

ОТЗЫВ

официального оппонента Милютина Виталия Витальевича на диссертационную работу Шлык Дарьи Хамитовны «Сорбция мышьяка(V) гибридными сорбентами на основе углеродных волокон и хитозана, модифицированных оксидами марганца и молибдена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Шлык Д.Х. посвящена весьма важной и актуальной теме – разработке новых более эффективных методов удаления мышьяка из природных и техногенных сточных вод. Присутствие мышьяка, как одного из наиболее токсичных элементов, в объектах окружающей среды наносит огромный ущерб здоровью человека. В настоящее время загрязнение мышьяком природных и сточных вод возрастает, в связи с чем возможность его попадания в питьевую воду становится серьезной проблемой.

Целью данной работы является разработка способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродных волокон, модифицированных хитозаном и оксидами металлов как перспективных сорбентов для удаления мышьяка из водных растворов.

В процессе выполнения работы автором были проведены исследования по синтезу композиционных сорбентов, обладающих высоким сродством к мышьяку, изучены физико-химические свойства и сорбционные характеристики полученных материалов, а также устойчивость сорбентов в условиях извлечения мышьяка.

Научная новизна диссертации состоит в следующем:

- разработаны методы получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном и оксидами марганца и молибдена;
- изучены особенности сорбционных свойств углеродного волокна (УВ), хитозан-углеродных материалов (ХУМ) по отношению к молибдену;
- определены сорбционные характеристики полученных композитов по отношению к As(V) в статических и динамических условиях;

– показано различие в сорбционных свойствах по отношению к As(V) модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, полученных в различных условиях.

Практическая значимость работы состоит в разработке методов получения сорбентов для извлечения мышьяка из растворов с его низкой концентрацией. Полученные композиционные сорбенты обеспечивают удаление мышьяка из техногенных сточных вод до уровня менее ПДК. Разработанные принципы получения сорбентов могут быть использованы при создании сорбционных материалов для удаления других токсичных примесей.

Диссертация изложена на 116 страницах, включает 12 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименований.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы (глава 1) обобщены данные о методах, используемых для удаления мышьяка, приведен обзор сорбционных материалов, применяемых для извлечения мышьяка. На основании литературных данных определены условия для получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, обоснован выбор условий сорбции для изучения свойств полученных сорбентов.

Глава 2 включает описание объектов исследования и способов их получения, методик проведения сорбционных экспериментов, способов оценки экспериментальных данных, информацию об использованных реактивах и физико-химических методах, с помощью которых исследовались полученные образцы. В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна, модифицированные марганцем и хитозан-углеродные материалы, модифицированные молибденом.

В третьей главе содержатся результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств композитных сорбентов на основе углеродных волокон, модифицированных хитозаном и оксидами марганца и молибдена.

В процессе выполнения исследований разработаны методы получения композиционных сорбционных материалов для удаления мышьяка. Они заключаются в модификации углеродного волокна оксидами переходных металлов и хитозаном с использованием химических и электрохимических методов. Получены композиционные сорбенты - оксид марганца/углеродное волокно методом осаждения оксида на поверхность углеродного волокна и в полимерной пленке хитозана. Модифицированные молибденом сорбенты получены методом адсорбции молибдена поверхностью углеродного волокна и хитозан-углеродного материала. Показано, что сорбционные характеристики композиционных сорбентов зависят от структуры и морфологии их поверхности, а также от степени окисления марганца. При исследовании сорбционной активности материалов по отношению к мышьяку(V) установлено, что наиболее эффективным по отношению к As(V) является сорбент с химически осаждённым в форме бернессита оксидом марганца. Полученный сорбент обеспечивает удаление 90% мышьяка из раствора с исходной концентрацией 50 мкг/л при времени контакта около 90 мин. Максимальная сорбционная емкость сорбента, рассчитанная из изотермы Ленгмюра, составляет 760 ± 35 мкг/г.

При изучении модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, углеродного волокна и их не модифицированных аналогов показано, что Мо-содержащие материалы являются более эффективными сорбентами для извлечения As(V) из растворов с его низким содержанием, по сравнению с исходными материалами. Установлено, что композиционные Мо-содержащие сорбенты имеют высокие сорбционные показатели по отношению к мышьяку, в том числе в присутствии сопутствующих примесей.

Показано, что сорбционная способность модифицированных молибденом материалов по отношению к мышьяку определяется формой, в которой хитозан осажден на поверхность углеродного волокна. Результаты, полученные методами энерго-дисперсионного и атомно-абсорбционного анализов показали, что комплексы молибдена способны задерживаться в плотной пленке хитозана. При

изучении сорбции мышьяка полученными сорбентами в динамических условиях установлено, что для сорбента оксид марганца/углеродное волокно концентрация мышьяка(V) более 10 мкг/дм³ достигается при пропускании 100 колоночных объемов (к.о). Мо-содержащие композиционные сорбенты показывают более высокую эффективность: от 300 до 750 к.о., в зависимости от используемой солевой формы сорбента. При этом, полная обменная емкость сорбента в сульфатной форме не достигается даже при пропускании 1800 к.о. раствора.

Изучена химическая устойчивость сорбентов в условиях извлечения мышьяка. Обнаружено, что при извлечении мышьяка из кислых сред происходит частичное растворение оксидов металлов. Показано, что наиболее устойчивой формой сорбента, при которой наблюдается минимальное вымывание Мо является та, в которой хитозан осажден на поверхность УВ в форме основания. При этом, мышьяк в форме молибдоарсенатного комплекса прочно удерживается на поверхности композитных сорбентов и не переходит в раствор.

В целом работа производит положительное впечатление, написана простым, доступным языком, содержит незначительное количество опечаток.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В тексте диссертации встречаются места, где не указывается степень окисления марганца в растворах и в полученных материалах. Марганец – поливалентный металл и для него указание степени окисления очень важно.
2. Стр. 73, рис. 3.7. Непонятна большая разница (почти в 2 раза) сорбционной емкости на сорбенте УВ-Mn хим. осажд. при сорбции As(V) из бидистиллированной и водопроводной воды? Какой основной мешающий компонент, присутствующий в водопроводной воде?
3. Стр. 74., рис.3.8. При сорбции мышьяка из кислых растворов (рН около 3) концентрация марганца в фильтратах превышает ПДК в 100 и более раз. Это означает невозможность непосредственного использования данных сорбентов для очистки питьевой воды. Как зависит степень вымывания марганца от рН раствора?
4. Какими примерами диссертант может подтвердить свое утверждение о том, что разработанные им принципы получения модифицированных сорбентов

могут быть перенесены на гибридные сорбционные материалы, предназначенные для удаления других микрокомпонентов?

Однако высказанные выше замечания носят непринципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. Актуальность работы, а также ее научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях.

Таким образом, представленная диссертационная работа отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. постановления № 335 от 21.04.2016, а ее автор **Шлык Дарья Хамитовна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук (специальность 02.00.14-радиохимия), старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru/>,

E-mail: ymilyutin@mail.ru, тел.: +7(495)335-9288

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«05» декабря 2019 г.

Подпись Милютина Виталия Вит

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к

И.Г. Варшавская