

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Фомкина Анатолия Алексеевича, доктора физико-математических наук, профессора, заведующего Лабораторией сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертационную работу Чугунова Александра Дмитриевича «Физико-химические особенности адсорбции ионов тяжелых металлов цеолитами, модифицированными кремнийорганическими тиосемикарбазидами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Актуальность темы исследования.

Очистка промышленных сточных вод, особенно вод, используемых в гальваническом промышленном производстве, является давней актуальной проблемой защиты окружающей среды. Приведенные широкие исследования в этой области показали, что очистка сточных вод методами адсорбции и ионного обмена позволяет комплексно извлекать и утилизировать ценные примеси – хром, цинк и никель и др., очищать воду до ПДК с последующим ее использованием в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения. Поскольку объемы производства велики, то для решения этих проблем до настоящего времени особый интерес вызывает использование природных дешевых адсорбентов и, в частности, природных цеолитов, часто обладающих и ионообменными свойствами. Разведанные запасы природных цеолитов России велики, составляют несколько миллиардов тонн. Из них наиболее крупные месторождения Шивиртуйское и Холинское находятся в Забайкальском крае. Однако сами по себе природные цеолиты обладают относительно невысокой сорбционной активностью из-за значительного разброса содержания цеолита в породе, а также из-за особенностей пористой структуры и химического состояния поверхности. Химическое модифицирование поверхности природного цеолита во многом снимает эти ограничения. В связи этим работа Чугунова А.Д., посвященная разработке физико-химических основ и методов модифицирования поверхности природных цеолитов, с целью увеличения их сорбционной активности по ионам тяжелых металлов из водных растворов, является необходимой и актуальной.

Цель и задачи исследования.

Целью исследования в диссертационной работе Чугунова А.Д. является разработка путей параметров синтеза сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов методом иммобилизации на поверхность природных цеолитов кремнийорганических соединений, функционализированных тиосемикарбазидами и исследование их физико-химических свойств. При этом решались задачи модифицирования поверхности природных цеолитов (АС) соединениями 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (АС-1-ФТСК), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (АС-4-ФТСК), 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида, с предварительной активацией образцов соляной кислотой (АС-НСl-ТСК) и без активации (АС-ТСК). Решались также задачи характеристики текстурных характеристик и адсорбционных свойств полученных сорбентов по отношению к ионам Cu(II), Co(II), Ni(II), особенностей поведения

термодинамических характеристик систем и кинетических параметров хемосорбционного взаимодействия ионов тяжелых металлов с иммобилизованными тиосемикарбазидами на поверхности полученных сорбентов.

Научная новизна работы.

Научная новизна диссертационной работы Чугунова А.Д. определяется новыми научными результатами, полученными при изучении влияния иммобилизации природных цеолитов кремнийорганическими соединениями, функционализированными тиосемикарбазидами АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, без активации АС-ТСК и с предварительной активацией цеолита соляной кислотой АС-НСІ-ТСК. Получены зависимости сорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на синтезированных сорбентах и показано, что иммобилизация на цеолите кремнийорганических тиосемикарбазидов приводит к увеличению сорбционной активности по сравнению с немодифицированными образцами. Предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК приводит к повышению активности сорбции по сравнению с АС-ТСК.

Природа адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) сорбентами АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НСІ-ТСК исследована с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича, достаточно адекватно описывающими исследуемый процесс. Оценка кинетических параметров проведена с помощью моделей Лагенгрена, Хо и Маккея, а также Еловича. Наиболее адекватной кинетической моделью является модель Хо и Маккея. Показано что сорбция ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на сорбентах с иммобилизованными тиосемикарбазидами на поверхности, является результатом образования ионно-координированных комплексов металлов с атомами азота и серы модификатора. Сорбция ИТМ на образце АС-НСІ-ТСК протекает по двойному механизму: по механизму комплексообразования, и по ионообменному механизму.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Условия модифицирования поверхности природного цеолита кремнийорганическими соединениями, функционализированными тиосемикарбазидами, без активации и с предварительной активацией цеолита соляной кислотой, приводящие к получению сорбентов с высокой адсорбционной активностью по ионам тяжелых металлов Cu(II), Co(II) и Ni(II) недостаточно изучены и поэтому диссертационная работа Чугунова А.Д. имеет высокую теоретическую значимость. Предложен способ получения сорбента, активированного раствором соляной кислоты, для очистки сточных вод от Ni(II) и других тяжелых металлов, включающий модифицирование природного цеолита кремнийорганическим соединением. (Патент на изобретение 2798979 С1, 30.06.2023). Предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК приводит к увеличению сорбции ионов Ni(II) до 10 раз больше по сравнению с АС-ТСК. В практическом плане это означает, что синтезированный активированный образец на основе природного цеолита АС-НСІ-ТСК может быть рекомендован для очистки технологических растворов и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Основное содержание диссертационной работы.

В части *введения* диссертационной работы Чугунова А.Д. отмечена актуальность темы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, публикации. Данные о составе работы: объем 134 страницы машинописного текста, введение, три главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы 256 наименований, 49 рисунков, 27 таблиц, 1 Приложение.

В *первой главе* представлен литературный обзор, в котором представлены сведения о распространенности, структуре, химическом составе, особенностях влияния структуры, химических свойств сорбентов и параметров сорбционного процесса (рН, удельного содержания сорбента, времени контакта фаз, температуры и наличия ионов природного содержания) на эффективность сорбции наиболее часто встречающихся ионов двухвалентных тяжелых металлов, таких как Co(II), Cu(II), Ni(II), Hg(II) и Zn(II); о методах физического и химического модифицирования. Значительное внимание уделено методам модифицирования природных цеолитов азотсодержащими, серосодержащими и кремнийорганическими соединениями; а также вопросам утилизации отработанных сорбентов.

Во *второй главе* описаны методы отбора и подготовки гейландита – природного цеолита. Описаны методики иммобилизации поверхности цеолита кремнийорганическими тиосемикарбазидами, а также его деалюминирования. Детально описаны методы исследования текстурных и физико-химических характеристик полученных сорбентов, а также методы исследования адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на полученных сорбентах методом объемной сорбции из жидких растворов.

Третья глава состоит из четырех подразделов. В первом подразделе обсуждаются вопросы получения новых сорбентов АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК и АС-НС1-ТСК. Сорбционные материалы получены модифицированием поверхности природного цеолита кремнийорганическими тиосемикарбазидами: 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазидом (АС-1-ФТСК); 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазидом (АС-4-ФТСК); 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом без активации (АС-ТСК) и с предварительной активацией цеолита соляной кислотой (АС-НС1-ТСК). Экспериментально измерена адсорбция ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) из водных растворов на синтезированных сорбентах. Величина адсорбции перечисленных ионов на образце АС-ТСК составила 0,47, 0,42 и 0,28 ммоль·г⁻¹, что в 2-5 раз превышает сорбционную активность природного цеолита.

Во втором подразделе описана методика выбора наиболее эффективного модификатора на примере адсорбции ионов Cu(II) из водных растворов. По результатам проведенных измерений синтезированные сорбенты АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК проявляют высокую сорбционную активность по ионам Cu(II) от 0,41 до 0,47 ммоль·г⁻¹ из водных растворов, что в 5-6 раз превосходит сорбцию природным цеолитом.

В третьем подразделе представлены текстурные и физико-химические свойства полученного сорбента АС-ТСК. Наиболее высокая адсорбционная активность такого сорбента получена после предварительной обработки исходного цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК. В работе он обозначен АС-НС1-ТСК. Сорбционная

активность этого образца по ионам Ni(II) из водных растворов составила рекордное значение $2,82 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, что в ~ 10 раз превышает сорбцию на образце АС-ТСК.

В четвертом подразделе представлена методика получения и результаты исследования свойств сорбента АС-НСІ-ТСК. В диссертации Чугунова А.Д. для описания полученных данных использованы уравнения изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича (Д-Р). Высказано предположение, что высокие значения характеристических энергий сорбции ионов Cu(II) по уравнению Д-Р на АС-ТСК – от 8,39 до 8,91 кДж·моль⁻¹; АС-НСІ-ТСК – от -28,10 до -32,64 кДж·моль⁻¹ в рамках модели Ленгмюра, а также значения энергии активации АС-НСІ-ТСК – 42,32 кДж·моль⁻¹ являются следствием хемосорбционных взаимодействий. С увеличением температуры вероятность их возрастает. Для образца АС-НСІ-ТСК наиболее адекватной кинетической моделью адсорбции ионов Cu(II) является модель Хо и Маккея.

Установлено, что механизм адсорбции ионов металлов из водных растворов на образцах АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НСІ-ТСК определяется химическим составом поверхности синтезированных материалов, который изменяется при активировании их соляной кислотой. Извлечение ионов металлов является результатом хемосорбции за счет образования ионно-координированных комплексов металлов с функциональными группами сорбентов. Сорбция ионов металлов образцом АС-НСІ-ТСК протекает не только по механизму комплексообразования с функциональными группами, но и по ионообменному механизму с ионами водорода.

Выводы по результатам диссертационной работы являются достаточно убедительными и обоснованными.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность и новизна подтверждаются убедительной логикой и комплексным подходом при анализе полученных данных, трактовки с позиции теоретических концепций и новых физико-химических закономерностей гетерогенных хемосорбционных систем. Разные аспекты диссертационной работы Чугунова А.Д. докладывались и обсуждались автором на ряде научных конференций. Основные результаты опубликованы в ведущих научных журналах: 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ; 1 патент на изобретение; 1 монография; 14 тезисов докладов на конференциях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-43-383004, 2020 и грант № 18-58-45011, 2018), и гранта Ученого совета ИРНИТУ. Работа велась с привлечением оборудования центра коллективного пользования Института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Замечания по диссертационной работе

1. Желательно охарактеризовать объемы используемых природных цеолитов в России для очистки сточных вод разного происхождения, в том числе для очистки вод загрязненных тяжелыми металлами промышленных производств.
2. Желательно пояснить, насколько представительны использованные в работе образцы природного цеолита. Сколько в выбранных образцах содержалось действующего цеолита

гейландита? Какие экспресс методы могут быть использованы для оценки содержания основного компонента - цеолита гейландита в добываемой породе?

3. При расчете адсорбции ионов металлов из водных растворов, автор использовал данные по избыточной адсорбции, полученные по методу Гиббса, в частности уравнение 2.5. Дальнейшее описание этих данных уравнениями Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича не правомерно, поскольку в них используются адсорбция, определяемая как полное содержание. Желательно сделать оценки влияния этих различий на конечные результаты.

4. Желательно пояснить, почему константы равновесной сорбции, определенные по уравнению Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича в таблице 3.5 (стр. 78) называются кинетическими? Ведь константы уравнений находили с использованием равновесных данных.

5. Стр. 86, рис. 3.14, целесообразно более подробно пояснить экстремальное изменение механизма сорбции ионов Ni(II) на модифицированном сорбенте АС-НС1-ТСК от концентрации модификатора ТСК в гексане.

6. Желательно дать более подробные комментарии к таблице 3.2, стр. 74. Почему удельный объем микропор исходного цеолита АС принимает исчезающе малые значения $0.004\text{см}^3/\text{г}$, а диаметр пор 1.76 нм значительно превышает диаметр пор цеолита гмелинита 0.4×0.6 нм, по литературным данным. Правомерно ли использовать для этих сорбентов метод БЭТ по адсорбции азота при 77К? Необходимо указать погрешности измерения адсорбции во всех случаях.

7. Какие возможные факторы могут привести к росту сорбции ионов тяжелых металлов с температурой на модифицированных цеолитах, кроме хемосорбции, ведь по данным таблицы 3.5, стр.78, характеристические энергии адсорбции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) по уравнению Д-Р на модифицированном природном цеолите АС-ТСК не велики и составляют около $\sim 8-9$ кДж/моль. Возможно ли температурное изменение самого сорбента в процессе адсорбции и роста удельного объема порового пространства?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Чугунова Александра Дмитриевича. Диссертационная работа в целом, по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему и достоверности полученных данных, полноте их анализа и обоснованности выводов представляет собой завершенное научное исследование и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

Диссертационная работа Чугунова Александра Дмитриевича на тему «Физико-химические особенности адсорбции ионов тяжелых металлов цеолитами, модифицированными кремнийорганическими тиосемикарбазидами» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой разработаны физико-химические основы синтеза новых эффективных сорбентов на основе природных цеолитов, модифицированных кремнийорганическими тиосемикарбазидами, для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.4. – физическая химия: п. 3 - Определение термодинамических характеристик процессов

на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 12 - физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертация соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в текущей редакции, а ее автор диссертации Чугунов Александр Дмитриевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

Специальность 1.4.4 - физическая химия, профессор, заведующий

Лабораторией сорбционных процессов им. М.М. Дубинина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Фомкин Анатолий Алексеевич

Почтовый адрес: 119071 Москва, Россия, Ленинский проспект 31, корп. 4.

Телефон: 8 (495) 952-5681

Электронная почта: fomkinaa@mail.ru

« 13 » май 2024 г.

Я, Фомкин Анатолий Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Чугунова Александра Дмитриевича и их дальнейшую обработку.

Подпись Фомкина Анатолия Алексеевича «Заверяю»:

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН
кандидат химических наук


И.Г. Варшавская


« 13 » май 2024 г.