

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Артемьянова Андрея Павловича

на диссертацию **Малаховой Ирины Александровны**

"Широкопористые монолитные сорбционные материалы

на основе политэтиленимина",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность тематики диссертационного исследования обусловлена важностью проблемы синтеза новых материалов, которые могут эффективно использоваться в различных системах водоочистки, для извлечения высокотоксичных поллютантов, например, ртути и мышьяка, а также радионуклидов цезия в зонах радиоактивного загрязнения. Одним из условий успешного решения проблемы является научно обоснованная стратегия оптимизации таких свойств получаемых материалов, как достаточно высокая сорбционная емкость, стабильность и хорошие кинетические характеристики в процессах поглощения поллютантов. Перспективными в данном отношении являются монолитные полимерные сорбенты на основе криогелей, полученные полимеризацией мономеров или сшивкой полимеров при отрицательной температуре. К преимуществам таких материалов относится не только доступность и простота методики получения, но и возможности широкого варьирования функциональных, механических, структурных характеристик и модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами для направленного изменения сорбционных свойств.

Как отмечается в диссертации, в литературе практически отсутствуют сведения о монолитных широкопористых сорбентах на основе коммерчески доступных водорастворимых полимеров - высокоэффективных флокулянтов. Кроме этого, недостаточно изучено влияние развитой структуры взаимосвязанных макропор в полученных криогелях на процессы массопереноса, величины диффузионных ограничений в кинетике сорбции ионов и сорбционных

свойств криогелей в динамических условиях. Выявлению взаимного влияния указанных факторов на свойства синтезируемых монолитных широкопористых сорбционных материалов и изучению возможности теоретического прогнозирования их свойств в динамике сорбции для реальных процессов водочистки посвящена обсуждаемая диссертационная работа.

Актуальность решения проблемы определила цель работы, которая заключалась в разработке способов получения монолитных широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina для извлечения ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме.

Объем и структура работы. Диссертационная работа Малаховой И.А. включает введение, пять глав, выводы и список литературы из 196 наименований. Работа изложена на 166 страницах, содержит 41 рисунок, 1 схему, 19 таблиц и 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту. Отмечены научная новизна, достоверность, практическая и теоретическая значимость результатов, личный вклад автора. Представлены методология и апробация работы, ее структура и объем, указано соответствие темы диссертации паспорту специальности.

В обзоре литературы (глава I) автором рассмотрены методы получения полимерных и композитных монолитных сорбционных материалов, в том числе криогелей; отмечаются достоинства гибридных органо-кремниевые монолитные материалы: большая площадь поверхности, наличие мезопор, механическая стабильность, химическая стабильность, низкое сопротивление и простота изготовления. Особое внимание уделено криогелям, как перспективные монолитные материалам, важных для направленного синтеза новых широкопористых сорбентов. Рассмотрены факторы, определяющие формирование криогеля, такие как температура, концентрация полимера и мономера.

Проанализированы известные в литературе возможности функционализации криогелей и получения полимер-неорганических композитных криогелей путем постмодификации криогелей за счет прививания функциональных полимерных фрагментов или включение в криогель наночастиц различной природы.

Отмечается ограниченное число исследований сорбционных свойств криогелей в динамических условиях, причем зачастую не достигается оптимальное сочетание сорбционных, динамических и механических характеристик криогелей в колоночных вариантах процесса, свойства в статических и динамических условиях могут отличаться вследствие диффузионных и иных ограничений. Проведен критический анализ современного состояния моделирования кинетики и динамики сорбции; отмечается, что широко известные модели кинетики сорбции, такие как реакционно контролируемые модели, модель Лагергрена псевдопервого порядка (ППП) и модель псевдовторого порядка (ПВП), модель Еловича и их вариации имеют узкий диапазон концентрационной применимости, что не позволяет прогнозировать максимальную сорбционную емкость материалов и, следовательно, моделировать динамическую кривую сорбции. Один из выводов по главе I указывает на то, что использование изотермы Ленгмюра и кинетики обратимой реакции сорбции псевдовторого порядка позволяет дать более адекватное описание для большинства систем сорбент-адсорбат.

Достоинством главы I является глубина и ясность анализа большого числа литературных данных, что подтверждает несомненную компетентность диссертанта в области синтеза и свойств полимерных и композитных монолитных сорбционных материалов. Недостаток главы I, на мой взгляд, - это отсутствие конкретного заключительного вывода, который более отчетливо перекликался бы с целью и задачами исследования.

Во второй главе приведены характеристики использованных реагентов, описан способ получения широкопористых материалов (криогелей) на основе разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) с молекулярной массой 25

кДа и методы исследования их характеристик (элементного состава, набухания, морфологии, проницаемости, механических свойств). Описаны методы исследования морфологии и элементного состава композитных криогелей. В данной главе также описаны методы исследования сорбционных свойств полученных материалов в статическом и динамическом режимах, способы определения концентраций адсорбатов методами атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, спектрофотометрии.

В третьей главе представлены результаты исследования типа сшивающего реагента (СР) и условий сшивки на характеристики широкопористых сорбционных материалов на основе ПЭИ. Обращает на себя внимание очень большой объем полученных данных и разнообразие экспериментальных подходов.

В главе 4 представлены результаты исследования сорбционных свойств криогелей ПЭИ по отношению к ионам металлов, гуминовым веществам и анионному красителю в статических и динамических условиях. Как следует из экспериментальных данных диссертанта, сформированные криогели обнаруживают высокую эффективность извлечения адсорбатов различной природы. Это связано с составом поверхностных функциональных групп, таких как аминокруппы различного типа, что не только обеспечивает сорбцию ионов металлов за счет комплексообразования, но сорбцию красителей анионной природы. Однако сорбция гуминовых кислот оказалась осложнена эффектами перезарядки поверхности.

Отмечается, что криогель ПЭИ-БД 1:4 обладает высокой эффективностью при сорбции ионов меди как в статических, так и динамических условиях. Достигаемая степень очистки воды соответствует рекомендованным нормам ВОЗ для питьевой воды и демонстрирует перспективность применения полученного криогеля в процессах водоочистки.

Вторая часть главы 4 посвящена описанию и обоснованию теоретической модели, позволяющей предсказать свойства полученных материалов в

реальных сорбционных экспериментах в динамических условиях и оценить их эффективность для удаления загрязнителей. Автор грамотно подходит к методологии вопроса и ясно представляет себе, что прогностическая ценность, адекватность и оправданность теоретической модели определяется соответствием прогнозируемой информации и данными эксперимента в реальных условиях. На примере сорбции ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) на криогранулах и монолитных криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах показано, что расчет применим для описания кинетических и емкостных характеристик сорбентов, а также для предсказания вида выходных кривых сорбции и объемов проскока. Поэтому разработка такой модели позволит сократить объем экспериментальной информации, а также сопоставить и предсказать целесообразность использования сорбционных фильтров в конкретных системах.

В пятой главе представлены способы получения композитных криогелей, содержащих сульфид цинка и ферроцианид цинка/калия, для извлечения ионов цезия и ртути и результаты исследования их сорбционных свойств. Автором продемонстрирована эффективность применения полученных композитов с ферроцианидами на примерах удаления радионуклидов Cs-137 из раствора при скоростях потока в три раза выше, чем в известных конструкциях с пористыми материалами, и последующем снижении γ -активности до фонового уровня. Отличные сорбционные характеристики обнаружил также композит криогеля с сульфидом цинка, при его использовании достигнута глубина очистки воды от ртути до уровня ПДК. Автор также анализирует механизм сорбции цезия с привлечением модельных представлений.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Автором разработан и оптимизирован способ получения новых широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina (ПЭИ) ковалентно сшитого диглицидиловыми эфирами при отрицательной температуре (криогели ПЭИ).

2. Исследованы сорбционные свойства криогелей ПЭИ в статических и динамических условиях по отношению к ионам тяжелых металлов, анионным красителям и гуминовым веществам. Установлены корреляции между способами получения сорбентов и их сорбционными характеристиками. Показано, насколько внутридиффузионные процессы в криогелях влияют на сорбцию ионов тяжелых металлов.

3. Разработана модель для расчета характеристик сорбционных центров и прогностического моделирования кинетики сорбции и выходных кривых сорбции в динамических условиях.

4. Разработаны способы получения новых широкопористых монолитных композитных сорбентов, модифицированных наночастицами сульфида цинка и ферроцианида цинка-калия, которые эффективно снижают концентрацию ионов ртути и радионуклидов цезия в воде до экологически приемлемых значений.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке способов получения новых широкопористых монолитных полимерных и композитных материалов на основе коммерчески доступных реагентов, что реализовано в виде патента РФ № 2741002 для глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов и радионуклидов цезия, красителей и высокомолекулярных веществ. Благодаря хорошим кинетическим свойствам и высокой аффинности материалы могут использоваться как в технологиях «point of use» в фильтрах малого объема, так и для аналитического разделения и концентрирования. Предложена, обоснована и верифицирована новая модель непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), предназначенная для исследования прогнозирования сорбционных характеристик материалов. Программа может применяться для расчета ресурса фильтров, оптимизации режима проведения водоочистки в зависимости от состава воды и требуемой глубины очистки, а также для исследования свойств новых сорбционных материалов, в

частности возможности применения для разделения многокомпонентных смесей за счет разной скорости сорбции или аффинности.

Достоинства работы

Получены перспективные новые сорбенты с использованием мало затратных технологий, выверенность и обоснованность которых гарантирует высокие сорбционные свойства по отношению к широкому спектру поллютантов от тяжелых металлов и радионуклидов до красителей и гуминовых соединений.

Ценной составляющей диссертации является программа математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции для прогнозов активности полученных сорбентов в динамических условиях. Разработка и верификация программы проводилась при непосредственном участии диссертанта.

Замечания по работе

Есть небольшие замечания оформительского характера. Например, недостаточную пропускающую способность криогелей (стр. 53) автор объясняет низкой пористостью образцов, приводя в качестве доказательства микрофотографии поверхности образцов (рис.2). Из рисунка хорошо видно, что пористость образцов различна, но насколько низка пористость - не совсем ясно. Можно было бы даже количественно оценить пористость, используя программы обработки снимков поверхности. В уравнении (9) и уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра (10) используются различные обозначения величин одной и той же по смыслу равновесной сорбции.

Вопросы по работе. Несмотря на несомненные достоинства и высокое качество работы, к комментариям, сделанным выше, можно добавить несколько вопросов.

1. Автор предполагает, что внутренняя диффузия является лимитирующей стадией при сорбции ионов тяжелых металлов на криогранулах ПЭИ в статических условиях, но ее вклад резко снижается при сорбции в динамических условиях на монолитном криогеле.

Однако статические условия сорбции предполагают достаточную длительность процесса, когда все нестационарные процессы, в том числе и диффузия уже завершены и величина сорбции определяется, в основном, структурными характеристиками сорбента.

2. Для объяснения степени соответствия экспериментальных и теоретических выходных кривых динамики сорбции автор предполагает различное соотношение вкладов центров быстрой и медленной сорбции. Значит ли это, что для предсказания формы входных кривых и динамической емкости сорбента в разных системах нужно каждый раз оценивать специфику данной сорбционной системы и проводит дополнительные сорбционные эксперименты?

3. При составлении программы используется разностная схема численного решения уравнения диффузионного переноса вещества из раствора ограниченного объема вглубь гранул пористого сорбента. Между тем, образцы криогелей можно представить как монолитный сплошной негранулированный материал с развитой системой внутренних макропор. Насколько совместимы данные подходы к описанию свойств реальных материалов?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования; хорошей воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов; обсуждением

установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, включая 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы : Chemical Engineering Journal, Industrial & Engineering Chemistry Research, Gels, Journal of Environmental Chemical Engineering, Molecules и индексируемых в референтных международных базах Web of Science, Scopus; 1 патент РФ на изобретение; 1 программа для ЭВМ и 12 тезисов докладов научных конференций

Заключение. По своему содержанию диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Диссертация **Малаховой Ирины Александровны** представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные решения применения новых более эффективных сорбционных материалов для очистки жидких радиоактивных отходов от изотопов цезия, внедрение которых внесет значительный вклад в развитие экологически безопасных способов обращения с радиоактивными загрязнителями. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе критериям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842) (с изменениями и дополнениями), а ее автор, **Малахова Ирина Александровна**, заслуживает присуждения ученой степени

кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия (химические науки).

Артемьянов Андрей Павлович,
Кандидат химических наук (1.4.4. Физическая химия),
доцент Департамента химии и материалов.
Институт наукоемких технологий и передовых материалов.
ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»
Адрес: 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
Телефон: 89140737141 E.mail: artemyanov.ap@dvfu.ru

24 июня 2022 г.

Артемьянов А.П.

Подпись Артемьянова А.П. заверяю

Начальник отдела кадрового
делопроизводства ДВФУ

24 июня 2022

Бригине

