

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гриднської Тетяни Василівни
«Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з
рисового лушпиння», поданої на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія
неорганічних речовин

1. Відповідність дисертації спеціальності і галузі науки, за яких її представлено до захисту

Тема роботи відповідає паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Напрями досліджень також відповідають зазначеним в паспорті спеціальності:

- розширення сировинної бази виробництва мінеральних добрив, неорганічних солей, кислот, лугів, сорбентів і пігментів;
- переробка, утилізація, знешкодження та повторне використання твердих, рідких і газових відходів.

2. Актуальність теми дисертації

Актуальність теми обумовлена збільшенням потреби промисловості в різних типах аморфних кремнеземів. Відбувається розширення використання SiO_2 в високотехнологічних галузях. До аморфного силіцій(IV) оксиду висувають певні вимоги, але основними є аморфна структура, ступінь чистоти та розмір частинок. Аморфний силіцій (IV) оксид широко використовується в електроніці, косметології (зубні паста, креми), медицині, у виробництві будівельних матеріалів та виробів зі скла, кераміки, абразивів, бетонних виробів, у виробництві гум та вогнетривів, в лакофарбовій промисловості, у виробництві сонячних батарей та ін.

Існує необхідність розробки технології отримання аморфного кремнезему з нетрадиційних сировинних джерел. Оскільки, традиційний спосіб одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з кварцу або природних

силікатів характеризується багатостадійністю, складністю обладнання та високою енергоємністю.

В той же час в Україні наявні багатотоннажні відходи рисопереробних заводів – рисове лушпиння, до складу якого входить близько 20% SiO_2 . Отже, створення економічно ефективної технології для одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів є актуальною науковою та прикладною задачею.

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі «Процеси та апарати та загальна хімічна технологія» ДВНЗ УДХТУ, у рамках держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів переробки рослинної сировини в цінні хімічні продукти» (№ ДР 0106U001662 від 01.12.2006), держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів отримання дисперсних матеріалів із рослинної і мінеральної сировини» (№ ДР 0111U008134 від 01.12.2010) та держбюджетної НДР МОН України «Фізико-хімічні основи процесу одержання теплової енергії та аморфного діоксиду кремнію із відходів рисового виробництва» (№ ДР 0111U000112 від 01.01.2011).

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі. Достовірність результатів досліджень

Ступінь обґрунтованості наукових положень в роботі Гридневої Т.В. є достатнім базується на аналізі літературних джерел та великої кількості термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень.

Термодинамічний аналіз проводили з використанням програми ASTRA 4.0, застосовували дериватографічний метод аналізу, статистичну обробку отриманих результатів та математичне моделювання на ЕОМ.

Дослідження проводились із застосуванням рентгенофазового та комплексного термічного аналізів, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням растрового електронного мікроскопа "РЕММА-106І" та

оптичної мікроскопії, а також відповідно до методик, викладених в діючих стандартах.

Теоретичні припущення та результати експериментальних досліджень не вступають в протиріччя з загальними положеннями та теоріями.

5. Значимість результатів для наукового і практичного використання.

Одержано такі наукові результати:

- сформульовано теоретичні уявлення про механізм витягу лігніну та целюлози з рисового лушпиння рідкими екстрагентами, це дозволило визначити характер залежностей вмісту силіцій (IV) оксиду в твердому залишку від концентрації екстрагентів, їх поверхневого натягу, ступеня подрібнення твердого матеріалу, інтенсивності перемішування фаз, температури та тривалості процесу;
- за результатами термодинамічного аналізу процесу піролізу рисового лушпиння показано, що збільшення температури до 1600K не забезпечує достатньої глибини розкладання вуглеводневих складових рисового лушпиння;
- визначено термодинамічно можливі реакції пароводяної конверсії рисового лушпиння та встановлені залежності рівноважного ступеня перетворення карбону в результаті його газифікації від температури.
- визначено кінетичні параметри процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції та запропоновані хімічні схеми цих процесів.

6. Практичне значення одержаних результатів:

Запропоновано технологію виробництва одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів рисопереробних підприємств.

Аморфний силіцій (IV) оксиду може знайти застосування: в лакофарбовій промисловості. Випробування, проведені на підприємстві СП ПРАТ «Софрахім», м. Павлоград показали, що додавання до складу лаку 0,5 % мас. аморфного силіцій(IV) оксиду дозволяє в 1,3 рази збільшити відносну міцність покриття.

Також можливе його застосування в гумовій промисловості. Випробування, проведені на підприємстві ТОВ «Еластомір», м. Горлівка показали що підвищується опір до роздирання та стійкість до зносу в гумах.

Встановлено склад рисового лушпиння, як вихідної сировини для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з вмістом $\text{SiO}_2 = 99,90\%$ мас.

Отримано кінетичну модель процесу, визначені оптимальні умови витягу лігніну і целюлози, як першої та другої стадій одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти.

Встановлено умови, в яких ступінь екстракції лігніну складає 30% мас, а целюлози – 25% мас. Після реалізації двох стадій процесу екстракції ступінь витягу карбонвмісних сполук складає 57 %мас.

Визначено умови вилучення залишкових карбонвмісних компонентів (температура 885–913К та тривалість 10хв.).

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання силіцій (IV) оксиду з рисового лушпиння.

Рівень новизни підтверджено патентом України на винахід.

7. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях

За темою дисертації опубліковано 27 робіт, серед них 13 статей у фахових наукових виданнях України, 2 статті у виданнях України, що входять до наукометричних баз, 11 тез доповідей на наукових міжнародних конференціях, 1 патент України на винахід.

8. Зауваження до дисертаційної роботи

1. В аналітичному огляді використано закордонні літературні джерела [57-69] не останніх років 1957 - 1981рр.

2. В роботі програма для термодинамічних розрахунків ASTRA 4.0 названа сучасним програмним забезпеченням (с.19). Наскільки доцільно називати сучасним програмне забезпечення 1991р. випуску.

3. На с.90 зазначено, що «при обробці РЛ водно-кислотним розчином одночасно видаляються небажані домішки оксидів металів». Бажано було б привести експериментальне підтвердження. Склад екстрагенту, тощо.

4. На с. 94 – рис. 4.18 та 4.19 не вказано ні якого статистичного критерію, який підтверджує адекватність моделі.

5. На с.97 сформульовано висновки, в п.3 вказане рівняння та зазначене, що воно адекватно описує експериментальні дані. Не вказано достовірності апроксимації.

6. В розділі 6 на кресленні та в описі технологічної схеми не вказано методи вилучення з екстрагенту розчинених лігніну та целюлози та їх подальшого використання, або утилізації. Хоча згідно таблиць матеріального балансу (с.138-139) їх кількість порівняна з кількістю цільового продукту – 300 кг на 1-й стадії та 190 кг на 2-й стадії. Кількість силіцій (IV) оксиду – 228 кг.

Висновок

Дисертаційна робота Гриднєвої Тетяни Василівни «Одержання аморфного силіцій (IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння» є завершеною науково-дослідною роботою.

Розроблено технологію одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів рисопереробної промисловості. Водночас вирішується проблема утилізації відходів та одержання кондиційного продукту, що підтверджено актами зовнішньої експертизи.

Актуальність обраної теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих в роботі, їх достовірність і новизна, повнота їх викладу в опублікованих працях, значення отриманих результатів, зміст дисертації та її завершеність дозволяє зробити висновок, що дисертаційна робота Гриднєвої Тетяни Василівни задовольняє вимогам пп. 9, 11 та 12 «Порядку

силікатів характеризується багатостадійністю, складністю обладнання та високою енергоємністю.

В той же час в Україні наявні багатотоннажні відходи рисопереробних заводів – рисове лушпиння, до складу якого входить близько 20% SiO_2 . Отже, створення економічно ефективної технології для одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів є актуальною науковою та прикладною задачею.

3. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі «Процеси та апарати та загальна хімічна технологія» ДВНЗ УДХТУ, у рамках держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів переробки рослинної сировини в цінні хімічні продукти» (№ ДР 0106U001662 від 01.12.2006), держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів отримання дисперсних матеріалів із рослинної і мінеральної сировини» (№ ДР 0111U008134 від 01.12.2010) та держбюджетної НДР МОН України «Фізико-хімічні основи процесу одержання теплової енергії та аморфного діоксиду кремнію із відходів рисового виробництва» (№ ДР 0111U000112 від 01.01.2011).

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі. Достовірність результатів досліджень

Ступінь обґрунтованості наукових положень в роботі Гридневої Т.В. є достатнім базується на аналізі літературних джерел та великої кількості термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень.

Термодинамічний аналіз проводили з використанням програми ASTRA 4.0, застосовували дериватографічний метод аналізу, статистичну обробку отриманих результатів та математичне моделювання на ЕОМ.

Дослідження проводились із застосуванням рентгенофазового та комплексного термічного аналізів, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням растрового електронного мікроскопа "РЕММА-106І" та

оптичної мікроскопії, а також відповідно до методик, викладених в діючих стандартах.

Теоретичні припущення та результати експериментальних досліджень не вступають в протиріччя з загальними положеннями та теоріями.

5. Значимість результатів для наукового і практичного використання.

Одержано такі наукові результати:

- сформульовано теоретичні уявлення про механізм витягу лігніну та целюлози з рисового лушпиння рідкими екстрагентами, це дозволило визначити характер залежностей вмісту силіцій (IV) оксиду в твердому залишку від концентрації екстрагентів, їх поверхневого натягу, ступеня подрібнення твердого матеріалу, інтенсивності перемішування фаз, температури та тривалості процесу;
- за результатами термодинамічного аналізу процесу піролізу рисового лушпиння показано, що збільшення температури до 1600K не забезпечує достатньої глибини розкладання вуглеводневих складових рисового лушпиння;
- визначено термодинамічно можливі реакції пароводяної конверсії рисового лушпиння та встановлені залежності рівноважного ступеня перетворення карбону в результаті його газифікації від температури.
- визначено кінетичні параметри процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції та запропоновані хімічні схеми цих процесів.

6. Практичне значення одержаних результатів:

Запропоновано технологію виробництва одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів рисопереробних підприємств.

Аморфний силіцій (IV) оксиду може знайти застосування: в лакофарбовій промисловості. Випробування, проведені на підприємстві СП ПРАТ «Софрахім», м. Павлоград показали, що додавання до складу лаку 0,5 % мас. аморфного силіцій(IV) оксиду дозволяє в 1,3 рази збільшити відносну міцність покриття.

Також можливе його застосування в гумовій промисловості. Випробування, проведені на підприємстві ТОВ «Еластомір», м. Горлівка показали що підвищується опір до роздирання та стійкість до зносу в гумах.

Встановлено склад рисового лушпиння, як вихідної сировини для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з вмістом $\text{SiO}_2 = 99,90\%$ мас.

Отримано кінетичну модель процесу, визначені оптимальні умови витягу лігніну і целюлози, як першої та другої стадій одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти.

Встановлено умови, в яких ступінь екстракції лігніну складає 30% мас, а целюлози – 25% мас. Після реалізації двох стадій процесу екстракції ступінь витягу карбонвмісних сполук складає 57 %мас.

Визначено умови вилучення залишкових карбонвмісних компонентів (температура 885–913К та тривалість 10хв.).

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання силіцій (IV) оксиду з рисового лушпиння.

Рівень новизни підтверджено патентом України на винахід.

7. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях

За темою дисертації опубліковано 27 робіт, серед них 13 статей у фахових наукових виданнях України, 2 статті у виданнях України, що входять до наукометричних баз, 11 тез доповідей на наукових міжнародних конференціях, 1 патент України на винахід.

8. Зауваження до дисертаційної роботи

1. В аналітичному огляді використано закордонні літературні джерела [57-69] не останніх років 1957 - 1981рр.

2. В роботі програма для термодинамічних розрахунків ASTRA 4.0 названа сучасним програмним забезпеченням (с.19). Наскільки доцільно називати сучасним програмне забезпечення 1991р. випуску.

3. На с.90 зазначено, що «при обробці РЛ водно-кислотним розчином одночасно видаляються небажані домішки оксидів металів». Бажано було б привести експериментальне підтвердження. Склад екстрагенту, тощо.

4. На с. 94 – рис. 4.18 та 4.19 не вказано ні якого статистичного критерію, який підтверджує адекватність моделі.

5. На с.97 сформульовано висновки, в п.3 вказане рівняння та зазначене, що воно адекватно описує експериментальні дані. Не вказано достовірності апроксимації.

6. В розділі 6 на кресленні та в описі технологічної схеми не вказано методи вилучення з екстрагенту розчинених лігніну та целюлози та їх подальшого використання, або утилізації. Хоча згідно таблиць матеріального балансу (с.138-139) їх кількість порівняна з кількістю цільового продукту – 300 кг на 1-й стадії та 190 кг на 2-й стадії. Кількість силіцій (IV) оксиду – 228 кг.

Висновок

Дисертаційна робота Гриднєвої Тетяни Василівни «Одержання аморфного силіцій (IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння» є завершеною науково-дослідною роботою.

Розроблено технологію одержання аморфного силіцій (IV) оксиду з відходів рисопереробної промисловості. Водночас вирішується проблема утилізації відходів та одержання кондиційного продукту, що підтверджено актами зовнішньої експертизи.

Актуальність обраної теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих в роботі, їх достовірність і новизна, повнота їх викладу в опублікованих працях, значення отриманих результатів, зміст дисертації та її завершеність дозволяє зробити висновок, що дисертаційна робота Гриднєвої Тетяни Василівни задовольняє вимогам пп. 9, 11 та 12 «Порядку

присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор Гриднєва Тетяна Василівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент
кандидат технічних наук, доцент
кафедри хімії та охорони праці
Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля


О.М. Корчуганова

*Підпис Корчуганової О.М.
засвідчено
ст.печ. В/к*



Корчуганова О.В.

*Відрук надійшов до секретаря
з 02.07.02 06.09.2018р.*

*Вчений
секретар*

Мол. Макаренко Н.П.