



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-
7791,
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

Утверждаю

Врио ректора

К.х.н., доцент

Пекаревский Б.В.

« 23 » апреля 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Чугунова А.Д.
«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 работы. Диссертационная работа Чугунова А.Д. посвящена решению задач, связанных с очисткой сточных вод от токсичных ионов металлов доступными и эффективными сорбционными материалами. Рассмотренные в работе поллютанты являются распространенными загрязнителями сточных вод предприятий машиностроения, приборостроения и других отраслей. Известно, что ионы тяжелых металлов оказывают негативное воздействие как на человека, так и на окружающую среду в целом. Для извлечения токсичных ионов из водных растворов широкое применение находят природные цеолиты. Однако при-

что заставляет вести поиск методов по улучшению их свойств. Известно, что модификация цеолитов азот- и серосодержащими соединениями, например тиосемикарбазидами, способными к комплексообразованию с металлами, в составе кремнийорганических аппретов может не только обеспечить приемлемую величину адсорбции, но и надежно закрепить реакционные группы на алюмосиликатном носителе, предотвращая их вымывание. Поэтому в условиях ужесточения экологических норм по содержанию ионов тяжелых металлов в составе сточных вод производственных предприятий актуальным является вопрос создания и исследования новых эффективных сорбентов на основе природных цеолитов, модифицированных кремнийорганическими тиосемикарбазидами.

Научная новизна. Получены новые сорбционные материалы путем фиксации на природных цеолитах 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида, 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида, 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида, в том числе с предварительной активацией образцов соляной кислотой. Установлено, что наиболее эффективным из представленных модификаторов является 1-(3-триэтоксисилилпропил)-тиосемикарбазид, нанесение которого на природные цеолиты приводит к повышению величины адсорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) в 5,75, 8,4 и 2,8 раза, соответственно. Предварительная активация цеолита соляной кислотой сопровождается синергетическим увеличением величины адсорбции ионов Ni(II) до 2,82 ммоль/г. При этом для не активированного аналога величина адсорбции составляет 0,28 ммоль/г, что в 10 раз меньше. Сорбция ионов тяжелых металлов на полученных материалах удовлетворительно описывается моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, из чего следует, что мономолекулярный процесс протекает на гетерогенной поверхности, и не исключает химические взаимодействия. Кинетический анализ указывает на то, что наиболее адекватной кинетической моделью сорбции ионов Cu(II) на активированном и модифицированном образце является модель Хо и Маккея. Процесс протекает эндотермически и с возрастанием хаотичности на границе фаз. На основании проведенных исследований предложен ведущий механизм адсорбции ионов тяжелых металлов

на полученных образцах: ионно-координированное хелатное комплексообразование с функциональными группами модификатора. Представлены данные, подтверждающие, что в случае предварительной активации цеолита соляной кислотой, изменяется его состав и ведущий механизм адсорбции металлов может дополняться механизмом ионного обмена.

Теоретическая и практическая значимость.

В ходе выполненного комплекса работ Чугуновым А.Д. с соавторами получен патент на изобретение. Описанный в нем способ включает модификацию природного цеолита Холинского месторождения 1-(3-триэтоксисилпропил)-тиосемикарбазидом с предварительной активацией соляной кислотой с целью получения эффективного сорбента по ионам Ni(II) и другим тяжелым металлам. Запатентованный сорбционный материал рекомендован для очистки сточных вод ряда промышленных предприятий.

Автором диссертационной работы подготовлена монография по теме: «Тяжелые металлы: химические вопросы экологической безопасности», которая может найти применение в учебном процессе при подготовке соответствующих специалистов, а также может полезна в решении практических экологических проблем.

Достоверность и обоснованность полученных данных, результатов и положений работы обеспечивается согласованностью с современными знаниями о составе, строении и свойствах исследуемых материалов, применением валидных инструментальных методов исследования, публикациями в рецензируемых изданиях и апробацией на научных конференциях различного уровня.

Публикации и апробация работы. Содержание диссертационной работы полностью отражено в 6 публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в 14 материалах конференций, в патенте и монографии.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу общим объемом 134 страницы машинописного текста и включает введение, три главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, состоя-

ший из 256 источников, и приложение. Работа включает 27 таблиц и 49 рисунков.

Во введении диссертации приведена актуальность выбранной темы исследования, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты и научная новизна, практическая значимость работы, перечислены основные методы исследования, сформулированы защищаемые положения, отражен вклад автора, приведены сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе представлен обзор зарубежных и отечественных литературных источников, посвященных описанию природных цеолитов и их модификации. Рассмотрены сведения о классификации, строении и свойствах цеолитовых пород, определяющих их практическую значимость. Представлены сведения о методах физической, химической и комбинированной модификации цеолитов. Определены факторы (температура, pH, и др.), влияющие на адсорбцию ионов тяжелых металлов, на примере ионов Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) и Co(II). Сведения литературного обзора свидетельствуют о больших перспективах использования азот- и серосодержащих веществ, одними из которых являются тиосемикарбазиды, при создании эффективных сорбционных материалов, которые после целевого использования потенциально могут служить сырьем для производства катализаторов технологических процессов.

Во второй главе подробно описаны объекты исследования: природный цеолит Холинского месторождения, модификаторы его поверхности, состав модельных водных растворов и производственных сточных вод. Приведены методики отбора целевой фракции цеолита и получения на его основе сорбентов: методики фиксации тиосемикарбазидных модификаторов и кислотного активирования. Описан используемый в работе комплекс физико-химических методов исследования материалов, включающий электронную микроскопию, энергодисперсионный рентгеновский и рентгеноструктурный анализы, определение пористости и ИК-спектроскопию, термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. Представлены методики и условия определения в водных

растворах концентраций ионов металлов фотометрическим способом и расчета на их основании величин адсорбции. Приведен математический аппарат по определению сорбционных, кинетических и термодинамических характеристик в соответствии с моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Еловича, Лагенгрена и Хо и Маккея, уравнениями Аррениуса, изобары Вант-Гоффа и химического сродства.

В третьей главе приведены результаты исследования и их интерпретация. В частности, в ней отражены особенности и предлагаемые механизмы модификации и предварительной активации природных цеолитов. На примере ионов Cu(II) и Ni(II) осуществлен выбор наиболее эффективного тиосемикарбазида и его оптимальной концентрации в растворителе. При модификации цеолита изменяется его состав, строение, термостабильность, текстурные и адсорбционные свойства. На основе данных по адсорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) показана целесообразность модификации природного цеолита 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом. На основе физико-химических исследований предлагается механизм сорбционного взаимодействия извлекаемых металлов с азот- и серосодержащими группами модификатора посредством ионно-координированного комплексообразования. Установленные кинетические и термодинамические характеристики адсорбции ионов Cu(II) на предварительно активированном образце подтверждают положение о том, что в данном случае имеет место двойной механизм адсорбции (как комплексообразование, так и ионный обмен). Что имеет большое значение при потенциальном внедрении результатов исследования на производстве.

В заключении приводятся выводы исследования, которые соотносятся с целями и задачами исследования, оцениваются перспективы дальнейших исследований. Работа завершается списком сокращений и литературы. Материал диссертации излагается последовательно и логично, и не содержит серьезных недостатков.

Замечания по представленной работе

1. Каковы причины включения в раздел 1.3 литературного обзора сведений по таким металлам, как Hg(II) и Zn(II), не исследуемым в дальнейшем в рамках работы?

2. Каким образом можно объяснить присутствие углерода в образцах природного и модифицированного цеолита, по результатам энергодисперсионного анализа (страница 55 и рисунок 3.1)?

3. В тексте и названии рисунка 3.11 отсутствует информация о цветовом обозначении элементов карты.

4. На рисунке 3.26 ионообменный механизм показан не совсем корректно; стоило привести полную формулу цеолита, вместо сокращенное обозначение «АС».

5. Текст работы содержит некоторые ошибки и опечатки: на странице 5 шестой абзац указан дважды; название рисунка 3.2 содержит лишние знаки; название таблицы 3.4 неполное.

Приведенные замечания не затрагивают существа и выводов диссертации, носят рекомендательный характер, не снижая общей высокой оценки диссертационной работы Чугунова А.Д.

В целом, диссертационная работа Чугунова Александра Дмитриевича выполнена на высоком уровне, имеет высокую практическую значимость в области создания эффективных сорбционных материалов, предназначенных для очистки от ионов тяжелых металлов сточных вод предприятий машиностроения, приборостроения, цветной металлургии и ряда других отраслей.

Заключение. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в разделе исследований п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». Работа выполнена в соот-

ветствии с требованиями пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. Автор работы, Чугунов Александр Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертация Чугунова А.Д. рассмотрена и утверждена на заседании кафедры «Инженерной защиты окружающей среды» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет) протокол № 8 от « 16 » апреля 2024 г.

Заведующий кафедрой
«Инженерной защиты окружающей среды»
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования Санкт-Петербургского
государственного технологического
института (технический университет),
доктор химических наук,
специальность докторской диссертации
05.17.10 – технология спецпродуктов
профессор, лауреат премии Правительства РФ
в области науки и техники

Ивахнюк Григорий Константинович

190013, Россия, Санкт-Петербург, Москов-
ский проспект, дом 24-26/49 литера А
телефон: (812) 710-1356,
E-mail: office@technolog.edu.ru

Подпись *Ивахнюка Григорий*
Константиновича
Начальник отдела кадров

JK



Ивахнюка Григорий Константинович