

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Скрипкиной Татьяны Сергеевны «Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию на примере образца бурого угля Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна твердофазных взаимодействий органического вещества данного угля с реагентами щелочной и окислительной природы и их влияния на структуру и свойства гуминовых кислот, выделяемых из него, а также созданию сорбентов тяжёлых металлов, применимых на объектах окружающей среды. Выбранная тема является **актуальной** как с точки зрения фундаментальных вопросов исследования преобладающего механизма твердофазной реакции органического вещества бурого угля с перкарбонатом натрия, так и с точки зрения возможности получения из относительно низкосортного угольного сырья сорбентов широкого спектра применения.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 124 страницах, содержит 49 рисунков, 32 таблицы и 3 приложения. Список цитируемой литературы содержит 215 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы исследования, новизна и значимость работы с теоретической и практической точек зрения, приведены положения, выносимые на защиту, показан личный вклад, степень достоверности и апробации результатов, приведен список работ, опубликованных по теме диссертации.

В первой главе диссертации проведен подробный анализ литературы, включающий современные представления о структуре и свойствах гуминовых кислот, распространенные способы их выделения и модификации химическими и механохимическими методами. Литературный обзор заканчивается формулировкой цели и задач исследования, отражающих актуальность выбранной автором темы диссертации.

Вторая глава диссертации содержит описания используемых в работе реактивов, применяемых методов и методик проведенных экспериментов. Подробно изложены

условия проведения механохимической обработки бурого угля в лабораторном механохимическом оборудовании и в проточном центробежно-эллиптическом активаторе.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В первом разделе третьей главы приведены результаты первичных экспериментов по механохимической модификации выделенных из угля гуминовых кислот. Детально изучена сорбция ионов Cd^{2+} на поверхности гуминовых кислот, показана её химическая природа и важность кислородсодержащих групп. Результаты, изложенные в этом разделе, легли в основу выводов о перспективности проведения механохимической обработки бурого угля, нацеленной на окисление структуры гуминовых кислот.

Второй раздел третьей главы посвящен исследованию влияния механохимической обработки бурого угля с перкарбонатом натрия на состав и свойства гуминовых кислот. Выявлены оптимальные условия обработки, приводящие к существенным увеличениям выходов различных фракций гуминовых кислот. Исследована реакция бурого угля с перкарбонатом натрия. Результаты этого раздела легли в основу выводов 2 и 3 диссертации, перечисляющих воздействие щелочно-окислительной механохимической обработки бурого угля на структуру гуминовых кислот в его составе, а также механизмы реакций, протекающих при различных условиях. Заканчивается третий раздел результатами масштабирования механохимической технологии окисления бурого угля перкарбонатом натрия с использованием полупромышленного механохимического оборудования.

Третий раздел третьей главы посвящен задаче конструирования частиц-сорбентов состава лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка. Показана возможность нанесения гуминовых кислот на различные лигноцеллюлозные материалы. Сделаны выводы о химической природе связывания гуминовых кислот с лигнином растительного сырья. Предприняты попытки механохимического получения частиц-сорбентов.

Четвертый раздел третьей главы содержит результаты лабораторных и натуральных экспериментов по проверке эффективности сорбента из механохимически окисленного бурого угля. Таким образом, все выводы, приведенные автором диссертации, подкреплены научными результатами, изложенными в работе.

Диссертационная работа написана лаконично, грамотно и логично структурирована. По причине высокой сложности изучаемых объектов многие характеристики (например, содержание функциональных групп) автор исследовал двумя-тремя альтернативными способами. Данные, полученные различными методами, хорошо согласуются, результаты количественного анализа подтверждают выводы, сделанные на

основе качественного. Используемые физико-химические методы анализа являются современными, среди них ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгенофазовый анализ, эксклюзионная хроматография и др. Все это, а также высокий уровень апробации работы, представленной на большом количестве российских и международных конференций и опубликованной в 4 статьях в журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования WoS и Scopus, подтверждают **достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Положения, выдвинутые автором к защите, обладают несомненной **новизной**. Установленный автором факт прохождения свободнорадикальной реакции окисления бурого угля в условиях отсутствия в смеси свободной воды представляют большой интерес для развития химии твердого тела, поскольку обладает большим потенциалом к расширению теории прохождения гидротермальных процессов, в том числе и природных, при механическом воздействии.

При чтении работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. Чем автор может объяснить столь малое количество перкарбоната натрия (5 % от массы реагирующей смеси), достаточное для прохождения реакции с такими существенными изменениями конечных свойств продукта?
2. В таблице 14 приведены значения фрагментного состава гуминовых кислот бурого угля до и после механохимической обработки по данным ЯМР ^{13}C (отн.%), рассчитанные при интегрировании спектров с очень низким отношением сигнала к шуму, при этом отсутствует какая-либо оценка доверительных интервалов для этих значений.
3. В работе большое внимание уделяется исследованию механизма твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия. Установленный факт, что при разном содержании воды в реагирующей смеси реакция идет по разным механизмам, несет существенную значимость проведенных исследований, однако было бы неплохо сопроводить предполагаемые механизмы какими-либо уравнениями реакций. А также, учитывая сложность и непостоянство химического состава и структуры такого природного объекта как бурый уголь, следовало бы приводить все-таки некий интервал значений влажности угля, но не конкретную цифру 13%.
4. При определении вклада механизма радикального окисления в протекание твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия были проведены

эксперименты с добавлением аскорбиновой кислоты в качестве ловушки радикалов. Основной вывод сделан на основании того, что при механоактивации с аскорбиновой кислотой выход экстрагируемых водой гуминовых кислот понижается. Может ли этот эффект быть связан с израсходованием щелочной составляющей перкарбоната натрия на реакцию нейтрализации с аскорбиновой кислотой?

5. В тексте диссертации есть некоторое количество опечаток и неточностей, например, на стр. 32 литературного обзора приведено уравнение, в левой и правой частях которого не совпадает заряд и количество атомов водорода и др.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Автореферат диссертации и опубликованные статьи отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий квалификационный уровень.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела по пунктам: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов... и активирования твердофазных реагентов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры... и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Так же объект исследования – гуминовые кислоты бурого угля – принадлежит области исследования химии твердого тела как система аморфных твердофазных соединений. В работе большое внимание уделено исследованию поверхностных свойств гуминовых кислот на границе раздела фаз «твердое-жидкость», а также твердофазным методам исследования, среди которых инфракрасная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым возбуждением спектров.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Скрипкиной Татьяны Сергеевны полностью соответствует требованиям п.9.-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации 24.09.2013 г. №842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Скрипкина Татьяна Сергеевна заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент,
Заведующий лабораторией научных основ
технологий обогащения угля Федерального государственного
бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский
центр угля и углекислоты СО РАН» (ФИЦ УУХ СО РАН),
доктор химических наук, профессор

Патраков Юрий Федорович

650000, г. Кемерово, Советский просп., д. 18,
Тел.: +7 (384 2) 74-13-94, e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Подпись Патракова Ю.Ф. заверяю
заместитель директора ФИЦ УУХ СО РАН
по научной работе, кандидат технических наук



В.В. Зиновьев