

Отзыв официального оппонента Свиридова Алексея Владиславовича, доцента кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» на диссертационную работу Бобылева Артема Евгеньевича «Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов “катионит КУ-2×8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)”», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина». Работа изложена на 160 страницах машинописного текста и включает в себя 62 рисунка и 17 таблиц.

Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения и библиографического списка, включающего в себя 138 литературных источников, опубликованных в промежуток времени от 1956 до 2016 гг.

По теме диссертационной работы опубликовано 16 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 11 статей и тезисов докладов на Международных, Всероссийских и Региональных научных конференциях.

Основное содержание работы полностью изложено в автореферате.

Во введении излагается актуальность положенного в основу работы исследования, цели и задачи, степень разработанности темы диссертационного исследования. Кратко излагается практическая и теоретическая значимость, степень достоверности результатов работы, а также ее апробация.

Первая глава работы посвящена публикациям, в которых описываются современные и наиболее распространенные сорбционные технологии, в частности, технологии водоочистки, упоминаются некоторые их недостатки. Проводится анализ востребованности композиционных сорбентов для сорбционного концентрирования тяжелых металлов из водных растворов.

Во **второй главе** приводится описание использованных в работе методов исследований. Приводится методика синтеза исследуемых сорбентов,

методы, использованные для их аттестации, а также методы определения сорбционных характеристик полученных сорбентов, включая список использованных реактивов.

В третьей главе приводятся результаты исследования строения и характеристики полученных композиционных сорбентов. Большое внимание уделяется методике синтеза композиционных сорбентов, включающей в себя выбор матрицы сорбентов и выбор способа формирования фазы сульфидов металлов в ее объеме. На основании анализа литературы делается выбор катионита КУ-2×8 в качестве матрицы композиционных сорбентов. На основе расчетов граничных условий формирования фаз сульфида меди (II), цинка, свинца в матрице катионита КУ-2×8 проводится выбор метода иммобилизации сульфидной фазы в катионите КУ-2×8.

Методами РЭМ, рентгеновского анализа и термогравиметрического анализа изучена внутренняя структура полученных композиционных сорбентов, определена кристаллическая структура неорганической фазы, иммобилизованной в катионите. Потенциометрическим титрованием выявлено, что КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS являются бифункциональными полиамфолитами, обладающими выраженной сорбционной индивидуальностью по сравнению с КУ-2×8.

Четвертая глава посвящается исследованию сорбционных свойств полученных композиционных сорбентов. На примере сорбента КУ-2×8–PbS проведено математическое моделирование сорбции меди (II) из водных растворов. Произведен расчет удельной площади поверхности сорбента КУ-2×8–PbS составляющий $638 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Определены динамическая и полная динамическая сорбционная емкость композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS по меди (II), цинку, никелю, кадмию при сорбции из 0.005 М водных растворов нитратов в сравнении с аналогичными характеристиками для катионита КУ-2×8. Установлено, что максимальной сорбируемостью обладает медь(II), динамическая и полная динамическая сорбционная емкость по которой для КУ-2×8–PbS составили 2.15 и 3.47 ммоль·г⁻¹, что в 2.7 и 2.2 раза выше, чем для катионита КУ-2×8. Сорбция металлов сопровождается значительным изменением внутренней микроструктуры комбинационного сорбента. Установлено, что комбинационные сорбенты КУ-2×8–MeS (Me –

Cu(II), Zn, Pb) в отличие от базового катионита КУ-2×8 способны эффективно извлекать тяжелые цветные металлы из водных растворов сложного солевого состава, содержащих до 0.05 М хлоридов натрия, калия, кальция. На основании данных по сорбируемости халькофильных металлов комбинационными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me – Cu(II), Zn, Pb) предложены преобладающие механизмы их сорбции, представляющие собой процессы координационной сополимеризации и гетерогенного ионообменного замещения.

Актуальность темы диссертационной работы заключается в разработке способа получения композиционных сорбентов, позволяющего получить новые сорбционные материалы, способные найти применение для извлечения тяжелых цветных и благородных металлов. Таким образом, появляется возможность решения некоторых значимых технологических проблем в таких областях промышленности, как приборостроение, машиностроение, цветная металлургия, в химической промышленности.

Практическая ценность работы заключается в получении сорбентов КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS, обладающих высокой сорбционной емкостью и сродством по отношению к кадмию и меди (II) соответственно. Установлено, что сорбенты КУ-2×8–MeS обладают выраженной селективностью по отношению к исследуемым металлам. Так, емкость до проскока КУ-2×8–PbS по меди при сорбции из 0.1 растворов хлоридов калия и кальция превышает базовый катионит от 2.5 до 20 раз. Показана эффективность применения композиционного сорбента КУ-2×8–PbS для извлечения палладия(II) и серебра из растворов активации диэлектриков и серебрения. Емкость до проскока и полная динамическая емкость по серебру соответственно составили $2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ и $3.29 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Новизна исследования и полученных результатов

заключается в разработке способа получения новых композиционных сорбентов на основе матрицы сильнокислотного катионита КУ-2×8 и иммобилизированной в ней дисперсной фазы сульфидов меди, свинца и цинка постадийным методом. В ходе проделанной работы данные сорбенты были впервые синтезированы и аттестованы с применением современного сертифицированного оборудования.

Достоинства

К достоинствам можно отнести значительный объем экспериментальной работы. Работа написана грамотным научным языком. В работе использовано большое количество современных методов исследования, с помощью которых проводилось изучение полученных диссертантом сорбентов.

Недостатки

В тексте диссертации присутствуют некоторые грамматические ошибки и опечатки. Описанная в литературном обзоре научная новизна и практическая значимость частично совпадает.

Вопросы и замечания по работе.

1. Полученные в работе данные показывают, что сорбент КУ-2х8–ZnS является бифункциональным амфолитом и проявляет способность к сорбции анионов. Планируется ли исследовать адсорбцию соединений ванадия, молибдена, мышьяка присутствующих в водной фазе в анионной форме?
2. Как полученный в диссертационной работе сорбент соотносится с современными сорбентами, используемыми для извлечения палладия, по эффективности?
3. Установлено ли количество рабочих циклов сорбции-десорбции с целью определения эксплуатационных характеристик сорбентов?
4. При сорбции из щелочных растворов медь может присутствовать в виде гидрокоформ $\text{Cu}(\text{OH})^+$, а также частично в виде гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Учитывался ли этот факт при определении ДСЕ и ПДСЕ сорбентов?
5. При синтезе сорбента КУ-2х8–CuS наблюдается пиковые концентрации меди и серы на одинаковой глубине 90 мкм. В то же время, для сорбентов КУ-2х8–ZnS и КУ-2х8–PbS существует несколько пиков концентрации металла и серы, расходящихся по глубине. С чем это может быть связано?

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе А.Е. Бобылева получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Таким образом, диссертационная работа А.Е. Бобылева на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в

которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача** разработки условий синтеза композиционных сорбентов на основе универсального катионита КУ-2×8 и сформированной в его матрице дисперсной фазы сульфидов меди (II), цинка, свинца: КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb), исследован их фазовый и элементный состав, микроструктура и функциональные свойства.

Диссертация **полностью соответствует** требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Бобылев А.Е. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», кандидат технических наук

Почтовый адрес: 620100, Екатеринбург,
ул. Сибирский тракт, д.37, УЛК-5
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский
государственный лесотехнический
университет»,

телефон: 8(343)262-97-61

e-mail: asv1972@mail.ru

Свиридов Алексей Владиславович

15.09.2016 г.

Подпись
заверяю
Начальник
общего отдела

