

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской

а/ М  
И. П. Р

В.П. Федин

2018 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных и супрамолекулярных  
соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов» на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена в лаборатории химии углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

В период подготовки диссертации с июля 2010 г. по июль 2013 г. Сагидуллин Алексей Каусарович обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время работает в лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН в должности инженера 1 категории. В 2010 г. окончил Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» по специальности – химия и технология материалов современной энергетики.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 15325-097-6544-1217 выдана 22 июня 2017 г. в ИНХ СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, удостоверения и справки из СТИ НИЯУ МИФИ, хранящихся в архивах ИНХ СО РАН и СТИ НИЯУ МИФИ.

Научный руководитель – д.х.н. Левченко Людмила Михайловна, ИНХ СО РАН.

**На семинаре отдела присутствовали:** 49 сотрудников отдела и приглашенных, в том числе 14 докторов наук (д.х.н. Белеванцев В.И., д.х.н. Булавченко А.И., д.х.н. Беляев А.В., д.х.н. Емельянов В.А., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Костин Г.А., д.х.н. Логвиненко В.А., д.х.н. Ларионов С.В., д.х.н. Левченко Л.М., д.х.н. Манаков А.Ю., д.х.н. Татарчук В.В., д.х.н. Шуваева

О.В., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н. Федин В.П.) и 28 кандидатов наук (к.х.н. Арымбаева А.Т., к.х.н. Афанасьева В.А., к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Бородин А.О., к.х.н. Бекетова Д.И., к.х.н. Брылев К.А., к.х.н. Бурдуков А.Б., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Демидова М.Г., к.х.н. Жерикова К.В., к.х.н. Завахина М.С., к.х.н. Ильин И.Ю., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коваленко К.А., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Макотченко В.Г., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Родионова Т.В., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Смоляков Б.С., к.х.н. Стабников П.А., к.х.н. Шевцов Ю.В., к.х.н. Храненко С.П., к.х.н. Шестопалов М.А.).

**Слушали:** доклад инженера 1 категории лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Сагидуллина Алексея Каусаровича по диссертационной работе «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.

Рецензент – д.х.н., г.н.с. лаборатории клатратных соединений Манаков Андрей Юрьевич.

**Вопросы задавали:** д.х.н., профессор Белеванцев В.И. (Приведите более детальную информацию о формах углерода, токсичных металлов, гуминовых кислот, фазовом состоянии сорбентов, использованных в вашей работе.); чл.-к. РАН Федин В.П. (Какие фрагменты гуминовых кислот подвергаются деструкции при их окислении пероксидом водорода? Как определялась масса гуминовых кислот?); д.х.н., профессор Булавченко А.И. (Какие функциональные группы гуминовых кислот участвуют в связывании катионов исследованных металлов?); д.х.н., профессор Ларионов С.В. (Уточните, что понимается под термином «константы устойчивости» для комплексообразования гуминовых кислот с катионами металлов, учитывая сложный состав этих кислот?); д.х.н., Шубин Ю.В. (Как меняются характеристики гуминовых кислот в процессах их обработки механоактивацией и окисления? Зависимость содержания функциональных групп сорбента от содержания гуминовых кислот имеет линейный или нелинейный характер?); д.х.н., Емельянов В.А. (В каких химических формах находятся металлы в растворах при фиксированных pH?).

По результатам рассмотрения диссертации «Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Сагидуллина А.К. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2010 по 2017 гг.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом НИР и госзаданием ФГБУН Института неорганической химии 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.

Экспериментальные исследования, положенные в основу работы, проведены в лаборатории химии углеродных материалов ИНХ СО РАН.

**Личный вклад автора в работу.** Весь объём экспериментальных исследований по разработке методов получения модифицированных мезопористых углеродных (гибридных) сорбентов механохимической активацией с гуминовыми кислотами, оценке текстурных особенностей методом низкотемпературной адсорбции азота, оценке состава и концентрации поверхностных функциональных групп методом потенциометрического титрования, изучение сорбционных характеристик (кинетика и построение изотерм сорбции), разработке метода закрепления дисперсных гибридных сорбентов на биоматериалах и каркасных матрицах. Личный анализ и интерпретация данных всех экспериментов, а также подготовка публикаций по теме диссертации.

#### **Актуальность темы.**

Загрязнение водоемов 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. Учитывая большие объемы и низкую концентрацию ТМ в таких водах, методы их обработки должны быть эффективными, доступными и экологически безопасными. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают сорбционные методы. Благодаря своей эффективности, экономичности и экологической безопасности адсорбенты получили широкое технологическое распространение.

В качестве адсорбентов для извлечения ионов кадмия предлагают различные материалы, включая активированный уголь, минералы, оксиды металлов, биомассу, сельскохозяйственные отходы и полимерные материалы. Стоит отметить общую закономерность: чем выше концентрация поверхностных функциональных групп (ПФГ) и удельная поверхность материала, тем выше его сорбционная емкость.

Таким образом, наноматериалы с высокой удельной поверхностью и привитыми ПФГ могут выступать высокоэффективными адсорбентами, однако трудности разделения твердой и жидкой фаз ограничивают их практическое применение.

Для возможности реализации тонкодисперсных материалов в реальной очистке сточных вод, последние исследования ряда авторов были сосредоточены на разработке композитных или гибридных адсорбентов, сочетающих в себе «желаемые» свойства (такие как наличие ПФГ, развитой удельной поверхности, механической прочности, химической устойчивости и т.д.) каждого из компонентов. Один из подходов заключается в использовании пористых растительных отходов на основе агро- или искусственных полимерных материалов большего размера частиц с получением адсорбентов, подходящих для метода фильтрации в колонке. Другой подход основан на использовании магнитных наночастиц, которые могут быть отделены от раствора с помощью внешнего магнитного поля вместо процедуры фильтрации. Несмотря на очевидный прогресс в этой области за последнее десятилетие, проблема обработки больших объемов низкоконцентрированных сточных вод и природных вод, загрязненных ионами кадмия, остается открытой.

Кадмий относится к группе токсичных металлов, концентрация которых в сточных и природных водах строго регулируется. Как правило, кадмий, цинк, свинец и медь присутствуют вместе в сточных водах различных производств, а также в отходах горнорудной промышленности. Поскольку многокомпонентные водные растворы имеют большой объем, для их переработки могут быть использованы только простые проточные или погружные устройства. Очевидно, что эти обстоятельства должны учитываться при выборе подходящих адсорбентов.

Было показано, что гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, закрепленные на каркасных матрицах, могут применяться в качестве погружных устройств для ремедиации водоемов, загрязнение которых ионами кадмия и другими токсичными металлами может быть следствием поступления из рассеянных источников или случайных разливов, происходящих в промышленных и горнодобывающих районах. Стоит отметить, что закрепленные тонкодисперсные сорбенты на каркасных матрицах могут найти свое применение для очистки газовых сред, например от ртути.

Таким образом, создание нового поколения гибридных сорбентов (модифицированных гуминовыми кислотами мезопористых углеродных сорбентов) на основе композиционных углеродных материалов, а также способов их закрепления на каркасных матрицах для извлечения ионов кадмия и других токсичных металлов из разбавленных водных сред является актуальным направлением.

**Цель работы.** Целью настоящей работы являлась разработка мезопористых модифицированных гуминовыми кислотами углеродных сорбентов на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб» 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 полиметалльных смесей.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи:**

- синтез гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, изучение их структурных, текстурных особенностей и функционального состава, выбор оптимального соотношения исходных компонентов;
- физико-химическое исследование выбранных гибридных сорбентов, включая элементный состав, текстурные характеристики, оценку природы и концентрации функциональных групп, сорбционную емкость, кинетику и изотермы сорбции катионов Cd(II) из водных растворов при различных pH;
- разработка метода закрепления полученных гибридных сорбентов на пористых материалах, пригодных для многократного использования в проточных и погружных устройствах 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.

**Научная новизна работы.** В процессе исследования получены новые научные данные теоретического и прикладного характера.

1 Получены мезопористые углеродные сорбенты, модифицированные гуминовыми кислотами, отличающиеся от традиционных активных углей большей сорбционной способностью (до 69.8 мг/г по Cd(II) при pH = 8) для сорбционных технологий очистки загрязненных ионами кадмия и другими токсичными металлами сточных вод и водоемов. Несмотря на то, что адсорбция кадмия уступает металлам сравнения Cu(II), Pb(II) и Zn(II), следует учитывать факт, что сорбцию ионов Cd(II) можно осуществлять в том числе и при pH > 7...8, при которых остальные металлы находятся в виде малорастворимых или нерастворимых солей.

2 Исследованы физико-химические свойства гибридных материалов: химический состав, текстурные характеристики, кислотно-основные и адсорбционные свойства. Установлены закономерности их изменения в процессе модифицирования. Так, при модифицировании уменьшается величина удельной поверхности (от 316.3 м<sup>2</sup>/г для исходного углеродного материала до 12.4 м<sup>2</sup>/г при 90% насыщении гуминовыми кислотами), 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). При этом структура исходного и модифицированных углеродных материалов осталась одинаковой.

3 Установлены особенности строения макро-, микро- и наноструктур, модифицированных гуминовыми кислотами мезопористых углеродных сорбентов, используя метод низкотемпературной адсорбции азота, заключающиеся в том, что гибридные материалы являются мезопористыми с диаметром мезопор 3.8...4 нм и 6...7 нм.

4 Изучена кинетика сорбционных процессов 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 катионов с функциональными группами, в первую очередь, с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты.

5 Разработана оригинальная методика закрепления на инертном носителе дисперсного гибридного сорбента и показана возможность его многократного применения для извлечения ионов кадмия и полиметалльных смесей ТМ ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) из сточных и природных вод в условиях их низких концентраций данных металлов.

**Практическая значимость работы состоит:**

- в разработке способов получения гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, позволяющих эффективно извлекать ионы  $\text{Cd}^{2+}$  и потенциально опасные с экологической точки зрения катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  из разбавленных водных сред;
- в создании методами механохимии серии новых гибридных материалов, являющихся перспективными сорбентами для технологий очистки сточных вод и загрязненных водоемов;
- в разработке простого способа прочного закрепления дисперсного гибридного сорбента на различных каркасных матрицах для создания простых погружных устройств при обработке больших объемов сточных и природных вод, являющихся техногенными источниками загрязнения;
- в многократном использовании полученных матриц с гибридными сорбентами для эффективного извлечения токсичных и потенциально опасных металлов из модельных сточных и природных вод, одновременно загрязненных Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II).

**На защиту выносятся:**

- способы получения модифицированных мезопористых углеродных сорбентов методом механохимической активации с гуминовыми кислотами и зависимости сорбционных характеристик гибридных сорбентов от их состава к ионам Cd(II);
- данные по природе и концентрации ПФГ, кинетике и изотермам сорбции Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из низкоконцентрированных модельных растворов;
- методика закрепления тонкодисперсного гибридного сорбента на пористой инертной матрице (синтепон) для упрощения его технологического применения и примеры возможного

использования гибридных сорбентов для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из модельных сточных и природных вод.

#### **Обоснованность научных положений и выводов.**

Результаты диссертационной работы Сагидуллина А.К., ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы автор многократно обсуждал на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области синтеза и исследования различных сорбционных материалов; они также прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах.

**Результаты могут быть использованы** для создания технологий сорбционной очистки от ионов кадмия (II) загрязненных сточных и природных вод, являющихся источниками техногенного загрязнения в виде простых и эффективных погружных устройств.

#### **Полнота опубликования результатов.**

Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и в материалах конференций. По материалам диссертации опубликовано 5 статей из них 2 в рецензируемых научных журналах, 3 – в иностранных журналах.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах:**

1. Sagidullin A.K., Smolyakov B.S., Levchenko L.M. et al., Sorption of cadmium ions from aqueous solutions on to nanoporous modified carbon sorbents // Russian Journal of Applied Chemistry T. 86. № 12. (2013) 1867-1872.
2. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, V.V. Shemyakin et al., Modified carbon sorbents for removal of toxic metals (Zn, Cd, Cu) from contaminated reservoirs // Russian Journal of Applied Chemistry T. 88. № 2. (2015) 244-249.

#### **Статьи в иностранных научных журналах:**

1. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.L. Bychkov et al. Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions // J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 1939–1946.
2. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.S. Chikunov, Removal of Cd(II), Zn(II), and Cd(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*) // J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 1915–1920.

3. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, Hybrid Adsorbent for Removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from Waters Using Submersible Device // Chemical Science International Journal 20(3) (2017) 1-17.

**Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях:**

1. Сагидуллин А.К., Смоляков Б.С., Левченко Л.М., Бычков А.Л., Шемякин В.В. «Изучение процессов сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  из нитратных растворов на модифицированных углеродных сорбентах» // Тез. докл. Всерос. научн.-техн. конф. «Решение экологических проблем промышленного региона», Тула: из-во «Инновационные технологии», 2013, С. 95-97.

2. Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Шемякин В.В., Шуваева О.В. Очистка сточных вод от примесей тяжелых металлов // Тез. докл. X Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии», под. общ. ред. В.М. Панарина, Тула: из-во «Инновационные технологии», 2014, С. 16-20.

3. Сагидуллин А.К., Шемякин В.В., Смоляков Б.С., Левченко Л.М. Применение модифицированных углеродных сорбентов для очистки водоемов, загрязненных ионами токсичных металлов (Zn, Cd, Cu) // Тез. докл. X Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии», под. общ. ред. В.М. Панарина, Тула: из-во «Инновационные технологии», 2014, С. 20-23.

4. Сагидуллин А.К., Левченко Л.М., Смоляков Б.С., Шемякин В.В. Физико-химическое исследование модифицированных углеродных материалов и процессов сорбции ионов кадмия из нитратных растворов // Перспективы получения и применения углеродных материалов и композитов: Материалы научного семинара, посвященного 45-летию Всесоюзного научно-исследовательского Института технического углерода МНХП СССР и памяти организатора Суровикина Виталия Федоровича (Омск, 19-20 мая 2014 г.) / ИППУ СО РАН – Омск: из-во ОмГТУ, 2014, С. 108.

5. Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Сукачева И.А., Шемякин В.В. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства нанопористых углеродных материалов // Тез. докладов 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова, Новосибирск, 2014. С. 105.

6. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Шемякин В.В., Шуваева О.В., Сапрыкин А.И. Экологические перспективные технологии извлечения примесей токсичных и тяжелых металлов из водных сред // Сборник материалов X Международной научно-производственной конференции, 1-2 октября 2014 г. Новосибирск, 2014, С. 27-33.

7. Сагидуллин А.К., Смоляков Б.С., Левченко Л.М. Гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из разбавленных водных растворов // Программа и тезисы докладов IV Школы-конференции



«Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)». Новосибирск: ИХ СО РАН, 2017. С. 79.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Сагидуллина А.К. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

#### **Решение о рекомендации работы к защите.**

Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Сагидуллиным А.К. работы не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

В обсуждении работы выступили: рецензент работы д.х.н. Манаков А.Ю., научный руководитель д.х.н. Левченко Л.М., к.х.н. Смоляков Б.С., д.х.н., профессор Белеванцев В. И., д.х.н., профессор Ларионов С. В., д.х.н. Шубин Ю.В., д.х.н., чл-к. РАН Федин В. П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Сагидуллина А.К. является важным исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит достаточный объем материала и посвящена разработке гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбционного извлечения токсичных металлов из водных растворов. Отмечено, что работа является целенаправленной и комплексной, в ней успешно сочетаются задачи по синтезу и детальному физико-химическому исследованию полученных гибридных материалов. Актуальность работы четко связана с полученными результатами, цели работы и выводы согласуются. Особо отмечено, что соискатель выполнил самостоятельно как синтетическую часть, серию экспериментов на реальном водоеме, что требовало соответствующей теоретической подготовки и навыков в практическом плане. Помимо этого, соискатель очень хорошо разбирается в сорбционных процессах и с легкостью интерпретирует полученные результаты. Диссертация хорошо структурирована, прослеживается четкая логика изложения материала.

В качестве замечания высказано пожелание доработать демонстрационный материал для доклада.

Постановили: диссертация **«Гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов кадмия (II) из водных растворов» САГИДУЛЛИНА АЛЕКСЕЯ КАУСАРОВИЧА** рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов на диссертационном совете Д 212.269.14 на базе Томского Политехнического Университета.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 49 человек. Результаты голосования «за» – 49 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 194 от 23 июня 2017 г.

Председатель семинара

Зав. отделом химии координационных, кластерных  
и супрамолекулярных соединений

д.х.н., чл.-к. РАН

Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара

с.н.с. лаб. химии комплексных соединений

к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко