

УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора ГЕОХИ РАН,

р. РАН
ЭВ В.П.
2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена
Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН)

на диссертацию Шлык Дарьи Хамитовны

на тему «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»

Актуальность работы. Мышьяк, поступающий в окружающую среду в результате техногенных и природных процессов, оказывает вредное влияние на здоровье человека даже в следовых концентрациях. Для удаления мышьяка из загрязненных вод предлагаются и испытываются различные методы и процессы, среди которых сорбционные методы являются наиболее эффективными и экономичными. В качестве сорбентов испытаны разнообразные материалы: от ионообменных смол, неорганических сорбентов, активированных углей (АУ) различного происхождения, до природных биосорбентов и биополимеров. Среди них неорганические ионообменники на основе обладающих сродством к мышьяку оксидов металлов (синтетических и природных оксидов железа, марганца и др.),

позволяющие извлекать как As(V), так и As(III) с его предварительным окислением. Прогресс в решении проблемы удаления мышьяка связывают с использованием композиционных сорбентов, в которых оксиды металлов внесены в полимерные матрицы. Активированные углеродные волокна являются высокопористыми углеродными материалами с высокой удельной поверхностью. Это делает их идеальной матрицей для нанесения частиц оксидов металлов с целью увеличения сорбционной ёмкости материала и улучшения его кинетических характеристик. Использование природного биополимера хитозана для внесения высокодисперсных оксидов металлов также является эффективным приемом при получении сорбентов на основе углеродных материалов. Таким образом, разработка более активных сорбционных форм и поиск матриц для их иммобилизации с целью получения новых материалов для удаления мышьяка в области низких концентраций является актуальной.

Цель работы. Разработка способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродного волокна, в том числе в составе с природным полисахаридом хитозаном, модифицированных оксидами металлов (Mn и Mo), и установление физико-химических закономерностей сорбции мышьяка полученными материалами при его низких концентрациях в растворах.

Поставленные для достижения указанной цели задачи автор решает последовательно и правильно: им получен ряд селективных к As(V) композиционных сорбентов с оксидами металлов, иммобилизованными в пористую углеродную матрицу, в том числе в составе с хитозаном, исследованы физико-химические свойства полученных материалов, валентное состояние металла, изучены равновесные и кинетические характеристики.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Разработаны подходы к получению сорбентов для извлечения мышьяка из растворов с его низкой концентрацией. *Полученные композиционные*

сорбенты могут применяться для очистки промышленных вод и технологических растворов, так как обеспечивают удаление мышьяка до уровней меньших, чем ПДК. Принципы получения сорбентов, заключающиеся в модификации углеродного волокна хитозаном и оксидами металлов, могут быть использованы при разработке гибридных сорбционных материалов для удаления других микрокомпонентов, поскольку сорбенты на основе оксидов металлов являются, в основном, полифункциональными.

Научную новизну работы можно сформулировать следующим образом: Разработаны методы получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна и селективных к мышьяку материалов: оксидов марганца, хитозана и хитозана, модифицированного оксидами молибдена. Определены физико-химические закономерности сорбции As(V) полученными композитами при его извлечении из модельных растворов в статических и динамических условиях. Показано различие в сорбционных свойствах по отношению к As(V) модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, полученных разными методами и установлено определяющее значение формы, в которой хитозан осажден на поверхность углеродного волокна.

Личный вклад диссертанта. На всех стадиях выполнения работы автор внесла в нее определяющий вклад, включая анализ значительного объема научной информации, планирование и проведение экспериментальных исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка статей и материалов конференций.

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов определяется выбором надежных методик проведения экспериментальных исследований и совокупности физико-химических методов исследования.

Общая характеристика работы. Диссертация изложена на 116 страницах, включает 12 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименований. По

материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 18 докладов и тезисов в материалах конференций.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором обобщены данные по удалению мышьяка из природных вод, метод адсорбции показан как наиболее эффективный, приведен обзор сорбционных материалов, предлагаемых для извлечения мышьяка, в том числе, композиционных сорбентов. На основании анализа литературных данных сформулирована цель работы, заключающаяся в создании композиционных (гибридных) сорбентов на основе углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, имеющих повышенное сродство к мышьяку. Обоснован выбор методов и условий решения поставленной задачи.

Во второй главе представлено описание объектов и методов диссертационного исследования. Приведены характеристики объектов исследования: углеродных волокон и хитозан-углеродных материалов в исходных и модифицированных формах. Подробно описаны методики получения каждой из исследуемых в работе форм. Описаны использованные в диссертационной работе методики исследования их сорбционных свойств определения сорбционных характеристик из полученных экспериментальных данных.

Кратко представлено описание лабораторных методик и оборудования, используемых для химического анализа и исследования физико-химических характеристик полученных в работе образцов.

Глава 3 посвящена исследованиям сорбции As(V) полученными автором композиционными сорбентами. Для образцов общего состава углеродное волокно/оксид марганца результаты изложены в последовательности:

1) морфология и структурные особенности сорбентов, полученных по различным методикам (химически осажденные, катодно осажденные в растворе соли, катодно осажденные в присутствии хитозана). Методами сканирующей электронной микроскопии энерго-дисперсионной спектроскопии охарактеризованы образующиеся на поверхности углеродного волокна фазы, содержащие Mn в различных кристаллических или аморфных состояниях. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило получить данные о наиболее вероятных состояниях (степенях окисления) Mn в изучаемых образцах.

2) исследование сорбции мышьяка (V) композиционными сорбентами углеродное волокно/оксид марганца. Для каждого исследуемого образца проведены исследования по определению равновесных и кинетических характеристик сорбции As(V) из растворов. Показано, что на исходном углеродном волокне мышьяк практически не сорбируется. Кинетические характеристики образцов композиционных сорбентов получены в условиях ограниченного объема. Определены время установления равновесия и времена полупревращения. Также проведены эксперименты по определению, лимитирующей стадии. Равновесные характеристики исследуемых сорбентов представлены величинами максимальной емкости, а также изотермами сорбции. Из этих данных очевидно, что наиболее перспективным из этой группы образцов является сорбент УВ–Mn, полученный методом химического осаждения.

3) обсуждение связи структуры и химического состава осажденного слоя диоксида марганца на поверхности углеродного волокна с сорбционными свойствами и химической устойчивостью композитного материала.

Такую же структуру имеет раздел **главы 3**, в котором описаны результаты изучения сорбции As(V) на композитных сорбентах состава углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена (на основе исходного углеродного волокна или углеродных волокон, модифицированных хитозаном в разных формах). Для них приведены данные по изучению

кинетики и равновесия As(V) из бидистиллированной воды и модельных растворов. Установлено, что наиболее высокой сорбционной емкостью по мышьяку обладает хитозан-углеродный материал ХУМ (SO₄)-Mo, модифицированный сульфат-ионом.

Влияние условий проведения модификации хитозаном углеродных волокон на сорбционные свойства полученных композитов иллюстрируется на примере сорбентов, в которых хитозан осажден на поверхность УВ в различных формах. Для таких образцов получена серия динамических выходных кривых, из которых видно, что сорбционные свойства ХУМ(SO₄)-Mo, в которых хитозан осажден на поверхность УВ сульфат-ионом, заметно отличаются от свойств других хитозан-углеродных материалов, модифицированных молибденом. Сшивка полимера сульфат-ионом приводит к заметному увеличению емкости.

В целом по главе сделан вывод о том, что полученные и исследованные в диссертационной работе композиционные сорбенты, модифицированные марганцем и молибденом, несмотря на то, что они обеспечивают удаление мышьяка до уровня 0,5 ПДК (по нормам ВОЗ), не могут применяться для очистки питьевой воды из-за недостаточной химической устойчивости. Однако они могут быть предложены для очистки или предварительной обработки промышленных стоков и технологических растворов.

Замечания

По тексту диссертации имеются замечания:

1. В литературном обзоре нет ссылок на одного из наиболее известных современных специалистов в области извлечения мышьяка методами адсорбции и ионного обмена: Arup SenGupta из Лихайского университета США, внес существенный вклад в создание композитных сорбентов с оксидами металлов, написал большое количество статей, его сорбенты выпускаются в промышленном масштабе.

2. В литературном обзоре также указывается, что сорбенты для удаления мышьяка из природных вод должны обладать окислительными свойствами. Только в этом случае они могут эффективно очищать воду от мышьяка во всех его исходных формах. В работе не упоминается, обладают ли какие-либо из полученных композиционных сорбентов такими свойствами.
3. На рисунке 3.5 представлены кинетические кривые сорбции мышьяка хитозаном, полученные без прерывания процесса сорбции (кривая 1) и с прерыванием (кривая 2). Если оба опыта проводили в идентичных условиях, начальный участок кривой 2 должен совпадать с соответствующим участком кривой 1. Если опыты проводили в разных условиях, то можно ли делать вывод о кинетическом механизме процесса из их сопоставления? Кроме того, при использовании метода «прерывания» в кинетическом эксперименте, особенно в статике, выводы о лимитирующем механизме лучше делать в виде предположения, а не утверждения.
4. В методическом разделе 2 даны отрывочные и в некоторой степени эклектичные сведения о методах обработки данных равновесных и кинетических экспериментов. Например, они для описания диффузионных процессов недостаточны, в то же время там представлены формулы моделей псевдопервого и псевдовторого порядка, которые далее не применяются.
5. Нам представляется не вполне корректным делать какие-то выводы о физико-химических процессах и механизмах на основании сравнения результатов, полученных методом ААС и энергодисперсионного рентгеновского анализа (стр.79), в особенности, учитывая, что ошибки в ЭДА многократно больше, а нормировка данных при определении состава делается без учета неопределяемых элементов.

Указанные недостатки не являются принципиальными и не снижают общего положительного впечатления от диссертации и ее научной значимости, работа заслуживает высокой оценки. Диссертация написана хорошим языком, содержание автореферата и опубликованных работ полностью отражают значимые результаты работы.

По актуальности тематики, объему полученного экспериментального материала, его новизне, научной и практической значимости диссертация отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.) и **соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия а именно в пунктах:**

3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»
11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Заключение

Диссертация Шлык Дарьи Хамитовны, посвященная разработке способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродного волокна, в том числе в составе с природным полисахаридом хитозаном, модифицированных оксидами Mn и Mo, и исследованию физико-химических закономерностей сорбции мышьяка полученными материалами при его низких концентрациях в растворах, определению равновесных, кинетических и динамических характеристик полученных композитов при сорбции As(V), исследованию устойчивости сорбентов в водных растворах в процессах извлечения мышьяка является завершенным научным исследованием, в котором содержится решение важной научной задачи – получения композиционных сорбентов с высокой эффективностью удаления мышьяка в области его низких концентраций, имеющей существенное значение для решения экологических задач. Предложенные в диссертации принципы получения сорбентов, заключающиеся в модификации

углеродного волокна хитозаном и оксидами металлов, могут быть перенесены на гибридные сорбционные материалы, предназначенные для удаления других микрокомпонентов.

Диссертант Шлык Дарья Хамитовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв рассмотрен и обсужден на семинаре лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН 5 декабря 2019 года

Протокол № 10 от 5 декабря 2019 года присутствовало 11 чел., в том числе 3 докторов наук и 5 кандидатов наук.

Старший научный сотрудник

лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН

к.х.н.


А.Н. Крачак