

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке УрФУ

— А. В. Германенко

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Малаховой Ирины Александровны «Широкопористые монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки).

Современный подход очистки водных ресурсов от растворимых неорганических и органических загрязнителей требует использование высокочемких сорбционных материалов при высокой скорости очистки, что, в конечном счете, увеличивает суммарную производительность отделения нежелательных и недопустимых компонентов в природных, техногенных и аналитических объектах со сложной структурой матрицы. Конструктивным решением данной проблемы является использование динамических условий проведения адсорбции, при этом ключевым элементом ее реализации выступает применение монолитных широкопористых сорбентов с размером пор больше 100 мкм. Такие материалы обладают преимуществами сорбентов с малым размером частиц, используемых в статических условиях, за счет эффективных характеристик массопереноса и успешно обеспечивают процесс отделения компонентов с высокой скоростью в динамических условиях.

Перспективной органической матрицей для формирования сорбционных материалов является ионогенный полиамин – полиэтиленimin (ПЭИ), который обладает высокой емкостью по отношению к ионам d-металлов, является коммерчески доступным и нетоксичным материалом, что является существенным преимуществом с точки зрения подхода «зеленой химии». В случае ПЭИ процессы сорбции ионов металлов обусловлены ионным обменом, адсорбцией на аминогруппах, образованием донорно-акцепторных комплексов, гидрофильно-липофильными взаимодействиями и их различными комбинациями. За счет присутствия высоко реакционно способных первичных и вторичных аминогрупп химическое модифицирование ПЭИ осуществляется эффективно и приводит к корректировке характера его взаимодействия с ионами металлов в зависимости от функционализирующего реагента, что, в конечном итоге, сказывается на характеристиках сорбции. Их подробное исследование является необходимым для развития новых материалов с целью расширения области их дальнейшего использования и увеличения интенсивности и производительности процессов очистки водных растворов.

В связи с этим, диссертационная работа Малаховой И. А. является актуальной и своевременной, поскольку посвящена разработке новых сорбционных материалов и оценке их использования в практике динамической сорбции для отделения и разделения металлов из водных растворов различной природы.

**Цель работы** определена автором как разработка способов получения монолитных широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina для извлечения ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме. Для достижения поставленной цели диссертантом разработан способ получения новых широкопористых сорбционных материалов в монолитном виде на основе полиэтиленimina (ПЭИ), включающий экспериментально установленные эффективные условия сшивки диглицидиловыми эфирами этиленгликоля и 1,4-бутандиола (температура, концентрация полимера в растворе, мольное соотношение сшивающий реагент : ПЭИ), которые обеспечивают эффективное извлечения ионов тяжелых металлов, красителя ализаринового красного и гуминовой кислоты в динамических условиях; охарактеризованы сорбционные свойства криогелей ПЭИ в статических и динамических условиях по отношению к ионам Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II); доказано, 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; проведена экспериментальная оценка применимости новой модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции для прогностического моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях; разработаны способы получения новых широкопористых монолитных композитных сорбентов путем *in situ* формирования наночастиц сульфида цинка и ферроцианида цинка-калия в криогеле ПЭИ и охарактеризованы их сорбционные свойства в статических и динамических условиях по отношению к ионам Hg(II) и к радионуклидам цезия-137, соответственно.

Структура диссертационной работы традиционная и включает литературный обзор (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), три главы, в которых приводятся и обсуждаются основные экспериментальные результаты, выводы и список использованных библиографических источников.

**Литературный обзор** представляет систематизированную информацию о получении и применимости монолитных материалов в процессах сорбции, о ключевой роли в данном направлении исследований криогелевых материалов, а также о современных прогностических возможностях кинетических и динамических характеристик сорбции. Значительная часть обзора посвящена методам получения криогелевых материалов разного состава, влиянию условий синтеза на структуру и свойства. Следует отметить, что обзор позволяет выявить влияние структурных особенностей сорбента на его свойства и возможность использования в практике динамической сорбции. Литературный обзор представлен 127 библиографическими источниками, срок публикации которых составляет последние 15 лет. Это дополнительно подтверждает актуальность работы и подчеркивает современный уровень ее планирования и выполнения. На основе заключения обзора сформулирована цель работы и определены задачи.

Во **второй главе** диссертации представлены характеристики состава и строения использованных в работе материалов – объектов исследования и реактивов, методы исследования с характеристиками использованного оборудования, подробно изложены

методики сорбционных экспериментов. В работе использовался широкий спектр современных физико-химических методов исследования: ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия высокого разрешения, атомно абсорбционная спектроскопия, элементный анализ, вискозиметрия, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометрия, титриметрия, гамма-бета-спектрометрия, что свидетельствует об актуальности, научной значимости и достоверности полученных экспериментальных результатов.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по разработке метода получения монолитных материалов на основе криогелевых структур сшитого ПЭИ в виде установления влияния строения сшивающего реагента и условий модифицирования ПЭИ на степень проницаемости и величину статической обменной емкости по ионам  $\text{Cu(II)}$ . Дополнительно в работе проведена оценка степени набухания и механических свойств криогелей. Интерпретация полученных данных проводится путем сопоставительного обсуждения предполагаемого строения конечных производных ПЭИ и их свойств. В результате установлено оптимальное соотношение сшивающий реагент : ПЭИ и наилучшие условия шивки в зависимости от строения реагента.

**Четвертая глава** посвящена исследованию сорбционных свойств полученных монолитных материалов. Экспериментальные результаты представлены данными сорбции в статических условиях и выходными кривыми сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ , красителя ализаринового красного и гуминовой кислоты. Значительным научным достижением работы является экспериментальная верификация разработанной ранее теоретической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции для прогностического моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях. В результате исследования на примере сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  на криогранулах и монолитных криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах показано, что рассчитанные функции распределения применимы для описания кинетических и емкостных характеристик сорбционных центров неоднородных сорбентов, а также для предсказания скоростной зависимости вида выходных кривых сорбции и положения точки проскока с использованием данных, полученных в статическом режиме сорбции. Кроме того, сформулированы конкретные рекомендации по возможности использования указанных сорбентов в практике сорбции исследованных ионов.

В **пятой главе** представлены исследования по разработке методов получения и синтезу композитных криогелей, содержащих сульфид цинка и ферроцианид цинка/калия, и характеристике их сорбционной активности по отношению к ионам  $\text{Hg(II)}$  и к радионуклидам цезия-137, соответственно. Следует особенно отметить экспериментальное доказательство возможности дальнейшего химического модифицирования монолитных сорбционных материалов на основе ПЭИ, что подчеркивает широкие возможности использования исследуемых материалов, а также разработку новых сорбентов экотоксикантов ртути(II) и цезия-137.

Интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных проведены на высоком научном уровне с использованием современных представлений о процессах адсорбции ионов металлов. Это позволяет сформулировать **научную новизну** работы, которая заключается в разработке методов получения новых сорбционных материалов на основе ПЭИ и в систематическом исследовании сорбции ионов переходных металлов, которое позволило экспериментально подтвердить теоретические представления о механизме сорбции, в установлении корреляции между структурой исследованных производных и сорбционной емкостью, а также природой сорбируемого иона. Безусловным достоинством работы является ее **практическая значимость**, которая заключается в разработке экспериментального подхода использования исследованных производных ПЭИ в практике сорбции ионов переходных металлов.

Диссертация оформлена грамотно, логично построена и изложена современным научным языком на 166 страницах, иллюстрирована большим числом схем и рисунков (41) и таблиц (19). Список литературы содержит 196 наименований, большинство из которых используются при обсуждении результатов. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки). Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 21 публикации, в том числе в 7 ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в базы WoS и Scopus.

По работе можно сделать несколько замечаний:

1. Для математической обработки изотерм сорбции в статических условиях диссертант использовал только модель Ленгмюра. Было бы неплохо проверить возможность применения и других известных моделей сорбции.

2. При чтении диссертации обнаружилось, что не везде указаны валентности сорбируемых ионов.

3. В некоторых подписях рисунков, на которых приводятся сорбционные данные, не указана температура эксперимента, что является важной характеристикой процесса сорбции.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы. Полученные в ней результаты могут найти применение и развитие в научных и учебных центрах, работающих в области разделения и концентрирования неорганических компонентов: в Московском, Воронежском, Саратовском государственном, Уральском федеральном университетах, в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (Москва), в Институте геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН (Екатеринбург). Результаты работы могут быть востребованы и внедрены в производственных лабораториях, санитарных лабораториях промышленных предприятий.

Таким образом, диссертационная работа Малаховой Ирины Александровны, направленная на разработку новых сорбционных материалов на основе структурированных производных полиэтиленimina и изучение их реакционной

способности с ионами металлов, по актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г № 842, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющее существенное значение для развития теории и практики методов физической и аналитической химии, основанных на использовании динамической сорбции, а ее автор – Малахова И. А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки).

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики УрФУ (протокол № 8 от 14 июня 2022 года). Присутствовало на заседании 11 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 11 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет.

Отзыв составлен заведующей кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, кандидатом химических наук Неудачиной Людмилой Константиновной.

Заведующая кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики УрФУ,  
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л. К.

Почтовый адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Телефон: (343)2617553.

Электронная почта: [Ludmila.Neudachina@urfu.ru](mailto:Ludmila.Neudachina@urfu.ru)

21.06.2022