

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии
наук (ИППУ СО РАН) /



Лавренов А.В.

«18» _____ 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Сагидуллина Алексея Каусаровича

«Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Одной из главных мировых проблем является загрязнение водоемов токсичными металлами (ионами кадмия, меди, олова, цинка и др.). Основными источниками загрязнения являются сточные воды различных производств и отходы горнорудной промышленности. В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых эффективных, доступных и экологически безопасных методов обработки сточных вод. Для этих целей широкое распространение получили сорбционные методы очистки с применением углеродных сорбентов. Создание углеродных гибридных наноматериалов, сочетающих в себе необходимые свойства (наличие поверхностных функциональных групп, высокая удельная поверхность, механическая прочность, химическая устойчивость и т.д.) с иммобилизацией 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 актуальной задачей.**

Исследования, изложенные в данной работе, были выполнены в соответствии с планами НИР ИНХ СО РАН по темам: V.45.1.1. Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода, номер гос. регистрации: 01201351852; V.45.1.4. Разработка комплекса информативных методов химического анализа высокочистых веществ, функциональных материалов и природных объектов для аналитического контроля технологических и экологических процессов, номер гос. регистрации: 01201351854.

Целью работы являлась разработка мезопористых модифицированных гуминовыми кислотами углеродных сорбентов на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб», изучение их физико-химических и адсорбционных свойств для извлечения ионов Cd(II) при доочистке сточных вод и участков локального загрязнения с последующей оценкой возможности совместного извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из сложных растворов полиметалльных смесей. Решались следующие задачи: - синтез гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот и выбор оптимальных условий; - изучение их структурных, текстурных особенностей и функционального состава; - физико-химическое исследование выбранных гибридных сорбентов; - разработка метода закрепления полученных гибридных сорбентов на пористых материалах для извлечения ионов Cd(II); - оценка эффективности применения пористых материалов с закрепленными гибридными сорбентами для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из модельных растворов и реальных природных вод.

Структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, три главы, заключение, список литературы, два приложения. 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, указана апробация работы и публикации. Общий объем диссертации 128 страниц, в тексте содержится 37 рисунков и 16 таблиц. Библиографический список насчитывает 190 источников.

В первой главе представлена проблема загрязнения вод ионами тяжелых металлов, в частности Cd (II). Описаны методы получения, строение, пористая структура и сорбционные свойства мезопористых углеродных материалов. Представлены методы окисления и модифицирования углеродной поверхности с указанием поверхностных функциональных групп. Приведены структурные особенности модификаторов (гуминовых кислот), используемых в работе. В заключении к обзору сформулированы направления исследований по данной работе.

Во второй главе приводится краткая характеристика объектов и физико-химических методов исследования. В качестве исходного материала выбран углеродный сорбент на основе композиционного материала марки «Техносорб», который был предварительно окислен пероксидом водорода (образец НУМС-70-30, далее обозначен как МС), в качестве модификатора – гуминовые кислоты (далее обозначены как НА или ГК). Для изучения свойств исследуемых углеродных материалов, в работе использованы растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование и др. Описаны: - метод механохимического синтеза гибридных материалов с обоснованием выбора оптимальных условий; - методика закрепления гибридного сорбента на каркасных матрицах; - методология экспериментов по сорбции ионов Cd(II), включающая кинетику и построение изотерм сорбции с определением лимитирующей стадии и механизма адсорбции; - методология оценки многократного использования сорбентов для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из модельных полиметалльных растворов; - методология постановки эксперимента по оценке возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов в режиме свободного оседания, также в виде простого погружного устройства (закрепленного гибридного материала на пористой матрице

«синтепон»).

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 (комплексообразование 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.

В заключении сделаны выводы по проведенной работе. 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).

Список литературы достаточен для представления о состоянии исследований в области диссертационной работы и вкладе автора в развитие этих исследований.

Научная новизна диссертационной работы Сагидуллина А.К. заключается в том, что впервые получены модифицированные гуминовыми кислотами углеродные сорбенты, обладающие более высокой сорбционной способностью (до 69.8 мг/г по Cd(II) при 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; - 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 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

(рекомендую убрать, очень часто это слово используется в контексте полиметалльные руды) тяжелых металлов из сточных и природных вод в условиях их низких концентраций.

Практическая значимость работы заключается в возможности многократного применения исследованных гибридных сорбентов для извлечения ионов кадмия и полиметалльных смесей ТМ (Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)) из сточных и природных вод. Разработанный автором метод закрепления на каркасных матрицах (мох, синтепон) мезопористых углеродных сорбентов, модифицированных гуминовыми кислотами позволяет решить проблему сепарации в системе сорбент-раствор для тонкодисперсных материалов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Разработанные автором гибридные адсорбенты могут быть использованы на предприятиях горнорудной и химической промышленности для водоподготовки и доочистки сточных вод от ионов Cd (II) и других тяжелых металлов.

Защищаемые Сагидуллиным А.К. положения, выносимые на защиту полностью отражают научную новизну и практическую ценность и подтверждены представленными результатами исследований.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается достаточным количеством полученных экспериментальных данных с использованием современных физико-химических методов исследования на модельных и реальных системах.

Основные результаты работы опубликованы в 13 работах, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 3 в иностранных журналах, 1 в сборнике трудов, 7 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости научных

результатов.

Стиль, язык и форма изложения диссертационной работы Сагидуллина А.К. не вызывают возражений, кроме некоторых опечаток.

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

1. На с. 21 в таблице 1.1 не расшифрованы сокращения в таблице. Уточнить значения суммарного объема пор ($\Sigma V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$) и A_{N_2} .
2. На с. 58 обосновать выбор условий закрепления модифицированных углеродных материалов на каркасных матрицах.
3. В таблице 2.1 (с. 54) указаны два показателя: адсорбционная активность по йоду (%) и йодное число (мг/г). Норма для показателей приведена одна. Уточните.

Сделанные замечания не оказывают существенного влияния на положительную в целом оценку представленной диссертации. Поставленные задачи решены в полном объеме с использованием современных методов исследования, а сформулированные выводы надежны и достоверны.

Диссертационная работа А. К. Сагидуллина 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.

Полученные А.К. Сагидуллиным научные результаты направлены на решение важных прикладных задач в области сорбционных технологий с целью очистки сточных и природных вод от токсичных металлов и могут быть рекомендованы для практического использования.

Диссертационная работа Сагидуллина Алексея Каусаровича «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов» является завершенной, грамотно написанной научно-квалификационной работой на актуальную тему 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), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Сагидуллин Алексей Каусарович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре лаборатории синтеза функциональных углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (протокол №3 от 16 октября 2018 г.).

Отзыв подготовил:

Заведующая лабораторией синтеза функциональных углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), доктор биологических наук (06.02.03 – ветеринарная фармакология с токсикологией, 03.01.06 – биотехнология (в том числе бионанотехнологии), доцент
e-mail: medugli@mail.ru;
тел. : 8 (3812) 56-02-09

Л. Л.

Пьянова Лидия Георгиевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54. E-mail: direct@ihcp.ru Телефон: 8 (3812) 67-04-50

Подпись Л.Г. Пьяновой заверяю
Ученый секретарь ИППУ СО РАН, к.х.н.



Н.Н. Леонтьева