## Отзыв

## на автореферат диссертации Сагидуллина Алексея Каусаровича «ГИБРИДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Очистка водоемов от загрязнений токсичными металлами (ТМ), в частности ионами кадмия, является актуальной проблемой для многих регионов мира. Основными источниками поступления ТМ в природные воды являются сточные воды различных производств и отходы горнорудной отрасли. Требуются эффективные, доступные и экологически безопасные сорбционные методы обработки и очистки с применением быстрой эвакуации отходов и возможной дальнейшей регенерацией. Углеродные адсорбенты получили широкое технологическое распространение, благодаря высокой удельной поверхности и сорбционной емкости. Известно, что наноматериалы с высокой удельной поверхностью и привитыми активными поверхностными функциональными группами (ПФГ) могут выступать высокоэффективными адсорбентами, однако их практическое применение ограничено. Поэтому необходимость в разработке повых решений для извлечения ионов Cd(II) и других потенциально опасных металлов из водных растворов, направленных на поиск методов получения гибридных адсорбентов, сочетающих в себе наличие ПФГ, развитую удельную поверхность, механическую прочность, химическую устойчивость и другие свойства не вызывает сомнений.

Целью работы является разработка мезопористых углеродных сорбентов на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб», модифицированных гуминовыми кислотами и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств для извлечения ионов Cd(II) при доочистке сточных вод и участков локального загрязнения; оценка возможности совместного извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из их смесей.

В процессе достижения основной цели работы автором был поставлен и последовательно решен ряд задач, связанных с необходимостью синтеза гибридных сорбентов, сочетающих свойства мезопористого углеродного сорбента и гуминовых кислот как сильнейших и эффективных комплексообразователей, образующих устойчивые комплексы с металлами, включающих методы получения гибридных сорбентов, комплексное исследование физико-химическими методами их структуры и свойств и

оценку эффективности применения для извлечения из водных растворов ионов тяжелых металлов.

В результате проведения комплекса работ дисертантом были получены модифицированные гуминовыми кислотами мезопористые углеродные сорбенты, отличающиеся от традиционных активных углей большей сорбционной способностью (до  $69.8 \, \text{мг/r}$  по Cd(II) при рH = 8) для применения в сорбционных технологиях очистки загрязненных ионами кадмия и другими токсичными металлами сточных вод и водоемов.

Автором диссертации исследованы химический состав, физико-химические свойства модифицированных материалов и их адсорбционные свойства. Показано, что при модифицировании углеродного материала гуминовыми кислотами уменьшается величина его удельной поверхности, но возрастает количество поверхностно-функциональных групп (от 0.35 ммоль/г до 2.28 ммоль/г) и повышается адсорбционная емкость по ионам Cd(II) (от 3.5 мг/г до 69.8 мг/г). Отмечается, что структура исходного и модифицированных углеродных материалов осталась неизменной, но из текста автореферата не понятно, что автор подразумевает под текстурными характеристиками материала. Установлены строения пор макро-, микро- и наноструктрур, модифицированных особенности ГУМИНОВЫМИ кислотами мезопористых углеродных сорбентов, методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что гибридные материалы являются мезопористыми. Изучена кинетика сорбционных процессов по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) и построены изотермы сорбции при pH = 6.

Факт, что основным механизмом сорбции ионов тяжелых металлов является их комплексообразование с карбоксильными группами гуминовых кислот не представляется научной новизной, т.к. органоминеральные природные комплексы фульво- и гуминовых кислот очень давно известны и изучены различными авторами, но использование этого свойства гуминовых кислот в направленной сорбции тяжелых металлов безусловно представляет научную значимость и практическую ценность. Интересной представляется разработанная автором оригинальная методика закрепления на инертном носителе дисперсного гибридного сорбента с целью его многократного применения для извлечения ионов кадмия и смесей (Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)) из сточных и природных вод в условиях низких концентраций данных металлов.

По содержанию автореферата также имеются замечания:

1. ИК-спектры на стр. 11, видимо, сняты неудачным образом. Они не содержат характерных полос поглощения при 1720 см<sup>-1</sup>, обусловленных валентными колебаниями карбонильной группы карбоновых кислот и в области 2400-2600 см<sup>-1</sup>, обусловленной валентными

колебаниями ОН-группы карбоксила. Слабо проявлены полосы поглощения в интервалах частот 1000-1300 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям связи С-О в составе карбоксильных, фенольных групп. Жаль, что для сравнения автором не приведены спектры солей гуминовых кислот, снятые после комплексообразования и образования солей. Было бы заметно образование комплексных солей по полосам поглощения, характерным для симметричных и антисимметричных колебаний карбоксилат-иона. 2. На стр.12 автор небрежно описывает структуру гуминовых кислот. Карбоксильные группы не входят в ароматическое кольцо, а присоединены к углероду ароматического кольца, то же относится и к алифатическим соединениям.

Таблица 1 автореферата также представляется неудачной. Для понимания структуры и характера взаимодействия групп с металлами следовало бы отдельно суммировать содержание - COOH-групп, (COOH+ OH) и OH-групп по разности.

3. Рисунки 5 и 6 автореферата выполнены неудачно и не читаются. 4. На стр.21 в выводе 2 встречается термин кислотно-основные ПФГ. Группы карбоксильные – кислотные и основными они не являются. Вывод 3 на стр. 21 автореферата заканчивается фразой «...на основании данных, полученных путем анализа кинетических кривых и изотерм установлено, что основным механизмом сорбции этих металлов является комплексообразование катионов с функциональными группами, в первую очередь. с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты.» Данная фраза звучит некорректно, т.к. карбоксильные группы входят в состав гуминовых кислот, а изотермы сами по себе не предполагают соле- или комплексообразование.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки данной диссертационной работы.

В целом диссертационная работа Сагидуллина А.К. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, основные результаты которой полностью отражены в научных публикациях, в том числе в статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, а также в иностранных научных журналах. Апробация работы на семинарах, научных конференциях соответствует уровню кандидатской диссертации.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Впервые получены оригинальные научные результаты. Практическая значимость подтверждена разработкой способов получения ценных и дефицитных в Российской Федерации продуктов: адсорбентов с высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам.

Результаты работы представляют научную ценность и практическую значимость для разработчиков технологии сорбции тяжелых металлов из водных сред в промышленных масштабах.

Считаю, что диссертационная работа Сагидуллина А.К. «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия(II) из водных растворов» по объёму, научной и практической значимости полученных результатов соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г №842) соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Сагидуллин Алексей Каусарович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02- Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Научный руководитель Предприятия Госкорпорации «Росатом» «Научно-исследовательского института Конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», доктор техн. наук

Бейлина Наталия Юрьевна

19.11.2018

111524, РФ, Москва, Электродная ул., д.2, AO «НИИграфит», 8(495)278 00 08 e-mail: nbeilina@niigrafit.org

Подпись Бейлиной Н.Ю. удостоверяю Ученый секретарь АО «НИВ удостоверяю ученый секретарь АО «НИВ удобрати»

Т.Д. Фирсова