов на эффективность очистки модельных вод. Установлены зависимости степени извлечения загрязняющих веществ от температуры термообработки сорбента, размера его частиц, дозировки, рН среды. Изучено влияние термоактивации на ионообменные свойства глины: показано, что при 350 °С происходит выщелачивание катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) из кристаллической решётки, что способствует более эффективному поглощению ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Исследованы электроповерхностные свойства: определен  $\zeta$ -потенциал, установлена его зависимость от рН и концентрации ионов металлов. Методом математического планирования эксперимента получены уравнения регрессии, описывающие влияние дозы

сорбента, температуры обжига, времени контакта и температуры среды на эффективность очистки. Построены поверхности отклика, определены оптимальные параметры процесса.

**В пятой главе** приведены результаты сорбционных исследований. Получены изотермы адсорбции метиленового голубого, ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  на образцах ООГ250, ООГ350 и ООГ450. Выполнена математическая обработка экспериментальных данных с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича. Установлено, что процессы адсорбции наиболее адекватно описываются моделью Дубинина–Радускевича, что свидетельствует о существенном вкладе физической сорбции в микропорах углеродной фазы. Рассчитаны термодинамические параметры, значения которых указывают на самопроизвольность процессов и смешанный диффузионный контроль. Проведён кинетический анализ, определены коэффициенты внешней и внутренней диффузии, рассчитан критерий Био. Предложен механизм очистки, включающий ионный обмен, сорбцию и реагентное осаждение.

**В шестой главе** представлены результаты опытно-промышленной апробации разработанного сорбционного материала на примере очистки сточных вод лакокрасочного производства ООО «Белрегионцентр». Показано, что применение ООГ350 позволяет снизить концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  ниже нормативных значений. Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки. Предложен способ утилизации отработанного сорбента в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов, что подтверждено испытаниями на предприятии ООО «ГЭКОР+». Выполнена оценка предотвращённого эколого-экономического ущерба, составившего около 1 млн рублей в год.

**В заключении** подведены итоги выполненного исследования, сформулированы основные выводы, приведены рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Все разделы диссертации обладают **внутренним единством**. Разделы логически взаимосвязаны, а выводы базируются на результатах предшествующих этапов исследования. Представленная диссертация

написана автором самостоятельно. Текст работы демонстрирует единообразие терминологии и подходов к решению поставленных задач, что свидетельствует о личном вкладе соискателя.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обладают высокой степенью обоснованности. Они базируются на данных, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования: рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, дифференциально-термического анализа, электрофоретического определения  $\zeta$ -потенциала, атомно-абсорбционной спектроскопии, лазерной гранулометрии и др. Достоверность научных положений подтверждена корректной статистической обработкой экспериментальных данных, высокими значениями коэффициентов корреляции при аппроксимации изотерм и кинетических кривых, а также положительными результатами опытно-промышленных испытаний на предприятиях ООО «Белрегионцентр» и ООО «ГЭКОР+». Логические построения и формулировки выводов и рекомендаций не содержат противоречий.

**Новизна научных положений, выводов и рекомендаций** выражается в следующем:

Автором установлены закономерности модифицирования сорбционного материала на основе отработанной отбелной глины путем его термоактивации при температурах до 350 °С, заключающиеся в контролируемом термическом разложении гидроксильных групп и частичной деструкции межатомных связей кристаллической решетки монтмориллонита. Это инициирует направленное

выщелачивание катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) с образованием дополнительных дефектных участков и координационно-ненасыщенных центров, что обеспечивает повышение сорбционной емкости до 1,7 раза для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  и до 1,3 раза для метиленового голубого. Установлена корреляция между степенью термической деструкции решетки и селективностью образующихся центров к целевым ионам.

Соискателем установлены коллоидно-химические закономерности изменения параметров двойного электрического слоя при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  на термически модифицированной отбеленной глине. Показано, что специфическая адсорбция катионов с образованием поверхностных комплексов типа  $\equiv\text{Si}-\text{OCu}^+$  инициирует перераспределение заряда в системе «твердая фаза – раствор». Процесс включает последовательные стадии: хемосорбцию в плоскости Штерна, компенсацию объемного заряда и перезарядку поверхности, что приводит к смене знака  $\zeta$ -потенциала на границе скольжения. Диапазон изменения  $\zeta$ -потенциала составляет от -29,2 мВ (при pH 6,5–7,5) до +11,6 мВ в результате перезарядки поверхности при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

Автор выявил, что для всех исследованных сорбционных систем значения критерия Био ( $B_i$ ) находятся в диапазоне 1,7–2,3, что соответствует области смешанного диффузионного контроля. При этом для  $\text{Cu}^{2+}$  ( $B_i = 2,3$ ) вклад внутренней диффузии возрастает, тогда как для метиленового голубого ( $B_i = 1,7$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$  ( $B_i = 1,9$ ) существенную роль сохраняет внешняя диффузия.

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

Автором сформулированы теоретические представления о закономерностях модифицирования отработанной отбеленной глины путём термоактивации при температурах до 350 °С, заключающиеся в контролируемом термическом разложении гидроксильных групп и частичной деструкции межатомных связей кристаллической решётки монтмориллонита, что инициирует направленное выщелачивание межслоевых катионов с образованием дополнительных дефектных участков и координационно-ненасыщенных центров.

Установлены коллоидно-химические закономерности изменения параметров двойного электрического слоя при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  на термически модифицированной отбелной глине.

На основе отхода отбелной глины, термоактивированного при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , разработан высокоэффективный сорбционный материал. Определены рациональные параметры очистки сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и красителя метиленового голубого: доза сорбента –  $1,5\text{ г/дм}^3$ , температура обработки –  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Предложена принципиальная технологическая схема водоочистки, прошедшая полупромышленные испытания в условиях ООО «Белрегионцентр». Разработан способ утилизации отработанного сорбента в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов.

**Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций** обеспечивается корректным использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, выполненных на современном сертифицированном оборудовании Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. Достоверность практических рекомендаций подтверждена актами опытно-промышленных испытаний, проведённых на предприятии ООО «Белрегионцентр» (г. Старый Оскол). Эффективность предложенного способа утилизации отработанного сорбционного материала в качестве пигмента-наполнителя подтверждена испытаниями в производственной лаборатории ООО «ГЭКОР+» (г. Белгород).

Результаты работы прошли широкую **апробацию**. Основные положения диссертации были представлены на международных и всероссийских научно-практических конференциях, включая форумы по рациональному использованию природных ресурсов, переработке техногенного сырья и современным технологиям в области защиты окружающей среды, что свидетельствует о профессиональном обсуждении выводов автора.

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ. Получено 1 свидетельство о регистрации ноу-хау.

**Личный вклад автора** подтверждается его участием в постановке цели и задач исследования, выборе методов анализа, проведении экспериментальных работ по термической модификации отработанной отбелной глины, обработке и интерпретации полученных данных, а также подготовке публикаций. Доля участия автора в публикациях в изданиях, включённых в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, является определяющей. Изложенное позволяет утверждать о существенном личном вкладе соискателя в развитие научных представлений в области коллоидной химии и сорбционной очистки сточных вод.

Предложенные автором диссертации решения **аргументированы и оценены в сравнении с известными аналогами.** Автором проведено сопоставление эффективности сорбционной очистки сточных вод с использованием исходного отхода отбелной глины, материала, термоактивированного при различных температурах (250, 350 и 450 °С), а также традиционно применяемых сорбентов. Установлено, что разработанный материал ООГ350 превосходит по сорбционной ёмкости исходную глину в 1,7 раза по ионам тяжёлых металлов и в 1,3 раза по метиленовому голубому.

**Положения,** выдвигаемые для публичной защиты, сформулированы автором корректно, **содержат новые научные результаты** и в полной мере отражают суть проведённого исследования. Каждое из защищаемых положений логически обосновано в соответствующих главах диссертации и подтверждено полученными эмпирическими данными. Представленные положения являются оригинальными и не повторяют результаты, полученные другими авторами.

При ознакомлении с материалами диссертационной работы Гафарова Решата Решатовича возникли **следующие вопросы и замечания:**

1. Автором установлено, что оптимальная температура термообработки отработанной отбелной глины составляет 350 °С. Чем обусловлен выбор именно этого температурного интервала и каким образом были определены границы его оптимальности для всех исследуемых загрязнителей?

2. В работе показано, что при термообработке ООГ350 образуется аморфный углерод. Каким образом можно охарактеризовать структуру и свойства этой углеродной фазы и как она влияет на селективность сорбции по отношению к различным загрязнителям?

3. В третьей главе на основании рентгеноструктурного анализа рассчитаны эффективные параметры кристаллической решётки для ООГ350, при этом объём элементарной ячейки увеличивается почти втрое по сравнению с исходной глиной. Насколько корректен такой расчёт для материала, который по данным РФА содержит значительную аморфную углеродную фазу и характеризуется развитой мезопористой структурой? Каким образом учитывалось влияние пористости и дефектности на результаты определения параметров решётки?

4. В работе приведён расчёт предотвращённого эколого-экономического ущерба, составившего около 1 млн рублей в год. Учтены ли в этом расчёте затраты на термическую обработку отбеленной глины и на последующую утилизацию отработанного сорбционного материала?

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней**

Диссертация **Гафарова Решата Решатовича** является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой **содержится решение научной задачи** по разработке эффективного ионообменно-сорбционного материала на основе отхода отбеленной глины для очистки сточных вод от ионов никеля, меди и красителя метиленового голубого, имеющей **существенное значение для развития соответствующей отрасли знаний** (технические науки) в области коллоидной химии.

Учитывая актуальность исследуемых вопросов, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертационная работа на тему: **«Ионообменно-сорбционная очистка сточных вод от ионов никеля и меди отходом отбеленной глины»**

