

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **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

**Актуальность.** Диссертационная работа Скрипкиной Татьяны Сергеевны посвящена исследованию механохимической активации бурого угля и гуминовых веществ с целью получения новых сорбентов тяжелых металлов. Тема работы весьма интересна, так как бурый уголь наименее ценен как топливо из-за низкой теплотворной способности и высокой зольности, в то же время бурый уголь – это самый богатый источник гуминовых веществ. Поэтому как извлечение гуминовых веществ из бурого угля, так и разработка способов их направленной модификации с использованием методов механохимической активации является важным направлением поиска наиболее эффективных нетопливных применений угля. Серьезным преимуществом механохимической активации угля в присутствии твердого окислителя по сравнению с традиционной обработкой твердыми щелочами является формирование парамагнитных центров на поверхности угля, способствующих окислению угля с образованием карбоксильных и фенольных групп. Данные функциональные группы способны образовывать комплексы с ионами металлов, что является весьма желательным при конструировании сорбентов для тяжелых металлов.

Тем самым тема, выбранная автором, весьма актуальна. Причины к тому:

- 1) необходимость разработки новых технологий переработки бурых углей, направленных на развитие нетопливного применения углей;
- 2) необходимость базирования новых методов переработки угля на принципах «зеленой химии», которые предусматривают максимальную безотходность и безопасность химических процессов и продуктов. Данным принципам наилучшим образом соответствует метод механохимической активации;
- 3) необходимость углубленного понимания химического состава и свойств гуминовых препаратов, получаемых методом механохимической обработки угля. как залог успешного дизайна и применения продуктов на их основе.

В связи с изложенным **целью** диссертационной работы Скрипкиной Т.С. стало изучение процессов, протекающих при механохимической модификации

гуминовых кислот в буром угле, конструирование комплексных сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка».

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа Т.С. Скрипкиной содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. По результатам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, все - в журналах, включенных в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано 30 тезисов докладов на российских и международных конференциях. По результатам работы получен 1 патент РФ. Работа прошла апробацию на 22 международных и Всероссийских конференциях. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Всего в диссертации пять глав. Материал диссертации изложен на 124 страницах, содержит 32 таблицы, 49 рисунков и 3 приложения.

Обзор литературы начинается с характеристики происхождения, структуры и свойств гуминовых веществ. Дано представление о модельных структурных формулах гуминовых веществ. Подчеркнута перспективность использования бурого угля для получения гуминовых продуктов, что может стать альтернативой топливному применению бурого угля и способствовать увеличению добавленной стоимости угольной продукции. Рассмотрено молекулярное устройство гуминовых веществ угля и указано на проблемы определения молекулярной массы, связанные с полиэлектролитными свойствами и полидисперсностью гуминовых веществ. Эти проблемы продемонстрированы на примере гель-хроматографического определения молекулярных масс. Дано понятие о функциональных группах гуминовых веществ, показана их роль в формировании кислотно-основных свойств и различные механизмы связывания гуминовых веществ с тяжелыми металлами. Это позволило автору сделать вывод о перспективности модификации структуры гуминовых веществ, направленной на повышение содержания фенольных и карбоксильных групп, вносящих основной вклад в связывание с тяжелых металлов. Кратко охарактеризованы принципы жидкофазного выделения гуминовых веществ, указано на их недостатки. Особое внимание уделено механохимическим методам модификации структуры гуминовых веществ, подробно рассмотрены результаты механохимической обработки торфа и бурого угля, охарактеризованы механизмы реакций, протекающих при механохимической обработке угля.

Показаны преимущества применения перкарбоната натрия как щелочно-окислительного реагента для проведения механохимической модификации гуминовых веществ. Отдельный раздел посвящен дизайну частиц-сорбентов. Обзор отличается достаточной полнотой. Критический анализ литературных данных позволил автору поставить в качестве цели диссертационной работы изучение процессов, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, конструирование комплексных сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка».

**Научная новизна и достоверность исследования.** Одним из важных этапов на пути к достижению поставленной цели стало проведение сравнительных экспериментов по механохимической обработке бурого угля методом традиционной щелочной активации (с использованием гидроксида натрия) и предложенной в работе щелочно-окислительной активации (с использованием перкарбоната натрия). Исследование было выполнено на примере угля месторождения Итатское Канско-Ачинского бурого угольного бассейна с довольно низким содержанием гуминовых кислот (23,6 %), извлекаемых методом полной щелочной экстракции по ГОСТ 9517-94. В результате был получен ряд модельных фракций гуминовых веществ, подробное физико-химическое исследование которых позволило показать преимущества щелочно-окислительного метода механохимической активации структуры гуминовых кислот для увеличения их способности к сорбции тяжелых металлов. Для характеристики модельных фракций гуминовых веществ был использован целый комплекс методов инструментальной аналитики, включая определение элементного состава методами автоматического анализа, функционального состава методом ИК-спектроскопии, определение структурно-группового состава методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ , определение молекулярно-массового состава методом эксклюзионной хроматографии. Следует отметить высокий методический уровень работы как в части применения методов химии твердого тела, так и при выполнении масштабирования предложенного способа механохимической активации гуминовых веществ бурого угля, направленного на повышение их сорбционной способности в отношении тяжелых металлов. Приведенные результаты показывают, что автор не только выполнил масштабирование метода механоактивации бурого угля с использованием нового щелочно-окислительного реагента, но и провел целый набор экспериментов по получению лигноцеллюлозных сорбентов с иммобилизованными гуминовыми

веществами и успешно применил их для очистки загрязненных тяжелыми металлами водоемов в условиях мезокосмов. Это создало все необходимые предпосылки для успешного завершения работы.

Изложение **основных результатов** автор начинает с характеристики используемого сырья – бурого угля и описания подходов к выделению модельных фракций гуминовых кислот с использованием традиционной щелочной пирофосфатной экстракции. Данные фракции должны были послужить автору в качестве некоего «эталоны» гуминовых кислот, по сравнению с которым можно было бы характеризовать препараты, полученные в результате окислительной механоактивации угля. Для реализации этой задачи автором было проведено всестороннее исследование элементного, функционального и молекулярно-массового состава выделенных модельных фракций гуминовых кислот и охарактеризована их сорбционные свойства в отношении тяжелых металлов, в частности, кадмия. Было показано, что выделенные фракции обладают весьма умеренной сорбционной способностью в отношении кадмия. Для выяснения природы групп, вступающих в комплексообразование с кадмием, использовали метод ИК-спектроскопии и моделировали возможные структурные фрагменты с помощью базы данных и программы ИК-эксперт (ИОХ СО РАН). Полученные данные показали, что идентифицированные типы комплексообразующих фрагментов содержат двойные связи и могут быть дополнительно окислены за счет введения фенольных и карбоксильных групп, что может привести к увеличению сорбционной способности в отношении кадмия. Для подтверждения данного предположения было выполнено окисление выделенных фракций гуминовых веществ методом окислительной механоактивации. Анализ полученных продуктов методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  показал возрастание в составе фракций количества карбоксильных групп и фенольных фрагментов. Эти результаты совпали с ожиданиями автора и были трактованы как подтверждение перспективности выбранного направления механохимической активации бурого угля для получения гуминовых препаратов с более высокой сорбционной способностью в отношении тяжелых металлов, в частности, кадмия. Решению данной задачи был посвящен следующий этап работ.

Для этого автором была проведена механохимическая обработка бурого угля в присутствии перкарбоната натрия (окислительно-щелочная обработка), и карбоната натрия в отсутствие окислительного компонента (щелочная

обработка) с последующим выделением водорастворимой фракции гуминовых кислот. Оптимизация условий обработки показала, что выход гуминовых кислот существенно зависел от содержания воды в исходном сырье. При этом максимальный выход продукта в случае обработки перкарбонатом натрия достигался при влажности ниже 13%. В то же время для карбоната наблюдалась обратная закономерность: выход ГК возрастал при увеличении влажности сырья. Автором были проведены детальные исследования по выяснению причин наблюдающихся зависимостей. Для этой цели была установлена зависимость диэлектрической проницаемости угля от влажности. Полученные закономерности позволили автору сделать вывод о преимущественном вкладе радикальных окислительных процессов а прохождение твердофазной реакции перкарбоната с органическим веществом угля со влажностью менее 13%, роль которых существенно снижается в условиях большей влажности из-за протекания реакций обмена, сопровождающихся образованием солей гуминовых кислот. Выделенные в результате окислительной и щелочной механообработки гуминовые кислоты были структурно охарактеризованы с целью выявления влияния процессов окисления на свойства ГК. Было показано образование новых фенольных и карбоксильных групп. Особо следует отметить, что автором были охарактеризованы не только выделенные гуминовые вещества, но и содержание кислородсодержащих групп в угольном остатке, который показал существенный прирост как карбоксильных, так и фенольных групп. Тем самым обработанный уголь так же может рассматриваться как перспективный сорбент тяжелых металлов. Затем автор приступил к масштабированию окислительной механохимической обработки бурого угля. Успешность этого этапа подтверждается наработкой опытной партии (100 кг) окисленного угля, который затем прошел испытания по применению для восстановления почв и регуляторов роста растений.

Следующий раздел диссертации посвящен получению сорбентов путем нанесения механоактивированных фракций ГК на органические и неорганические материалы с требуемыми функциональными характеристиками. В качестве неорганического материала использовали силикагель. При этом почему-то диссертант записал в неорганические сорбенты и активированный уголь. В качестве органических сорбентов позиционируются различные лигноцеллюлозные материалы, для которых определяли химический состав. Для всех материалов определяли морфологию частиц методом сканирующей

электронной микроскопии. Было показано, что частицы растительного происхождения имеют сложную многоуровневую пространственную организацию с наличием большого количества пор и пустот, тогда как частицы силикагеля и угля представляли собой порошки, различающиеся размером частиц. Описанные попытки автора иммобилизовать гуминовые кислоты на поверхности силикагеля, активированного угля и лигноцеллюлозных материалов убедительных результатов не принесли. Максимально достигнутая сорбционная емкость составила 13 мг/г для наноуглеродного сорбента, тогда как для лигноцеллюлозных материалов она не превышала 7 мг/г. В целом оппоненту не очень понятен выбор материалов для иммобилизации гуминовых кислот. В частности, на какие сорбционные взаимодействия рассчитывал автор при сорбции гуминовых кислот на силикагеле. То же самое относится к лигноцеллюлозному сырью. Многократно утверждается, что гуминовые вещества обладают специфическим сродством к связыванию с лигнином, - при этом химизм такого взаимодействия не раскрывается. Поэтому полученный результат - отсутствие выраженной сорбции гуминовых веществ на всех выбранных сорбентах - представляется достаточно закономерным.

Однако серьезным достоинством диссертационной работы является то, что путем окислительной механохимической активации бурого угля автор получил не один, а два разных продукта: первый – это водорастворимые гуминовые кислоты, а второй – это окисленный уголь. Поэтому последующие усилия автора были сосредоточены на тестировании окисленного угля в качестве сорбента, что представляется гораздо более перспективным по сравнению с сорбцией гуминовых кислот на растительных материалах. Действительно, окисленный уголь оказался хорошим сорбентом для тяжелых металлов, в качестве которых использовали смесь ионов кадмия, хрома, кобальта и свинца. При этом более высокая сорбция наблюдалась на угле, подвергнутом окислительной активации.

Заключительный раздел диссертации посвящен оценке способности окисленного активированного угля очищать воду, загрязненную тяжелыми металлами, в условиях натурального эксперимента. Для этой цели эксперименты проводили в мезокосмах на Новосибирском водохранилище. Результаты показали, что введение угольного сорбента способствовало быстрому и эффективному снижению концентрации испытуемых металлов в загрязненной воде. Еще один блок натуральных экспериментов был проведен для исследования воздействия механохимически окисленного бурого угля на почву при внесении

на участке газона разделительной полосы автомагистрали. Было показано, что внесение продукта привело к достоверному увеличению высоты и массы травы по сравнению с контролем дозозависимым образом.

Таким образом, проведенное исследование характеризуется несомненной **научной новизной**, которая наиболее ярко проявилась в разработке способа механохимической обработки бурого угля с целью повышения выхода гуминовых веществ и направленной окислительной модификации, основанной на применении щелочно-окислительного реагента – перкарбоната натрия. Впервые было выполнено исследование механизма твердофазного окисления угля в условиях данной реакции, которое выявило ведущий вклад свободно-радикальных реакций в эффективность процесса. Впервые была выявлена взаимосвязь между содержанием лигнина в растительном сырье и его способностью связывать гуминовые вещества.

**Практическая значимость** исследования подтверждается направленностью диссертации на разработку нетопливного применения угля, а так же наличием конкретных рекомендаций по получению и применению сорбентов на основе механоактивированного угля для извлечения тяжелых металлов из загрязненных сред. Особого внимания заслуживает и способность механоактивированного угля выступать в качестве кондиционера почв и стимулировать рост растений. Полученные результаты диссертационной работы могут быть так же использованы для создания учебных курсов по химии и переработке угля в профильных высших учебных заведениях страны.

Можно заключить, что сформулированная цель работы автором достигнута, и поставленные задачи в целом выполнены. Представленные научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Текст диссертационной работы оформлен должным образом.

Тем не менее, по работе можно сделать **следующие замечания:**

1. Для оппонента остался не ясен механизм связывания отрицательно заряженных молекул гуминовых веществ с твердым фенольным полимером - лигнином. Не понятно, как может информация о присутствии в составе гуминовых веществ угля лигноподобных компонентов (с. 35, ссылка 167) свидетельствовать о высокой степени сродства ГВ к лигнинам.
2. В описании гель-хроматографических экспериментов (с. 42) отсутствует информация об ионной силе элюента, о концентрации вводимой пробы и о

процедуре уравнивания пробы с элюентом перед анализом. Это не позволяет судить о степени скомпенсированности неэксклюзионных эффектов. Так, оппонент не согласен с интерпретацией гель-хроматографических данных (Рис. 13, с.51) в отношении пиков при 8 и 8.5 мин, которые автор приписал полисахаридным компонентам. Полисахариды гораздо тяжелее гуминовых компонентов и выходят в начале ГХ кривой, близко к мертвому объему колонки. В то же время наблюдаемые пики можно скорее отнести к солевому пику (8 мин) и общему объему колонки (8.5), которые возникают при наличии не скомпенсированных зарядов. Те же эффекты наблюдаются на Рис. 14 и 16.

3. Не понятен алгоритм определения сорбционной емкости гуминовых фракций в отношении  $Cd^{2+}$  из кинетических экспериментов (с. 56).

4. Вызывает вопрос модельная структура гуминовых веществ (Рис. 24), которая имеет в своем составе 6 атомов азота на 8 атомов углерода.

5. Спектры ЯМР  $^{13}C$  приведены без выравнивания по шкале (Рис. 25), что затрудняет их сравнение.

6. На каком основании активированный уголь и наноуглеродный модифицированный сорбент отнесены к неорганическим материалам?

7. С точки зрения оппонента заявлены весьма низкие величины сорбции гуминовых веществ на лигноцеллюлозных материалах (мг/кг). Сопровождается ли такая сорбция реальным изменением свойств поверхности материала?

**Закключение.** В целом, отмеченные недостатки не влияют на ценность полученных результатов, достоверность выводов и на положительную оценку представленной работы. Диссертационная работа Скрипкиной Т.С. выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, теоретические и практические аспекты которой хорошо обоснованы и внесут существенный вклад в создание научных основ новых технологий окислительно-щелочной обработки бурого угля с целью получения гуминовых препаратов с заданными свойствами, в частности, характеризующихся высокой сорбционной способностью в отношении тяжелых металлов, и в их применение для природоохранных технологиях. Автореферат хорошо передает особенности и содержание сделанных разработок. Актуальность, новизна и практическая значимость полученных результатов позволяют утверждать, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Постановления правительства Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней от 24.09.2013 г. № 842,



предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор — Скрипкина Татьяна Сергеевна — заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Ф.И.О. составителя	Перминова Ирина Васильевна
ученая степень	доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия)
ученое звание	профессор по специальности (03.02.08 –экология)
должность	заведующий лабораторией природных гуминовых систем, главный научный сотрудник кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
адрес:	119991 Москва, Ленинские горы 1-3 Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Электронная почта:	<a href="mailto:iper@med.chem.msu.ru">iper@med.chem.msu.ru</a>
Телефон	8(495)9395546, 8(903)6604864
Полное название организации:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ)

Официальный оппонент

И.В. Перминова

И.о. декана химического факультета МГУ,  
член-корреспондент РАН, профессор



С.Н. Калмыков