

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Чугунова Александра Дмитриевича на тему «**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 исследования.

В последние годы расширяется применение природных материалов, в том числе и минералов разных групп цеолитов, в качестве доступных и дешевых сорбентов очистки сточных вод. Для увеличения сорбции и селективности действия природных цеолитов проводятся химические и физические модификации их поверхности. Актуальность темы работы отражает поставленная и решенная автором задача модификации природного цеолита для эффективного удаления из воды ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) .

Соискатель использовал алюмосиликатный (АС) цеолит Холинского месторождения Забайкалья, содержащий 75% гейландита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для улучшения сорбционных свойств на поверхность цеолита АС вводилась тиосемикарбазидная (ТСК) группа $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-$ кремнийорганического модификатора без и с фенильным заместителем в разном положении. Образец АС-ТСК перед введением ТСК активировали соляной кислотой (деалюминировали). Для полученных сорбентов АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК и АС-НСI-ТСК были изучены физико-химические свойства, текстура, термодинамические и кинетические характеристики сорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) модельных растворов и из сточной воды на выходе гальванического цеха.

Научная новизна работы.

В работе установлено, что иммобилизация на природном цеолите Холинского месторождения кремнийорганических тиосемикарбазидов

приводит к увеличению сорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) в сравнении с немодифицированным образцом. Обработка цеолита соляной кислотой перед иммобилизацией ТСК также повышает адсорбцию. Автор получил изотермы адсорбции ионов и проанализировал их, используя модельные уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, а также данные кинетики адсорбции с анализом в рамках уравнений Лагергрена, Хо-Маккея и Еловича.

Чугунов А.Д. рассмотрел механизм адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на иммобилизованном тиосемикарбазидами цеолите с образованием координированных комплексов ионов металлов с атомами азота и серы модификатора. Для адсорбции на образце АС-НСІ-ТСК, основываясь на опытных данных, автор предложил учитывать и ионообменный механизм.

Практическая значимость.

Все полученные иммобилизованные ТСК сорбенты показали высокую активность по отношению сорбции ионов меди, кобальта, никеля. Величины сорбции по ионам Cu(II) составили 0,41-0,47 ммоль·г⁻¹ соответственно, что в 5-6 раз больше в сравнении с цеолитом без модификации (табл.3.3). Имеются Заявка № 2022110322 от 18.04.2022 и Патент на изобретение 2798979 С1, 30.06.2023 на способ получения сорбента для очистки сточных вод от Ni(II) и других ионов тяжелых металлов с активированием раствором соляной кислоты природного цеолита перед модифицированием. Сорбент АС-НСІ-ТСК рекомендован для извлечения ионов тяжелых металлов из технологических растворов и сточных вод.

Обоснованность и достоверность результатов работы подтверждается:

- использованием современных физико-химических методов исследования и сертифицированного оборудования, а именно:

электронная микроскопия (СЭМ Hitachi TM3000, Quanta 200 FEI), порошковая рентгеновская дифракция (D8 ADVANCE Bruker), элементный анализ поверхности с использованием энергодисперсионного рентгеновского анализатора (ЭДРА, Quanta 70), ИК-спектроскопия (Specord IR-75 и Varian

3100 FT-IR), термоанализ ДТГ-ДСК, определение пористости и удельной поверхности сорбентов (приборы серии СОРБОМЕТР-М и ТЕРМОСОРБ),

– непротиворечивостью и корректностью исходных и обработанных данных с позиций общепринятых положений;

- апробацией результатов на конференциях и в материалах печатных работ.

В методологии исследования используются известные и часто привлекаемые для анализа экспериментальных данных модельные уравнения равновесной адсорбции и кинетики адсорбции.

Публикации, автореферат. Результаты диссертации опубликованы в 6-х статьях в рецензируемых журналах, в том числе рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в базах Web of Science и Scopus и базы RSCI, а также в 14 тезисах конференций, имеется 1 патент и 1 монография.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Основное содержание диссертации.

Рукопись диссертации (134 страницы, включая 27 таблиц и 49 рисунков) составлена по традиционному плану: введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), обсуждение результатов (глава 3), заключение, список литературы (256 ссылок).

Введение написано в соответствии с требованиями. Хорошо представлены литературные сведения (глава 1), завершающиеся выводами.

Во второй главе приведены методы и методики исследования, включая выбор места отбора и подготовки гейландита – природного цеолита; методики введения на поверхность цеолита кремнийорганических тиосемикарбазидов (иммобилизации), деалюминирования цеолита; методы исследования текстурных и физико-химических характеристик полученных сорбентов, а также методики адсорбционных опытов.

В третьей главе приводится аттестация сорбентов методами СЭМ и ЭДРА. Автор справедливо отмечает, что это полуколичественные и локальные характеристики объекта. На примере адсорбции ионов меди (сравниваются изотермы) сделан выбор эффективного модификатора. Так

как адсорбция не зависела от модификатора, был выбран ТСК с большим процентным содержанием азота и серы. Обсуждены термостабильность, состав и текстура образца АС-ТСК по данным ТГ-ДСК, ИК-спектроскопии и метода БЭТ в сравнении с АС. Последний демонстрирует плохую адсорбцию ионов Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , тогда как АС-ТСК очень активен. В подразделе 3.3.3 представлены изотермы адсорбции индивидуальных ионов и их анализ по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича. Адсорбция ионов из смеси сорбентом АС-ТСК на примере сточных вод гальванического производства представлена в 3.3.4 предельно кратко, видимо это патентная информация. Завершает подраздел 3.3 механизм адсорбции, предлагаемый на основе данных элементного картирования.

Последний подраздел 3.4 посвящен свойствам образца АС-НСI-ТСК, для которого выбрано оптимальное количество модификатора (табл.3.8, 3.9 и рис.3.14) по адсорбции ионов Ni(II) . В части 3.4.3 представлены результаты изучения кинетики адсорбции ионов Cu(II) длительностью 3 ч при разных температурах и начальных концентрациях и изотермы адсорбции, которые четко показывают эндотермический характер адсорбции. Энергия активации адсорбции определена только для наибольшей концентрации ионов (1.1 ммоль/л) по константам уравнения 2-го порядка Хо-Маккея. Для механизма адсорбции с координацией иона по атомам азота и серы уравнение кинетики адсорбции Хо-Маккея наиболее предпочтительное. Завершают раздел анализ механизма адсорбции и выводы. Действительно, адсорбент АС-НСI-ТСК способен к ионному обмену, рН адсорбционной системы уменьшается – это факт (табл.3.15). Возможность ионнообменной адсорбции в случае сорбента АС-ТСК не рассматривалась, видимо, из-за отсутствия данных о рН.

Выводы работы обоснованы и соответствуют результатам диссертационного исследования.

Достоинство работы связано с ценными для природоохранных мероприятий результатами, которые были получены в систематическом исследовании. Убедительно показано, что предлагаемая модификация

малоактивного цеолита-адсорбента регионального месторождения дает эффект многократного увеличения сорбции ионов меди, кобальта и никеля. Диссертация написана кратко, опечаток и неудачных фраз нет.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация Чугунова Александра Дмитриевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, результаты которой соответствуют пункту 3 (Определение термодинамических процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции и формирование активных центров) паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым в пункте 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», принятого Правительством Российской Федерации Постановления № 842 от 24.09.2013 (с изменениями и дополнениями в текущей редакции).

Замечания.

1. **Оформление:** а) не приведены характеристики метода спектрофотометрии: максимумы поглощения, экстинкции; б) в подписи к рисункам 3.8, 3.22, 3.24, 3.25 не указаны адсорбенты.
2. Механизм адсорбции ионов в присутствии ТСК-модификатора нужно рассматривать как **предполагаемый**, а не **предлагаемый**. Нужны дополнительные подтверждения (ИК-спектры с адсорбентом, квантово-химические расчеты). На мой взгляд, это **слабая обратимая** хемосорбция (уточнение вывода 5) с термоактивацией. Её природа, по-видимому, связана с разрушением или деформацией гидратных оболочек ионов при адсорбции.
3. В табл. 3.5 с неправильной подписью (Кинетические параметры....) различающиеся в десятки раз значения максимальной адсорбции изотерм Ленгмюра A_{∞} и Дубинина-Радускевича A_m , остались без комментария.
4. Кинетические характеристики адсорбции получены только для ионов меди и образца с предобработкой в соляной кислоте АС-НСl-ТСК. Почему выбран ион Cu(II) и в чем эффект обработки цеолита НСl для кинетических

характеристик? В отличие от кинетики адсорбции параметры изотермы Ленгмюра для адсорбции на АС-ТСК и АС-НС1-ТСК сравнить можно: константа адсорбции изменилась мало, емкость монослоя увеличилась в $0,57/0,02 = 27$ раз, тогда как удельная поверхность только в 2,7 раза. Жаль, что этому нет объяснений, а также нет расчетов по другим уравнениям, как это было сделано для образца АС-ТСК.

Замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Заключение. Диссертационная работа Чугунова Александра Дмитриевича на тему «Физико-химические особенности адсорбции ионов тяжелых металлов цеолитами, модифицированными кремнийорганическими тиосемикарбазидами» содержит решение важной, актуальной и практически реализуемой задачи увеличения адсорбции ионов меди, кобальта, никеля на природном цеолите региона озера Байкал, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени.

06.05.2024

Официальный оппонент

Михаленко Ирина Ивановна

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической и коллоидной химии
факультета физико-математических и естественных наук
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН), 117198 РФ, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6,
почта: mikhailenko_ii@pfur.ru

Подпись Михаленко И.И. удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН



проф. К.П. Курылев