

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Малиновской Татьяны Дмитриевны на диссертационную работу Сагидуллина Алексея Каусаровича «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

АКТУАЛЬНОСТЬ ИЗБРАННОЙ ТЕМЫ

Актуальность избранной темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку загрязнение водоемов ионами тяжелых металлов, в том числе и ионами кадмия, является серьезной экологической проблемой для многих регионов мира так как токсичные металлы представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности вследствие мутагенного, канцерогенного и патогенного воздействия на биоту. Наиболее перспективным направлением в создании эффективных экологически безопасных промышленных технологий очистки малоконцентрированных сточных вод является адсорбционная очистка. Активные угли в силу своей универсальности занимают ведущее место среди адсорбентов, а их модифицирование позволяет значительно увеличить сорбционную активность углеродных сорбентов. В связи с этим решаемая в диссертации задача по созданию углеродных гибридных наноматериалов, сочетающих в себе необходимые для сорбента свойства (наличие поверхностных функциональных групп, высокую удельную поверхность, механическую прочность, химическая устойчивость и т.д.) с закреплением полученного гибридного материала на каркасных матрицах для упрощения его технологического применения для извлечения ионов Cd(II) и других потенциально опасных металлов из водных растворов является не только актуальной, но и имеет большое практическое и экономическое значение.

СТЕПЕНЬ ОБОСНОВАННОСТИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, ВЫВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИЙ, СФОРМУЛИРОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ, ИХ ДОСТОВЕРНОСТЬ И НОВИЗНА

Все научные положения диссертационного исследования, приведенные соискателем в работе, достаточно аргументированы, обоснованы и имеют научную новизну. Полученные результаты полностью соответствуют поставленным задачам, которые решены в полном объеме с использованием современных методов исследования:

Результат 1 получен в виде серии гибридных сорбентов различного состава одностадийным методом механохимической активации мезопористого углерода и выполнена их физико-химическая характеристика. Результат соответствует Задачам 1 и 2.

Результат 2. Представлен в виде разработанного метода закрепления гибридного сорбента на биоматериале (мох) и синтетическом полимерном материале (синтепон), пригодных для многократного использования в проточных и погружных устройствах для извлечения ионов кадмия. Результат соответствует Задаче 3.

Результат 3. Представлен в виде ряда сорбционных свойств гибридных сорбентов по отношению к Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) и Zn(II) и построенных изотерм сорбции при $\text{pH} = 6$. Результат соответствует Задаче 4.

Полученные результаты являются достоверными и значимыми, что позволило автору вынести на защиту следующую научную новизну основных положений:

Получены модифицированные гуминовыми кислотами углеродные сорбенты, обладающие более высокой сорбционной способностью (до 69.8 мг/г по Cd(II) при $\text{pH} = 8$) в сравнении с традиционными активными углями, предназначенные для сорбционной очистки сточных вод и водоемов, загрязненных ионами кадмия и другими токсичными металлами.

Исследованы физико-химические свойства гибридных материалов: химический состав, текстурные характеристики, кислотно-основные и адсорбционные свойства. Установлены закономерности изменения данных свойств в процессе модифицирования: при модифицировании уменьшается величина удельной поверхности, возрастает количество поверхностно-функциональных групп и повышается адсорбционная емкость по ионам Cd(II) при сохранении мезопористой структуры исходного углеродного материала.

Изучена кинетика сорбционных процессов для исследуемых сорбентов по отношению к Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) и Zn(II) и построены изотермы сорбции при $\text{pH} = 6$. Установлено, что основным механизмом сорбции ионов этих металлов является их комплексообразование с поверхностными функциональными группами, в первую очередь, с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты.

Разработан оригинальный способ закрепления на инертном носителе дисперсного гибридного сорбента и показана возможность его многократного применения для извлечения ионов кадмия и полиметалльных смесей тяжелых металлов из сточных и природных вод в условиях их низких концентраций.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ И РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Практическая значимость работы заключается в разработке: 1) метода получения гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, позволяющих эффективно извлекать ионы Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) и Zn(II) из разбавленных водных сред и 2) способа их закрепления на различных каркасных матрицах. При этом важным моментом является тот факт, что разработанные в диссертации технические решения позволяют многократно использовать данные сорбенты для извлечения ионов кадмия и полиметалльных смесей токсичных металлов (Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) , Cu(II)) из сточных и природных вод.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ РАЗДЕЛОВ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (190 наименований), двух приложений. Содержание каждой главы соответствует ее названию, после каждой имеются выводы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и оценка достоверности результатов исследования, представлены: выносимые на защиту положения, личный вклад автора работы, апробация работы и публикации.

В первой главе представлена проблема загрязнения вод ионами тяжелых металлов, в частности Cd (II). Описаны многочисленные методы, используемые в настоящее время для решения этой проблемы. Особое внимание уделено получению, строению, структуре и сорбционным свойствам мезопористых углеродных материалов, как наиболее перспективных благодаря своей эффективности, экономичности и экологической безопасности. Представлены методы окисления и модифицирования углеродной поверхности с указанием поверхностных функциональных групп. Приведены структурные особенности модификаторов (гуминовых кислот), используемых в работе.

Во второй главе приводится краткая характеристика объектов (углеродный материал марки «Техносорб», модификатор – гуминовые кислоты) и физико-химических методов исследования (ВЕТ метод измерения величины удельной поверхности, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование); описание одностадийного механохимического метода синтеза гибридных материалов и методики их закрепления на матрицах; методология экспериментов по сорбции ионов Cd(II), включающая кинетику и построение изотерм сорбции; методология оценки многократного использования сорбентов для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из модельных полиметалльных растворов; методология постановки натурного эксперимента, где оценивается возможность применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов.

В третьей главе представлены и проанализированы результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств гибридных материалов на основе мезопористого углеродного сорбента и гуминовых кислот, полученные одностадийным методом механохимической активации с последующим закреплением на каркасных матрицах.

Синтезированы несколько новых гибридных сорбентов различного состава для сорбционных технологий очистки загрязненных ионами Cd(II) сточных вод и водоемов. Установлено влияние соотношения углеродного материала и гуминовых кислот на текстурные характеристики, элементный состав, природу и концентрацию кислотно-основных поверхностных функциональных групп, на сорбционные свойства полученных материалов к ионам Cd(II). Выбран оптимальный состав

сорбента: 50% гуминовых кислот, время активации 10 минут. Автором показано, что предварительное окисление гуминовых кислот 5 и 15% пероксидом водорода способствует увеличению содержания кислородсодержащих поверхностных функциональных групп от 28.7 до 41.5%.

Изучены сорбционные свойства гибридных сорбентов по отношению к ионам Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) и установлены оптимальные условия их сорбции и десорбции. При pH = 8 максимальная сорбционная емкость по кадмию достигает 69.8 мг/г. Аппроксимация изотерм сорбции по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха позволяет предположить мономолекулярный механизм хемосорбции (комплексобразование катионов с функциональными группами, в первую очередь, с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты).

Установлено, что введение гумат-содержащих гибридных сорбентов в режиме свободной седиментации способствует эффективному удалению ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в объеме воды загрязненного водоема до 90, 59 и 65% соответственно, при этом гибридные сорбенты не нарушают продукционную активность планктона.

Разработан метод закрепления гибридного сорбента на биоматериале (мох) и синтетическом полимерном материале (синтепон). Показано, что полученные матрицы с гибридными сорбентами могут быть многократно использованы для эффективного извлечения Cd(II) из модельных сточных вод и природных вод, в том числе загрязненных Cu(II), Pb(II) и Zn(II).

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, имеется ряд замечаний:

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ:

1.1. Список литературы приведен не в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008.

1.2. Раздел «Методология и методы исследования» в автореферате представлен одним предложением.

1.3. На стр. 58 введено сокращение RH для обозначения материала RM с закрепленными частицами гибридного сорбента. А в списке сокращений и обозначений мох вида *Polytrichum Commune*, с закрепленным на его поверхности гибридным сорбентом MC-NA, указан как MH.

1.4. В работе имеются орфографические, пунктуационные и грамматические ошибки (например на стр.19, 21, 38, 54, 66,73, 99,104). В подписях к 9 рисункам литературного обзора 1 главы отсутствуют ссылки на работы, где они были опубликованы. В заголовке к разделу 1.2.1 вводится сокращение. Подписи осей на ИК-спектрах на рис. 3.11 сделаны на английском языке, а на рис. 3.12 – на русском.

2. НЕКОРРЕКТНЫЕ ДАННЫЕ:

2.1. Гистограммы, представленные в диссертации на рис.3.8 и 3.10, не являются гистограммами по определению (**Гистограмма** — один из вариантов столбиковой диаграммы, позволяющий зрительно оценить распределение статистических данных, сгруппированных по частоте попадания в определенный (заранее заданный)

интервал). Также требует пояснения обозначенное на этих рисунках по вертикальной оси распределение пор в мл/г/нм.

2.2. Из рис. 3.17 следует, что десорбция катионов Cd составляет 110 %. Как это можно объяснить? Какая величина принималась за 100 %?

2.3. В разделе диссертации 2.2 (Методы исследования) неверно указана величина увеличения растрового электронного микроскопа BS-350 Tesla (Brno) как 1 500 000, тогда как в паспорте этого прибора написано, что его диапазон электронно-оптического увеличения 100-500 000х.

3. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ:

3.1. Возникает много вопросов к способу получения модифицированных гуминовыми кислотами углеродных сорбентов и методике закрепления гибридного сорбента на инертной матрице. Почему отсутствуют данные о влиянии времени синтеза образцов (10, 20, 30 мин) на их характеристики? Почему для создания дополнительных центров сорбции исходную гуминовую кислоту окисляли 5% и 15% пероксидом водорода, где данные для выбора оптимального количества пероксида водорода? Каков механизм закрепления гуминовых кислот на углеродных материалах? Где данные для выбора оптимального соотношения суспензий гибридного сорбента и фторопласта Ф-4Д для закрепления сорбентов? За счет какого механизма происходит это закрепление? Какое влияние оказывает процесс закрепления на инертной матрице на концентрацию ПФГ гибридных сорбентов?

3.2. На рис. 3.2 нет пояснений, какие металлы под номерами 1-3 вводились в мезокосмы. Нет их и в прилагаемом тексте.

Отмеченные замечания не снижают ценности и новизны результатов диссертационной работы в целом.

Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором на высоком научно-техническом уровне. В работе приведены научные результаты, новизна и достоверность которых не вызывает сомнения. Диссертация написана хорошим научным языком, оформлена аккуратно, материал изложен логически последовательно. По каждой главе имеются выводы, сформулированы четкие основные результаты исследования. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Печатные труды в полной мере отображают основные положения работы. В диссертации приводятся решения ряда важных прикладных задач в области сорбционных технологий с целью очистки сточных и природных вод от токсичных металлов, которые могут быть рекомендованы для практического применения.

Диссертационная работа Сагидуллина Алексея Каусаровича «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов» соответствует пункту паспорта специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов: «снижение отходности производств, фиксация отходов в виде малоподвижных, безопасных для окружающей среды соединений или трансформация их в полезные продукты» и отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), а ее автор Сагидуллин Алексей Каусарович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник Сибирского
физико-технического института имени
академика В.Д. Кузнецова Томского
государственного университета, доктор
химических наук (05.17.02; 02.00.04),
профессор

 Малиновская Татьяна Дмитриевна

« 22 » ноября 2018 г.

Контактные данные:

Малиновская Татьяна Дмитриевна

Почтовый адрес:

634050, г. Томск,

пл. Новособорная, д. 1

Телефон: +7 (3822) 413799

Адрес электронной почты: malino@sibmail.com

Подпись д.х.н., Малиновской Татьяны Дмитриевны заверяю:

Ученый секретарь ТГУ, к.г.-м.н.

Сазонтова Н.А.

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный
университет».

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. (3822)529-852,

www.tsu.ru, rector@tsu.ru