ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 18/21 решение диссертационного совета от 23 декабря 2021 г. № 13

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Рысеву Антону Петровичу, представившего диссертационную работу на тему «Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита для извлечения анионных примесей из водных растворов» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (химические науки).

Принята к защите 18 ноября 2021 г., протокол № 11 диссертационным советом РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек приказами ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г., № 776 А от «22» декабря 2020 г., № 1497ст от «16» сентября 2021 г.

Соискатель Рысев Антон Петрович, 1987 года рождения, в 2012 году окончил специалитет федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», диплом серия ВСА номер 1043810.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. В 2018 году поступил в аспирантуру ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, образовательная программа 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Научный руководитель профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук, доцент Конькова Татьяна Владимировна.

Официальные оппоненты:

д.т.н. Гордина Наталья Евгеньевна, профессор кафедры технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»;

д.х.н. Голубева Ольга Юрьевна, ведущий научный сотрудник ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН;

к.т.н. Нистратов Алексей Викторович, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 13 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 4 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 1 публикации в рецензируемых изданиях. Также получен патент на изобретение.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Конькова Т.В. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод / Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, А.П. Рысев, Т.Ф. Садыков, С.Н. Федорова // Перспективные материалы. − 2013. − № 2. − С. 58 − 63. (ВАК)

Статья посвящена изучению влияния параметров пилларирования монтмориллонита на его текстурные свойства и каталитическую способность в реакции Фентона-Раффа. Объём статьи 6 страниц.

2. Kon'kova T. V. Synthesis of Co-containing aluminosilicates with a microporous layered columnar structure from montmorillonite clays / T.V. Kon'kova, M.B. Alekhina, A.P. Rysev // Russian Journal of Physical Chemistry A. −2013. − Vol. 87, №10. − P. 1762 − 1766. (Scopus)

Статья посвящена изучению вопросов синтеза Со-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатов со слоисто-столбчатой структурой. Объём статьи 6 страниц.

3. Kon'kova T.V. Inversion of montmorillonite ion-exchange characteristics / T.V. Kon'kova, A.P. Rysev // Colloid Journal. – 2020. – Vol. 82, № 2. – P. 130 – 135. (Scopus)

В статье представлены исследования механизма модифицирования монтмориллонита метасиликатом натрия с целью инверсии его ионообменных свойств. Величина адсорбции оксоанионов Cr(VI) модифицированным монтмориллонитом составила 0.26-1.05 мг/г в зависимости от условий получения образцов. Объём статьи 6 страниц.

4. Kon'kova T.V. Mechanism of Inversion of Montmorillonite Sorption Properties by Cationic Surfactant / T.V. Kon'kova, A.P. Rysev, E.V. Mishchenko // Inorganic Materials: Applied

Research. – 2020. – Vol. 11, № 5. – P. 1110–1115. (Scopus)

статье исследованы органоминеральные производные монтмориллонита, модифицированного солями четвертичных аммониевых соединений. Расширены представления механизме адсорбции анионов, на примере монтмориллонита, модифицированного хлоридом дидецилдиметиламмония. Объём статьи 6 страниц.

5. Kon'kova T.V. Kinetics and Mechanism of Adsorption of Anionic Dyes on Montmorillonite Modified with Sodium Metasilicate / T.V. Kon'kova, A.P. Rysev, Yu.O. Mal'kova

// Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 95, № 1. – P. 43–48. (Scopus)

В статье исследован механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия. Установлено, что величина адсорбции красителей прямо пропорциональна увеличению температуры, массы и заряда органического аниона и обратно пропорциональна увеличению ионной силы раствора. Объём статьи 6 страниц.

Результаты работы также апробированы на 8 всероссийских и международных научных конференциях.

Патент № 2714077 Российская Федерация, МПК В01Ј 20/30 (2006.01). Способ получения сорбента на основе природного бентонита : № 2019109580 : заявл. 02.04.2019 : опубл. 11.02.2020 / Рысев А.П., Конькова Т.В., Либерман Е.Л., Малькова Ю. О. Чинь Нгуен Куинь – 6 с. : ил.

Большая часть работ опубликована в соавторстве. Личный вклад автора составляет 80%, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке работ к публикации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) Официального оппонента доктора технических наук, профессора кафедры технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химикотехнологический университет» Гординой Натальи Евгеньевны. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, достоверность и надежность полученных данных, результаты критического анализа существа работы.

Замечания по работе:

1. У исходного монтмориллонита сильно падает площадь поверхности при его модификации (в первой части работы), а как меняется распределение пор при этом?

- 2. Одним из лучших стандартных адсорбентов является активированный уголь. Чем адсорбент на основе монтмориллонита, предлагаемый Вами, лучше угля? Действительно ли хромат ионов происходит только на модифицированном дидецилдиметиламмония монтмориллоните и только в том случае, когда концентрация модификатора такова, что этого достаточно для перезарядки ДЭС? Адсорбируется ли хромат ион на активированном угле без такой модификации?
- 3. Модифицирование монтмориллонита осуществлялось раствором метасиликата натрия, испытывались ли другие соединения натрия, например, гидроксид натрия или карбонат натрия?
- 4. Актуальность темы обоснована наличием высокого промышленного спроса на многофункциональные и экологически безопасные адсорбенты для жидкофазных процессов.

Не могли бы Вы указать в каких конкретно процессах мог бы быть использован Ваш адсорбент и чем он лучше тех, что используются сейчас?

- 5. В диссертации сказано, что одна из причин введения модификатора это то, что необработанный монтмориллонит обладает коллоидными свойствами. Возможно ли используя стандартные методы грануляции или экструдирования обойтись без предлагаемой Вами модификации?
- 6. Для модификации поверхности монтмориллонита предлагается использовать катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ). При этом в дальнейшем предполагается, что полученные адсорбенты могут быть использованы для очистки воды. Возможно ли, что со временем КПАВ будут десорбироваться в очищаемую воду? Также известно, что в сильно разбавленных растворах мицеллы могут распадаться, возможно ли изза этого ухудшение работы предлагаемого Вами адсорбента?
- 7. Чем Вы можете объяснить то, что при модификации бромидом тетрабутиламмония перезарядки ДЭС не произошло, а при модификации хлоридом дидецилдиметиламмония произошло? Может ли это быть связано с тем, молекула бромида тетрабутиламмония более «компактна» и для полного заполнения поверхности её требуется больше? Возможно ли, что просто были не удачно выбраны концентрации для бромида тетрабутиламмония, так как смещение ζ-потенциала в положительную область всё же наблюдалось? Какова точность определения критических концентраций для мицеллообразования при использовании, примененного Вами, метода прямой кондуктометрии, и насколько различались использованные концентрации?
- 8. Что означает использованная фраза: «многократное уменьшение значений его текстурных свойств»? Обычно к текстурным свойствам относят: насыпную, кажущуюся и истинную плотности, порозность слоя и пористость частиц, удельную площадь поверхности, суммарный объём пор и распределение пор по радиусу [Реутова О. А., Шиховцова Е. А. Изучение текстурных характеристик катализатора r−56 //Вестник Омского университета. − 2003. № 2.]. При этом значения плотности и удельной площади поверхности зачастую антибатны, поэтому вызывает сомнение одновременное уменьшение всех значений текстурных свойств.
- 9. Не ясен смысл дублирования рис. 30 1-а и 2-а на стр. 78 и рис. 45 1-а и 2-а на стр. 102. Достаточно было бы дать ссылку.

Диссертационная работа Рысева Антона Петровича является законченной научно-квалификационной работой, содержащий новые научно-обоснованные технические и технологические решения в области синтеза перспективных, полифункциональных и экологичных материалов для жидкофазной, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

2) **Официального оппонента** доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН **Голубевой Ольги Юрьевны**. В отзыве отражены актуальность темы, сформулированные и решенные задачи, научная новизна, практическая значимость.

Замечания по работе:

- 1. Не соглашусь с утверждением автора (с. 5 Введения диссертации и стр. 1 автореферата) о том, что монтмориллонит является амфотерным ионообменником. В научной литературе принято говорить о том, что монтмориллониты являются минеральными катионитами, то есть они способны к ионному обмену с катионами. То, что не модифицированный монтмориллонит может эффективно сорбировать анионы пока не доказано и использование термина «амфотерный ионообменник» по отношению к нему не обосновано.
- 2. Ряд вопросов вызывает используемая в работе терминология. Не очень благоприятное впечатление произвел раздел Литературного обзора, посвященный строению монтмориллонита. Описание структуры монтмориллонита с использованием понятий Т-сетки

и О-сетки конечно имеет право на существование, но используется такое описание структуры крайне редко. Гораздо чаще пишут о тетраэдрическом кремнекислородном и октаэдрическом слоях. Такая терминология распространена в научной, в частности, в русскоязычной литературе, посвященной глинам и глинистым минералам. А такой литературы немало — мы имеем очень большое наследие советских исследователей с понятной терминологией. Вызывает вопросы использования понятий «поверхность рёбер», «площадь рёбер» и «поверхность граней» монтмориллонита. Непонятно, насколько использование таких терминов обосновано с точки зрения кристаллографии. Если автором были использованы переводы каких-то терминов, встречающихся в англоязычной литературе, следовало бы сначала сопоставить их с используемыми аналогичными терминами в русскоязычной литературе, а не придумывать свои.

- 3. Не понятно, что означает термин «инверсия адсорбционных свойств», а также в чём заключается «механизм инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита», который соискатель, согласно первому пункту заключения по работе, уточнил. Если в работе проведено уточнение такого механизма, то необходимо было более развернуто дать его описание в литературном обзоре, указать на имеющиеся недостатки, обосновать необходимость его уточнения, а также насколько широко данный механизм используется при описании исследуемых процессов в научной литературе.
- 4. Одно из принципиальных замечаний по диссертации заключается в следующем. В качестве исходных материалов при проведении исследования (диссертация, стр. 46) указаны бентонитовая глина Таганского месторождения с содержанием монтмориллонита 95 масс. % и бентонитовая глина месторождения «Поляна» с содержанием монтмориллонита 56 масс. %. Далее термин «глина» не упоминается, а исследуемые и модифицированные образцы называются монтмориллонитом. Результаты рентгенофазового анализа образцов не приводятся. На рис. 44 стр. 162 диссертации приведена рентгеновская дифрактограмма одного образца без расшифровки и последующего анализа фазового и минералогического состава исходного образца. Очевидно, что образец не однофазный, что и понятно, так как, по сути, в работе исследуется не монтмориллонит, а глина, представляющая собой смесь минералов. Из этого следует, что название работы должно было бы звучать не как «Разработка метода регулирования адсорбционной способности природного монтмориллонита...», а разработка метода адсорбционной способности бентонитовой глины. В зависимости от месторождения фазовый и минералогический состав глины меняется и, возможно, результаты, полученные автором, уже нельзя будет перенести на другие глины.
- 5. Автор на стр. 63 диссертации отмечает, что модифицирование монтмориллонита катионными ПАВ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Но самым простым и прямым способом подтверждения эффективности модификации внутреннего пространства монтмориллонита являются результаты рентгеновской дифракции, а именно оценка сдвига положения базального рефлекса d(001) в область малых углов, свидетельствующего об увеличении межслоевого расстояния в результате интеркаляции, и позволяющего оценить это увеличение. Достаточно информативным также является метод дифференциальнотермического анализа, также позволяющий оценить эффективность модификации поверхности органическими соединениями.
- 6. В диссертации автор рассуждает о «перезарядке» поверхности монтмориллонита, в том числе при различных значениях рН, обусловленной модификацией его поверхности катионными ПАВ. Во-первых, очевидно, что в случае обработки отрицательно заряженной поверхности катионным модификатором общий заряд поверхности будет повышаться и меняться на положительный. В ходе анализа полученных данных о зависимости величины адсорбции от показателя рН среды автор упускает тот факт, что заряд поверхности монтмориллонита сам по себе меняется в зависимости от рН и с уменьшением зачения рН повышается. Поэтому то, что соискатель получил результаты, свидетельствующие о том, что в области кислых значений рН адсорбция анионов поверхностно-модифицированных монтмориллонитов улучшалась, может быть связано исключительно с зависимостью свойств

поверхности исходного монтмориллонита от pH среды. Чтобы исключить этот фактор из рассмотрения необходимо было провести адсорбцию анионов на исходном монтмориллоните в различных средах и посмотреть на корреляцию с дзета-потенциалом его поверхности, а также провести сравнение полученных результатов на модифицированных и не модифицированных образцах.

- 7. Из описания методики адсорбционных экспериментов (стр. 52 диссертации) не ясно как именно определялись концентрации адсорбтива в растворе, каким методом и с использованием каких приборов это делалось.
- 8. Общая сорбционная ёмкость модифицированных катионами ПАВ и метасиликатом натрия образцов невелика. Если судить по рис. 24 стр. 71 и табл. 27, стр. 105 диссертации она составляет 0,2-1,3 мг/г в пересчёте на Сг. Уже существуют гораздо более эффективные анионообменники с сорбционной ёмкостью по Сr(VI), достигающей 218 мг/г. Это свидетельствует о том, что анионообменники на основе бентонитовой глины вряд ли будут востребованы.
- 9. Вывод автора на стр. 93 диссертации о том, что на основании проведённых исследований установлено, что «знак заряда адсорбируемых монтмориллонитом ионов противоположен знаку электрокинетического потенциала поверхности его частиц» считаю очевидным и не требующим дополнительного подтверждения.
- 10. Непонятным является раздел 3.2 диссертации «Зависимость катионообменной способности монтмориллонита от его способности к деламинации в водной среде». Вопервых, непонятна исходная предпосылка автора для проведения данного исследования. Катионообменная ёмкость монтмориллонита и так высокая, а задача работы вроде бы заключалась в разработке анионообменников. В чём же тогда суть данного раздела? В разделе автор сравнивает три образца – натриевую, кальциевую и пилларированную форму монтмориллонита. Очевидно, что сорбционная способность пилларированной формы ниже, а у кальциевой и натриевой формы – приблизительно находится на одном уровне. Автор делает заключение, что скорость адсорбции катионов пропорциональна дисперсности частиц, которая обусловлена их различной способностью к расслаиванию в воде. Последнее заключение абсолютно не очевидно и не доказано. На стр. 81 раздела 3.1 автор пишет, что «разница в текстурных свойствах Mt-Ca и Mt-Na может быть обусловлена большей склонностью к расслаиванию структуры натриевой формы монтмориллонита по сравнению с кальциевой формой». Речь идёт об удельной поверхности и объёмах пор, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота. При чём здесь расслаивание в воде? Всё что касается межслоевого расстояния в монтмориллоните, формирования пакетной структуры или эксфолиации (расслаивания) легко может быть подтверждено на основании данных исследований рентгеновской дифракции в области малых углов. Положение базального рефлекса d(001) или его отсутствие дает ответ на все эти вопросы без всяких спекуляций на эту тему. Кроме того, имело бы смысл привести кривые адсорбции-десорбции азота исследуемыми образцами и провести их анализ, в частности проанализировать форму пор, а, как известно, у различных катион-замещенных монтмориллонитов она разная. Можно было бы даже, если уж есть желание связать результаты с различной степенью расслаивания, провести расчёты и оценить количество слоев, формирующих частицу монтмориллонита на основе значений удельной поверхности образцов. Без всего этого весь раздел 3.2 и рассуждения о расслаивании и его влиянии на адсорбцию выглядят «притянутыми за уши».
- 11. На стр. 94 автор выводит формулу 40, по которой, по предложению автора, можно определить вероятность взаимодействия анионов с адсорбционными центрами. Формула не имеет физического смысла. Величина вероятности, согласно формуле, равна 2π rh. Не понятно, какова тогда размерность данной величины?
- 12. В качестве актуальности темы своего исследования, автор выделяет высокий промышленный спрос на многофункциональные и экологически безопасные адсорбенты для жидкофазных процессов. Хотелось бы, чтобы предлагаемый автором подход по модификации монтмориллонита для получения многофункциональных адсорбентов был бы подкреплен

исследованием возможности одновременной адсорбции как положительно, так и отрицательно-заряженных ионов. Экологическая безопасность модифицированных сорбентов при этом остается пока под вопросом.

Диссертационная работа Рысева А.П. соответствует паспорту специальности и требованиям, установленным положением о порядке присуждения учёных степеней в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №1523 от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор — Рысев Антон Петрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

3) **Официального оппонента** кандидата технических наук, доцента кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» **Нистратова Алексея Викторовича.** В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, достоверность и надежность полученных данных, результаты критического анализа существа работы.

Замечания по работе:

- 1. Фраза «..катиона трёхвалентного металла, ковалентно связанного...» (с. 14) вызывает недоумение.
- 2. Раздел 1.5.4.4 «Перспективы применения адсорбентов...» по факту не указывает их, а лишь констатирует необходимость изучать адсорбционные свойства модифицированных материалов. Желательно обозначить область применения хотя бы исходного минерала.
- 3. Замечены неточности при описании механизма взаимодействия адсорбента с ионами (раздел 3.3): во-первых, говорится, что вероятность взаимодействия пропорциональна площади поверхности минерала, но в формулах она равна; во-вторых, вероятность взаимодействия катионов с поверхностью граней минерала (а он представлен в виде цилиндра), должна быть пропорциональна площади двух его торцов-окружностей, а не сферы.
- 4. Отмеченный автором резкий рост числа кислотных центров при обработке метасиликатом натрия, вероятно, обусловлен вкладом самого кремнезема, а не протонированием имеющихся силанольных групп.
- 5. Было бы полезно сравнить адсорбцию одинаковых анионов: бихроматов или азокрасителей на по-разному модифицированных адсорбентах.

Диссертационная работа Рысева А.П. является законченным научным исследованием, в котором изложены новые научные и технологические разработки, имеющие значение для развития промышленного производства новых адсорбентов, а также для очистки промышленных сточных вод, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

- 4) Доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника НИЛ биогеохимии техногенных ландшафтов Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета Кудряшовой Ольги Станиславовны.
- В отзыве приведена научная и технологическая значимость проведенных исследований.

Замечания по работе:

- 1. Из текста автореферата непонятно, почему были выбраны именно такие параметры модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия? В соответствии с какими соображениями выбирались данные дискретные значения технологических параметров?
- 2. В тексте автореферата указано о приготовлении двух видов модифицирующих растворов кПАВ с концентрацией выше и ниже их ККМ. К каким выводам пришел

соискатель о результате воздействия концентрации модификатора на адсорбционную способность модифицированного монтмориллонита?

В целом, рассматриваемая работа обладает научной ценностью, расширяя представления о зависимости между структурой и свойствами монтмориллонита, а также способствуя лучшему пониманию механизма барьерной функции этого минерала в природе. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Рысев А.П. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

5) Доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой технологии неорганических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Нараева Вячеслава Николаевича.

В отзыве приведена актуальность работы, указана научная и технологическая значимость проведенных исследований.

Замечания по работе:

1. Было бы целесообразно уточнить требования, которые предъявляются к адсорбентам жидкофазных процессов для оценки перспективности использования модифицированного монтмориллонита метасиликатом натрия в качестве адсорбента, а именно требуемый диапазон S_{BET} , V_{s} , V_{mu} .

2.Из текста автореферата непонятно, чем мотивирован выбор катионных ПАВ и каковы числовые значения концентраций их растворов, предназначенных для модифицирования монтмориллонита.

- 3. Из текста автореферата также, неясно, почему адсорбционная способность модифицированных образцов монтмориллонита была исследована именно на примере катионов Cu^{2+} .
- 4. В тексте автореферата диссертации никак не комментируется зависимость адсорбционной ёмкости монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия, от условий его модифицирования.

Приведенные замечания носят локальный характер, и, вероятно, нашли своё отражение в тексте диссертации, поэтому они не меняют в целом положительного впечатления о выполненной работе и её результатах. Диссертационная работа Рысева Антона Петровича соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения научных степеней», а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

6) Доктора технических наук, профессора, профессора кафедры «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» **Брянкина Константина Вячеславовича.**

В отзыве указана новизна, научная и технологическая значимость работы. Замечания по работе:

- 1. С чем связана различная степень деламинации каркаса Na-монтмориллонита и Ca-монтмориллонита в водной среде?
- 2. Чем объясняется отсутствие адсорбционной способности в отношении анионов у образца Д?

В целом автореферат адекватно отражает основные результаты диссертационной работы. Материалы исследования опубликованы в рецензируемых российских и иностранных научных журналах и апробированы на многочисленных научных конференциях. Диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения научных степеней», а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

7) Кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Загайнова Игоря Валерьевича.

В отзыве указана перспективность и научная новизна проведенного исследования. Замечания по работе:

- 1. Чем обусловлен выбор катионных ПАВ для модифицирования?
- 2. Упомянута возможность регенерации адсорбента, однако не сказано о возможном количестве циклов регенерации и восстанавливает ли материал адсорбционную ёмкость.
- 3. Оценка С и О в элементном анализе методом рентгеновской флуоресценции (приставка к СЭМ) представляется несколько некорректной.
 - 4. К сожалению, нет сравнения с другими адсорбентами.

Несмотря на указанные выше замечания, диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

8) Доктора технических наук, доцента кафедры технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Юсуповой Алсу Ансаровны; доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Хацринова Алексея Ильича.

В отзыве отражены новизна и актуальность работы, а также научная и технологическая значимость проведенных исследований.

Замечания по работе:

- 1. Отсутствует информация о возможном количестве циклов регенерации модифицированного адсорбента, а также может ли он быть использован в качестве сорбента, используемого в технологии очистки природных и сточных вод для удаления фосфора, железа, марганца, алюминия и т.д.
- 2. Соискатель не сообщает какой метасиликат натрия был использован в работе: безводный, пятиводный или восьмиводный.

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы и носят рекомендательный характер, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

9) Доктора технических наук, профессора кафедры общей химии ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» Везенцева Александра Ивановича.

В отзыве указаны актуальность, а также научная и технологическая значимость проведенных исследований.

Замечания по работе:

- 1. В автореферате представлены данные рентгенофазового анализа для четырех образцов (рисунок 10). Почему отсутствуют рентгеновские порошковые дифрактограммы других образцов.
- 2. Желательно провести сравнительный анализ адсорбционной ёмкости монтмориллонита модифицированного метасиликатом натрия с другими материалами, обладающими анионообменными свойствами.

По автореферату можно сделать вывод о том, что диссертационная работа является логически завершенным научным исследованием, выполненным автором на высоком уровне. Диссертация соответствует к требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Отзыв положительный.

Выбор официальных оппонентов основывается на компетентности в соответствующей отрасли науки, наличия у них публикаций по научной специальности и тематике защищаемой диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен метод регулирования адсорбционных свойств природного монтмориллонита, направленный на извлечение анионных примесей из водных растворов посредством изменения типа доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв минерала.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что адсорбция анионов на монтмориллоните, модифицированном катионными ПАВ включает две последовательные стадии - адсорбцию на поверхности рёбер и анионообменную адсорбцию на поверхности граней алюмосиликатных слоев;

установлено, что заряд иона, адсорбируемого на монтмориллоните, определяется типом доступной для него поверхности алюмосиликатных слоёв минерала;

установлено, что адсорбция азокрасителей на поверхности монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия происходит с образованием поверхностного химического соединения;

изложены кинетические и термодинамические закономерности процессов адсорбции хромат-анионов и анионов азокрасителей на поверхности модифицированного монтмориллонита.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия с целью развития его адсорбционной способности в отношении анионов;

показано, что полученный адсорбент обладает каталитической активностью в реакции Фентона-Раффа за счёт катионов железа О-сетки, а также протонированных силанольных/алюминольных групп минерала, являющихся кислотными центрами Бренстеда, что позволяет проводить деструктивное окисление органических анионных адсорбатов с целью реактивации или утилизации адсорбента, даже без понижения рН среды и повышения температуры.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные данные получены с использованием современного сертифицированного оборудования и стандартизированных аналитических средств.

идея о возможности изменения адсорбционных свойств монтмориллонита посредством регулирования доступа для адсорбтива в растворе к различным типам поверхности алюмосиликатных слоёв *базируется* на обобщении полученных экспериментальных данных и данных литературных источников.

использованы многочисленные литературные источники по тематике жидкофазной адсорбции анионов и катионов на модифицированном различными способами монтмориллоните, подтверждающие правильность сделанных в работе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, постановке и проведении опытов, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке экспериментальных материалов к публикации.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 23 декабря 2021 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Рысеву Антон Петровичу.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 7. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования: «3a» - 7, «против» - 1, недействительные бюллетени - 1. Проголосовало 7 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции: «3a» - 7, «против» - 0, не проголосовало - 0. Итоги голосования: «3a» -14, «против» - 1, недействительные бюллетени -1, не проголосовало - 0. Председатель диссертационного совета д.т.н, проф. Ваграмян Т.А. Ученый секретарь диссертационного совета к.т.н. Стоянова А.Д. Дата «23» декабря 2021 г.