

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Холомейдик** **Анны Николаевны**: «Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса», представленную к защите в диссертационный совет Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Комплексная утилизация отходов, особенно если эти отходы не содержат загрязняющих веществ, является актуальной задачей как в России, так и за рубежом. Особый интерес представляет возможность получения из многотонных отходов продукт, востребованный промышленностью. Так, плодовая оболочка риса является трудно перерабатываемым отходом рисоводства. Только в России получают свыше 220 тысяч тонн шелухи рисовых зерен ежегодно. Применение данного типа отходов в качестве фуража для домашних животных затруднено в связи с их прочной структурой. В то же время плодовая оболочка риса характеризуется высоким содержанием кремния (от 3 до 14% от сухого веса), в связи с чем можно предположить возможность использования рисовой шелухи для получения диоксида кремния высокой чистоты. Однако существующие технологические трудности и недостаточность понимания физико-химических процессов при обработке растительного сырья являются существенными проблемами, тормозящими практическое использование данного сырья. Именно решению этих фундаментальных и практических проблем посвящена диссертационная работа А.Н. Холомейдик.

**Новизна исследований диссертанта заключается** в установлении закономерностей изменения состава и строения шелухи риса в зависимости от способов переработки сырья и выявлении технологических характеристик переработки сырья для получения продуктов с заданными свойствами. При этом наряду с химическим составом продуктов возможно направленное изменение их поверхностных характеристик. Размер получаемых частиц может варьировать от 2 до 200 мкм, а величина удельной поверхности от 170 до 400 м<sup>2</sup>/г. Было установлено, что для получения аморфного кремнезема высокой чистоты достаточно использовать минимальную обработку сырья. Впервые было показано, что получаемый из плодовых оболочек аморфный кремнезем может быть использован для производства молекулярных сит с определенным диаметром ячеек. Изучены особенности физико-химических изменений растительного сырья в процессе кислотной обработки, имеющие влияние на значение удельной поверхности получаемого препарата, сорбционную емкость по отношению к ионам меди. Установлено, что осажденный из щелочных гидролизатов плодовых оболочек риса аморфный кремнезем характеризуется более высокими значениями удельной поверхности по азоту по сравнению с аморфным кремнеземом, полученным другими методами. В результате исследований было установлено, что продукты, получаемые при минимальной обработке, могут быть использованы для очистки природных и сточных вод от ионов кадмия, марганца, меди и свинца при рН в диапазоне 5,06-7,77. Был проведен сравнительный анализ получаемых продуктов, предложены технологические решения для получения продуктов с заданными свойствами и в зависимости от состава и свойств первичного сырья.

Данные выводы получены диссертантом на основании большого количества экспериментов с использованием современных инструментальных методов: термографии, РФА, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и РФЭ- спектроскопии.

Автор вынес **ряд положений на защиту**, среди которых закономерности изменения состава кремний- и углеродсодержащих продуктов в зависимости от физико-химических условий переработки рисовой шелухи. Эти закономерности были выявлены с использованием новейших инструментальных методов анализа. При этом особое внимание было обращено на поверхностные характеристики получаемых продуктов: морфологию, структуру, сорбционные свойства.

По материалам диссертации автор опубликовал 20 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и один патент Российской Федерации.

Диссертация изложена на 136 страницах, состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, изложения результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы. Текст диссертации включает 37 рисунков и 25 таблиц. Список литературы насчитывает 225 источника.

**В обзоре литературы** автором детально рассмотрена структура кремнезема, его свойства, применение и источники получения. Показаны примеры сорбентов на основе диоксида кремния. Во второй части литературного обзора приведено описание растительных источников аморфного диоксида кремния, в частности, указано, что наиболее распространенным и богатым по содержанию источником кремнезема являются плодовые оболочки риса. Далее даны примеры применения материалов, полученных из рисовой шелухи. В конце литературного обзора сделаны выводы, которые указывают на имеющийся в промышленности большой спрос на аморфный кремнезем, перспективность получения аморфного диоксида кремния из многотоннажных возобновляемых отходов, к которым в том числе относится шелуха рисовых зерен, а также обращено внимание на недостаточность теоретических и практических разработок в данной области.

В главе «Методика эксперимента» описаны схемы получения кремний- и углеродсодержащих продуктов из растительных материалов. В работе исследованы плодовые оболочки риса и овса, хвой лиственницы даурской и ели корейской, минеральные источники кремнезема: диатомит из Австралии, кремнезем, выделенный из термальных вод Камчатки, и другие материалы. Далее дано детальное описание использованных методов исследования.

Полученные экспериментальные результаты представлены в 4-х разделах главы 3. **В первой части** главы приведены данные по характеристикам и выходу кремний- и углеродсодержащих образцов из рисовой шелухи в зависимости от условий их получения. **Во второй части** представлены результаты по изучению структурных особенностей полученных образцов аморфного кремнезема методами рентгенофазного анализа, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектроскопии. В конце раздела дано заключение, где обобщены результаты исследований поверхностей препаратов аморфного диоксида кремния, полученных из различных растительных материалов и неорганических соединений.

**В третьей части** главы 3 диссертации приведены данные о поверхностных свойствах кремний- и углеродсодержащих образцов, полученных из плодовых оболочек риса.

Методом сканирующей микроскопии изучена морфология исходной рисовой шелухи и произведенного на ее основе кремнезема. Также представлены данные по изучению удельной поверхности и пористости образцов аморфного диоксида кремния.

**В четвертой части** главы 3 представлены результаты исследования возможностей извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов продуктами переработки рисовой шелухи. Автор приводит расчёты химических равновесий в модельных системах. Далее представлены данные по сорбции ионов кадмия, марганца, меди и свинца. В этой части работы также дана характеристика размера пор получаемого кремнезема и распределения пор по размеру. В конце четвертой части представлены данные об извлекаемости тяжелых металлов из различных растворов полученным аморфным оксидом кремния.

**Научно-практическая значимость.** Полученные диссертантом новые результаты расширяют и углубляют наши теоретические представления о биогенном кремнеземе в растениях и физико-химических процессах, происходящих при обработке растительного сырья. Автором разработан и описан ряд новейших технологических приемов и методов переработки отходов рисоводства и показаны возможности высокоэффективного использования получаемых продуктов для решения ряда задач промышленности, а также для защиты окружающей среды.

#### **Замечания.**

1. В литературном обзоре отсутствуют данные о масштабах выращивания риса и получения рисовой шелухи в России и в мире. Учитывая, что работа посвящена вопросам переработки плодовых оболочек риса, такая информация была бы полезна для оценки актуальности проблемы и важности ее решения.
2. В списке литературы работы желательно размещать в алфавитном порядке, а не по мере цитирования, хотя оба способа представления литературы имеют гости и могут быть использованы по усмотрению автора. ГОСТ Р 7.0.5–2008, использованный автором, обычно более удобен при написании научных статей.
3. В разделе о научной новизне указано, что при обработке плодовых оболочек риса можно получать аморфный кремнезём с порами диаметром 4-8 нм. В то же время в выводах приведены другие размеры пор – 1-67 нм. Чем можно объяснить такое несоответствие?
4. В разделе «Исходное сырье и его подготовка» дан список использованных материалов. Хотелось бы иметь больше информации об этих материалах. Например, говорится о «диатомите из Австралии», но не указаны ни месторождение, ни элементный состав. Также отсутствуют данные о составе отходов. Для части использованных материалов представлены их ГОСТы, но нет более детальной информации о составе и свойствах.
5. При расчётах химических равновесий диссертант использовал только одну модель Ленгмюра. Было бы важно провести дополнительные расчеты с помощью других моделей (Фрейндлиха, полужонированной, логарифмической и др.), что позволило бы получить более детальную информацию о возможных механизмах сорбции тяжелых металлов различными продуктами производства аморфного кремнезема.

6. На графиках сорбции указаны только усредненные результаты, но отсутствуют доверительные интервалы полученных величин.
7. При расчётах максимальных значений сорбции металлов желательно указать коэффициенты детерминации.
8. В выводе 4 неясно, что подразумевается под термином «природа кислоты».

Высказанные замечания не снижают качества представленной диссертации, а во многом являются частью научной дискуссии, что свидетельствует о важности проведенной работы.

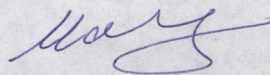
Следует отметить, что диссертация написана хорошим литературным языком и хорошо оформлена. Основные экспериментальные данные получены лично Анной Николаевной Холомейдик и достоверность результатов работы не вызывает сомнения, а сформулированные выводы являются обоснованными и убедительными. Автореферат полно и адекватно отражает содержание диссертации, а в публикациях автора отражены основные результаты и выводы диссертации.

В целом, по актуальности проблемы и ее решению диссертантом, новизне и объему экспериментальных исследований, теоретической и практической значимости полученных результатов представленная работа Холомейдик А.Н. «Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Холомейдик А.Н. заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

#### **Официальный оппонент:**

Старший научный сотрудник  
ФГБУН Института фундаментальных проблем биологии РАН,  
доктор биологических наук (специальность – 03.00.12 – физиология и биохимия растений,  
03.00.27 - почвоведение)

Матьковский Александр Александрович  
20.09.2014



142290, Пушкино, ул. Институтская 2,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт фундаментальных  
проблем биологии Российской академии наук (ФГБУН ИФПБ РАН)  
Тел.: +7 (4967) 73-29-88 (р.), +7 (926) 72-82-785 (дом),  
E-mail: vvmatichenkov@rambler.ru