



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХН СО РАН
д-р хим. наук, профессор

Восмери А. В. Восмерилов
« 15 » *ноября* 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук» 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

Диссертационная работа Т.С. Скрипкиной посвящена исследованиям в области интенсивно развивающегося направления химии твердого тела – твердофазной механохимической модификации минерального сырья, в данном случае, бурого угля. Объектами исследования выступают твердые аморфные органические соединения – гуминовые кислоты, а также конструируемые на их основе материалы – сорбенты тяжелых металлов. Твердо- и гетерофазная обработка бурого угля и торфа широко применяется при производстве различных продуктов на основе гуминовых кислот и их солей, однако механизмы используемых на сегодняшний день реакций недостаточно изучены, что подчеркивает **актуальность темы исследований**, выбранной автором.

Целью диссертационной работы Т.С. Скрипкиной являлось исследование процессов, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле и создание нового вида сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка». Для достижения цели автором был сформулирован ряд конкретных задач, среди которых проведение твердофазной модификации структуры гуминовых кислот, выделенных из бурого угля, исследование зависимостей состав-структура-свойство модельных фракций гуминовых кислот исследуемого бурого угля, подтверждение целесообразности проведения окислительной механохимической обработки бурого угля, исследование реакции с щелочно-окислительным реагентом – перкарбонатом натрия – при различных условиях, определение вклада щелочной и окислительной составляющих перкарбоната натрия в преобладающие механизмы реакции, разработка разных способов получения комплексных сорбентов.

Цель и задачи, сформулированные автором, в полной мере отражают наиболее проблемные места области современной химии твердого тела, связанной с разработкой и созданием методов синтеза твердофазных материалов на основе бурого угля и конструированием новых видов твердофазных материалов, которыми являются

разрабатываемые сорбенты, а также с изучением твердофазных химических реакций и их механизмов.

В работе большой раздел посвящен установлению закономерностей «структура-свойство» веществ бурого угля в результате его модификации с щелочно-окислительным реагентом. Обнаруженные различия в результатах прохождения реакции в условиях высокой и низкой влажности представляют высокую **значимость для развития химии твердого тела** и дополняют теорию о прохождении химической реакции на границе раздела фаз твердое-твердое в локальных гидротермальных условиях.

Разработанный и запатентованный диссертантом способ механохимического получения эффективных сорбентов тяжелых металлов и продуктов для восстановления почв из неэнергетических марок бурого угля представляет высокую **практическую значимость работы**. Немаловажен тот факт, что разработанные продукты были применены в условиях реального водоема и на газонах г. Новосибирска, что позволяет прогнозировать высокую востребованность разработки.

Оценка научной новизны. В качестве новых научных результатов, достигнутых Т.С. Скрипкиной, можно выделить следующее:

Разработан способ модификации веществ бурого угля, приводящий к увеличению содержания экстрагируемых гуминовых кислот и кислородсодержащих функциональных групп, заключающийся в проведении твердофазной химической реакции с перкарбонатом натрия. Показано, что в условиях с разным содержанием воды данная реакция идет по разным механизмам. Показана ведущая роль окисления в свободнорадикальной реакции в условиях низкой влажности. Установлено, что связывание гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами происходит за счет химической сорбции, основанной на взаимодействии с полифенольной составляющей сырья. Доказана эффективность применения сорбента, полученного механохимическим окислением бурого угля перкарбонатом натрия, для выведения тяжелых металлов из толщи воды как в лаборатории, так и в условиях натурального эксперимента.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается внутренней согласованностью данных, полученных с применением широкого спектра современных независимых методов. Результаты прошли хорошую апробацию и были представлены на многочисленных международных и российских конференциях. По теме диссертации автором опубликовано 35 работ, в том числе 4 статьи в отечественных и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также патенте РФ.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, перечня сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (215 наименований) и трех приложений. Полный объем диссертации составляет 124 страницы, содержит 49 рисунков и 32 таблицы. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Введение включает обоснование актуальности работы, цель и задачи исследования, отражены новизна, практическая значимость и степень достоверности полученных результатов, приведены общие сведения по диссертационной работе, положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

Глава 1 посвящена литературному обзору и состоит из 4 разделов, обобщающих данные по структуре и свойствам гуминовых веществ, жидкофазным и твердофазным методам получения и модификации гуминовых кислот, дизайну частиц-сорбентов состава лигноцеллюлозное сырье-гуминовая оболочка и разделу, в котором формулируются цель и задачи исследования. Отдельное внимание уделено подробному обзору результатов твердофазной обработки гуминсодержащего сырья и исследований механизмов, по которым протекают сопутствующие реакции, полученных соотечественниками и за рубежом. Литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность выбранной темы с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Глава 2 диссертации содержит описание экспериментальной части работы. В ней изложены реактивы, материалы и методы, используемые в работе и подробно описаны методики проведенных экспериментов, включая механохимическую обработку бурого угля и выделенных гуминовых кислот, нанесение гуминовых кислот на различные материалы, тестирование сорбентов в условиях лаборатории и Новосибирского водохранилища и полевые испытания продукта механохимического окисления бурого угля.

Глава 3 излагает результаты исследований диссертационной работы и их обсуждение. Глава разбита на 4 раздела, в каждом из которых последовательно решаются задачи, поставленные автором для достижения цели. В первом разделе изложены результаты, на основании которых был сделан вывод о целесообразности механохимической модификации гуминовых кислот и определено ее направление, показана эффективность механохимического окисления гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Во втором разделе показана эффективность модификации бурого угля, приводящей к значительным увеличениям выходов экстрагируемых гуминовых кислот и содержания функциональных групп, подробно изучена твердофазная реакция бурого угля с перкарбонатом натрия. Третий раздел посвящен нанесению гуминовых кислот на

различные материалы, обнаружена химическая природа связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами, показана зависимость сорбционной способности растительного сырья по отношению к гуминовым кислотам от содержания лигнина. Представлена концепция создания сорбентов-частиц, состоящих из ядра, представленного лигноцеллюлозным материалом, и оболочкой из гуминовых кислот, представляющая большой интерес с точки зрения экологии. В четвертом разделе показана высокая эффективность механохимически модифицированного бурого угля в качестве сорбента тяжёлых металлов и продукта для восстановления почвы.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, хорошо изложен, четко и полно проиллюстрирован. Изложенные в диссертации результаты, полученные Скрипкиной Т.С., имеют существенное значение для понимания процессов, происходящих при механохимической обработки угля и демонстрируют **научную новизну и оригинальность.**

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящиеся к таким областям специальности 02.00.21 химия твердого тела, как разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, разработка новых видов и типов твердофазных соединений и материалов, изучение твердофазных химических реакций и активирования твердофазных реагентов, установление «состав-структура-свойство» для твердофазных материалов, изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Представленные результаты рекомендуются к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с вопросами твердофазной модификации угля и других гумин-содержащих природных материалов (почвы, торфа), а также с химией растительного сырья, среди которых: МГУ им. М.В. Ломоносова, Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, Югорский государственный университет, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, институт химии нефти СО РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Институт углекислоты и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН и др. Также разработанный Скрипкиной Т.С.

способ механохимической обработки бурого угля может быть применен на предприятиях, производящих гуминовые кислоты и продукты на основе гуминовых кислот.

При чтении рецензируемой работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В таблице 1 автореферата в графе фракция вместо «1, 2, 3, 4» следовало указать растворители, применяемые для экстракции гуминовых веществ, и молекулярную массу фракций.
2. На стр. 49 диссертации приведена схема выделения гуминовых веществ разными растворителями, из которой непонятно почему после экстракции раствором NaOH получается фракция № 2 и № 3, после экстракции водой - № 4 и № 5. Нужны были пояснения, что собой представляет каждая фракция и при каком значении pH проводили экстракции на всех этапах. Почему молекулярная масса всех 5 фракций одинаковая, при этом изменяется элементный состав, содержание функциональных групп?
3. Чем объясняется более высокая емкость по отношению к кадмию фракции №3 в модельном эксперименте по сравнению с фракцией №2, 4, 5, по содержанию функциональных групп эти фракции мало отличаются друг от друга (рис. 18, стр. 56)?
4. Результаты рентгенофазового анализа, приведенные в диссертации (стр. 70-72), свидетельствуют, что во время механической обработки происходит увеличение реакционной способности и частичное разложение перкарбоната натрия и аморфизация бурого угля. Окажут влияние структурные и фазовые изменения перкарбоната натрия и бурого угля на протекание механохимической реакции?
5. Во всех таблицах единицы измерения содержания веществ приведены в % без указания % мас. В таблице № 4 автореферата и № 17 - диссертации вообще отсутствуют единицы измерения элементного состава бурого угля и гуминовых кислот. Значения H/C, O/C, H/O представляют атомные отношения на беззольную навеску?

Указанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не снижают общего благоприятного впечатления от работы.


На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Скрипкиной Т.С. «Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям**,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 843 и другим требованиям ВАК. Представленные в работе научные результаты имеют высокую значимость для развития химии твердого тела. Скрипкина Татьяна Сергеевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 химия твердого тела.

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат **Скрипкиной Татьяны Сергеевны** рассмотрен и одобрен на расширенном семинаре ИХН СО РАН «Физико-химические основы технологий увеличения нефтеотдачи, транспорта нефти, химические аспекты рационального природопользования и экологии», протокол № 3 от 15 ноября 2018 г.

Заведующая лабораторией реологии нефти
Канд. техн. наук  Юдина Наталья Васильевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, г.Томск, пр. Академический, 4
e-mail: natal@ipc.tsc.ru
Тел. +7 (3822) 492756

Подпись Юдиной Н.В. заверяю
Ученый секретарь
Канд. техн. наук  Савинова И.А.